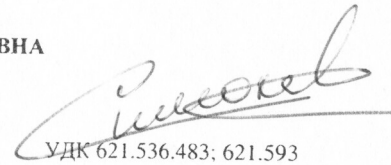


ОДЕССКАЯ ГОСУДАРСТВЕННАЯ АКАДЕМИЯ ХОЛОДА

На правах рукописи

СИМОНЕНКО ОЛЬГА ЮРЬЕВНА



УДК 621.536.483; 621.593

**ИССЛЕДОВАНИЕ КРИОГЕННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ ПОЛУЧЕНИЯ  
РЕДКИХ ГАЗОВ ИЗ ПОБОЧНЫХ ПРОДУКТОВ  
АММИАЧНОГО ПРОИЗВОДСТВА**

Специальность **05.05.14** – Холодильная, вакуумная и компрессорная техника,  
системы кондиционирования

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Одесса - 2008

Диссертация является рукописью.

Работа выполнена в Одесской государственной академии холода  
Министерства образования и науки Украины

Научный руководитель – доктор технических наук, профессор  
**Бондаренко Виталий Леонидович,**  
заведующий кафедрой криогенной техники  
Одесской государственной академии холода МОН Украины

Официальные оппоненты: доктор технических наук, профессор  
**Мазур Виктор Александрович,**  
заведующий кафедрой технической термодинамики  
Одесской государственной академии холода МОН Украины

кандидат технических наук, профессор  
**Шмалько Юрий Федорович,**  
заведующий кафедрой физики нетрадиционных  
энерготехнологий и экологии Харьковского национального  
университета им. В.Н.Каразина МОН Украины

Защита диссертации состоится « 26 » мая 2008 г. в 11 в ауд. 108 на заседании  
специализированного ученого совета Д.41.087.01 при Одесской государственной академии  
холода по адресу: ул. Дворянская, 1/3, г. Одесса, Украина, 65082.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ОГАХ.

Возвращен " 19 " 04 2008 г.

Экземпляр  
(привязать)

ОД УН ВІСНІТІВ

пня вивча(нажда)

Милованов В.И.

1  
ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

xv 710  
ІНСТИТУТ холода  
ОНАХТ  
Бібліотека

**Актуальность темы.** Редкие газы находят широкое применение в самых различных сферах промышленности и науки. Без них немислим прогресс криогеники, ракетно-космической техники, атомной отрасли, электроники и медицины. Неон, криптон и ксенон преимущественно добываются в виде побочных продуктов кислородных установок на металлургических предприятиях. Носителями гелия являются природные и попутные газы. Однако в большинстве месторождений Украины содержание гелия невелико. Поэтому потребность нашей промышленности в «солнечном газе» в значительной степени перекрывается экспортными поставками.

В качестве альтернативных источников инертных газов могут рассматриваться побочные продукты аммиачных производств. Химический комплекс Украины включает шесть крупных комбинатов, на которых в процессе синтеза  $\text{NH}_3$  образуются более  $8 \cdot 10^8 \text{ м}^3/\text{год}$  отдувочных газов. В этом потоке содержатся огромные объемы ценных продуктов, в том числе – десятки миллионов  $\text{м}^3$  аргона и миллионы  $\text{м}^3$  гелия. Развитие криогенных технологий переработки отдувочных смесей будет способствовать укреплению сырьевого потенциала Украины в сфере производства редких газов.

**Связь работы с научными программами.** Представленные в диссертации материалы использованы в научно исследовательских работах, выполненных в рамках приоритетных направлений развития науки и техники «Новейшие и ресурсосберегающие технологии в энергетике, промышленности и АПК», согласно Закону Украины о приоритетных направлениях развития науки и техники от 11.07.2001, №2623-III. В частности: 07/08 «Техніко-економічне обґрунтування технологічного процесу та комплексу установок для одержання інертних газів з віддувочних потоків аміачного виробництва», номер государственной регистрации 0107U011849 и № 03022, «Розробка принципових положень, вибір обладнання та створення схеми комплексу криогенної технології для утилізації і очищення продуктів з потоку віддувочних газів», номер государственной регистрации 0103U004902.

**Цель и задачи исследований.** Цель работы состоит в создании технологий получения редких газов, направленных на освоение новых сырьевых источников. При реализации поставленной цели решались частные задачи:

- систематизация данных о расходах и составе отдувочных потоков на аммиачных предприятиях Украины;
- разработка схемных решений и технологий комплексной переработки побочных газовых продуктов;
- энергетический анализ контуров криогенного обеспечения сепараторов;
- экспериментальное исследование процессов обогащения и очистки получаемых инертных газов.

ЦЕРЕОБЛІК

20 14

**Методы исследований:** Разработка расчетных моделей аппаратов, реализующих процессы периодической сорбции и фазовой сепарации; сопоставление энергетических затрат при различных технологиях разделения многокомпонентной смеси; экспериментальное исследование процесса очистки гелия в адсорберах с отношением  $L/D > 50$ ; использование высокочувствительных средств газового анализа для исследования поля концентраций в насадочной колонне при получении Кг и Хе.

**Научная новизна полученных результатов:**

- впервые разработаны методики оценки объемов ксенона, криптона, неона и гелия в отдувочных смесях;
- предложена новая последовательность процессов сепарации и средств криогенного обеспечения в диапазоне температур 15...170 К;
- обоснованы преимущества ступенчатой очистки водородной фракции в дефлегматоре и вымораживателе при температурах 64 и 40 К, соответственно;
- разработана технология получения гелия высокой чистоты (99,999%) в жидком и газообразном виде;
- доказана экономическая эффективность комплексной переработки многокомпонентных потоков.

**Обоснованность и достоверность** полученных результатов подтверждается:

- совпадением потенциальных объемов инертных газов, рассчитанных по двум независимым методикам;
- удовлетворительным согласованием полученных результатов с данными других авторов, в частности упомянутых на стр. 6 данного реферата;
- экспериментальным доказательством возможности получения из отдувочных смесей чистых инертных газов.

**Научное значение имеют** следующие результаты:

- разработка последовательности разделения многокомпонентного потока, содержащего ценные продукты в количестве 0,00005...0,4%, при которой достигаются коэффициенты извлечения веществ  $K=0,9...0,98$ ;
- выявление общих физических принципов очистки  $H_2$ -He фракции от азота и сырого гелия от водорода на температурных уровнях 64 К и 14 К, соответственно;
- обоснование глубины предварительной очистки сырого гелия методом вымораживания;
- разработка технологии обогащения криптоно-ксеноновой фракции на основе  $CH_4$ , сопровождаемая замещением метана азотом в адсорберах;
- подбор рабочих веществ, используемых в качестве промежуточного хладагента в конденсаторе криптоновой колонны в диапазоне температур 80...200К;
- получение полей концентраций по высоте насадочной колонны в различных эксплуатационных режимах.

**Практическая ценность полученных результатов.**

Определен потенциал аммиачных производств по выпуску инертных газов. Проведено сопоставление продуктивности по инертным химическим и металлургическим предприятий Украины.

Созданы схемные решения, позволяющие на существующих аргоновых производствах получать гелий и водород высокой чистоты, а также концентраты неона, криптона и ксенона.

Разработаны конструкции аппаратов, предназначенных для очистки отдельных фракций и концентрирования продуктов.

Предложена методика оценки динамической поглощающей способности сорбентов, которая базируется на анализе состава смеси на выходе из адсорбера.

Рекомендованы предпочтительные эксплуатационные режимы получения концентрата Кг в насадочных колоннах при  $T=120...170$  К.

Сформированы рекомендации по выбору циклов и аппаратов криогенного обеспечения процессов сепарации.

Результаты работы представляют практический интерес для производителей технических и инертных газов. Они позволяют расширить число сырьевых источников. Реализация работы будет способствовать укреплению экспортного потенциала Украины, обеспечивающей от 30 до 60% мирового объема производства редких газов.

**Личный вклад автора** подтверждается подготовленными в соавторстве научными трудами, которые отражают результаты диссертационной работы. Непосредственно соискателем в частности:

[1] – изучены технологии разделения неона и гелия методом фронтальной адсорбции при 78К в протяженных каналах ( $L/D > 50$ ), выполнены расчеты поглощающей емкости сорбентов в условиях «вытеснительной» адсорбции и получены коэффициенты модифицированного уравнения Ленгмюра;

[2] – обоснованы экономичные способы хранения и перевозок инертных газов; проведено сопоставление полезной нагрузки и массы тары;

[3] – рассмотрены общие принципы разделения побочных потоков аммиачного производства, выполнены расчеты потенциального количества редких газов в отдувочных смесях;

[4] – предложена технология ступенчатой очистки и разделения водородной фракции и получения гелиевого концентрата, проведен информационный поиск научных источников и схемных решений, выполнены расчеты энергетических затрат на обеспечение адсорбции и вымораживания азота из смеси.

Постановка задачи, выбор методов исследований и обобщение полученных результатов проводились совместно с научным руководителем доктором технических наук, профессором В.Л. Бондаренко. Комплекс экспериментов по изучению адсорбционных

процессов и ректификации в насадочных колоннах выполнен с использованием лабораторно-аналитической базы ООО «Айсблик», г. Одесса.

**Абстракция результатов диссертации.** Основные положения, результаты и выводы диссертации представлялись на: 4-й Международной научно-технической конференции «Современные проблемы холодильной техники и технологии» в 2005г. (Одесса), [5]; XI-й Российской конференции по теплофизическим свойствам веществ в 2005г. (Санкт-Петербург), [6]; 9-й международной конференции «Cryogenics 2006» (Прага), [7]; 22-м международном конгрессе по холоду, 2007г. (Пекин), [8].

**Публикации.** По материалам диссертационной работы опубликовано 8 научных трудов. Из них 4 – в специализированных изданиях, утвержденных перечнем ВАК и 4 – в материалах научно-технических конференций.

**Структура и объем работы.** Диссертация состоит из введения, четырех глав, списка использованной литературы из 116 наименований и содержит 179 страниц основного текста, в том числе 39 таблиц и 91 рисунок.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность и практическая значимость темы диссертации.

**Первый раздел** посвящен анализу рынка технических и инертных газов, содержащихся в отдувочных потоках. Показана роль водорода в энергетике будущего и рассмотрены перспективные сферы применения редких газов. Отмечено, что в ближайшие десятилетия человечество столкнется с проблемой истощения природных запасов планеты. Развитые страны вынуждены будут направлять все большую долю своего финансового, научного и производственного потенциала на обеспечение сырья и энергией.

Например, пик потребления гелия – незаменимого и невозполнимого газового продукта ожидается во второй половине XXI века. К тому времени на Земле останутся истощенные месторождения природного газа с содержанием гелия менее 0,005%. Поэтому, для наших потомков основным носителем He (и других редких газов) останется атмосфера. Из этого источника уже сегодня ведется добыча неона, аргона, криптона и ксенона. Однако из-за ничтожной концентрации редких газов в воздухе они извлекаются только в виде побочных продуктов кислородного производства преимущественно на металлургических предприятиях. Темпы роста этой отрасли существенно отстают от динамики потребления инертных газов.

Помимо традиционных областей применения (светотехника, криогеника и сварка), редкие газы широко используются в наукоемких технологиях. Среди них: производство плазменных телевизионных экранов, лазерная техника, медицина, строительство и космонавтика. В ряде стран планируются полеты к дальним планетам с применением ионных ксеноновых двигателей. Стремительно растет спрос на газонаполненные стеклопакеты в строительстве. Из-за дефицита инертных газов назрела необходимость перехода к альтернативным технологиям их производства. Несмотря на развитый

металлургический комплекс, эта проблема присуща и нашей стране, традиционно являющейся ведущим поставщиком неона, криптона и ксенона на мировом рынке.

Расширению сырьевого сектора может способствовать преодоление «кислородно-металлургической монополии» в производстве редких газов. Один из резервов наращивания выпуска данных веществ – утилизация побочных продуктов химических предприятий. При выпуске аммиака водород получают в процессе конверсии природного газа. На обеспечение данной реакции расходуются огромные объемы атмосферного воздуха, который «вносит» в установку значительные количества инертных примесей. Они не участвуют в реакции, накапливаются в контуре синтеза и вынужденно сбрасываются в атмосферу в виде отдувочного потока (рис. 1). Эта смесь, помимо редких газов, содержит ценные сопутствующие продукты – водород и метан. Поэтому комплексная технология переработки побочных потоков экономически привлекательна и актуальна.

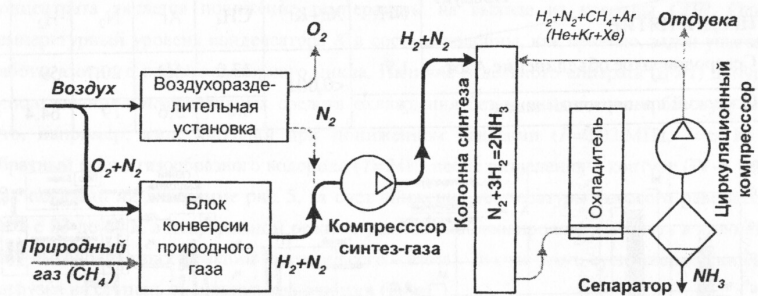


Рис.1. Упрощенная схема установки синтеза аммиака

Газовый анализ проб, отобранных из отдувочных потоков (табл. 1), позволяет оценить суммарный потенциал шести украинских производителей аммиака (рис. 2). К сожалению, на указанных предприятиях переработка побочных газовых продуктов проводится частично. Используемые процессы ориентированы преимущественно на утилизацию водородно-азотной смеси и поддержание экологических нормативов воздушного бассейна. В некоторых случаях получают только один из инертных газов – аргон.

Комплексное разделение многокомпонентной смеси (см. табл. 1) базируется на совокупности криогенных процессов. Отдельные элементы такой технологической цепочки в разной степени представлены в известной литературе. Большинство научных работ посвящено проблеме получения аргона, гелия и водорода. Информация, относящаяся к выделению неона и тяжелых инертных газов, весьма ограничена. Системный анализ существующих схемных решений затруднен из-за влияния сопутствующих технологий. Несмотря на названную сложность, из имеющейся информации удалось выделить ряд общих признаков. Оказалось, что при кажущейся многовариантностью разделения газового потока, прослеживается вполне определенная последовательность процессов (рис.3).

Частной задачей информационного поиска явилось накопление и систематизация данных в области фазовых равновесий смесей, образующихся на каждой ступени сепарации. В своих исследованиях автор, в первую очередь, опирался на работы Акулова Л.А. «Установки для разделения газовых смесей». // Л.: Машиностроение.– 1983.– 215 с. Ключевой работой в данной области является также статья: «Фазовое равновесие продувочных газов цикла синтеза аммиака» / М.Р. Дьячков, С.Э. Фрейфельд, С.Е. Калинина, И.И. Гельперин / В кн. Химия и технология азотных удобрений. Тр.ГИАП. Вып. XXV. – 1974. – С. 20–26. Представленные в этой публикации данные о фазовом равновесии пятикомпонентной смеси позволили прогнозировать составы потоков на отдельных этапах разделения.

Таблица 1

Объемное содержание компонентов в отдувочных потоках, %

ПРЕДПРИЯТИЕ	Продукт	NH <sub>3</sub>	He+Kr	CH <sub>4</sub>	Ar	N <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	Ne
Северодонецкое объединение Азот	1,7	<0,001	13,0	5,3	20,7	59	0,3	
Одесский припортовый завод	2		8,6	5,6	19	64,4	0,4	

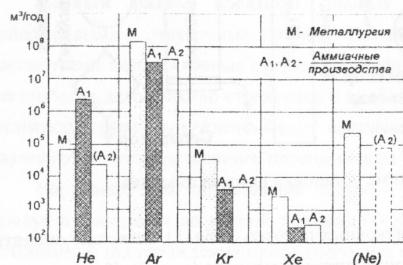


Рис. 2. Потенциальная продуктивность металлургических и химических предприятий Украины по газовым продуктам

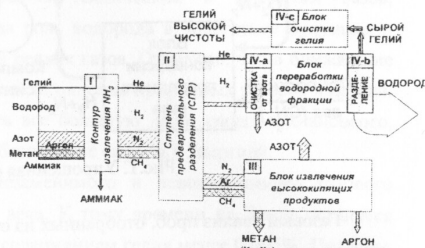


Рис. 3. Предпочтительная последовательность комплексной переработки отдувочного потока

Второй раздел диссертации посвящен анализу процессов переработки одной из глобальных фракций – водородно-гелиевого концентрата. Расход данного потока составляет 2/3 от объема исходного продукта. Помимо гелия, в нем также содержатся следы неона. Доля инертных в потоке H<sub>2</sub> в значительной степени определяется способом предварительной сепарации смеси на водородную и азотно-метановую фракции (контур II, рис. 3). С учетом этого, на первом этапе исследований рассмотрен набор предполагаемых приемов разделения. Они включали процессы фазовой конденсации, дефлегмации,

ректификации, вымораживания и адсорбции. Изучение особенностей каждого из методов выявило предпочтительные направления их использования в формируемой технологической цепочке получения легких инертных газов.

Показано, что схемы, ориентированные на выпуск аргона, во многих случаях непригодны для эффективного выделения Ne и He. Для обеспечения высокой степени извлечения данных веществ ступень предварительного разделения (СПР) должна базироваться на ректификационной колонне (рис. 4). Использование в качестве СПР фазовых сепараторов или дефлегматоров приводит к переходу легких инертных газов и значительной части H<sub>2</sub> в жидкую азотно-метановую фракцию.

Другая, не менее важная функция колонны СПР, частичное снижение концентрации высококипящих примесей (N<sub>2</sub>) в ее отдувке, состоящей преимущественно из водорода. Как следует из рис. 4 и 5, эффективным средством обогащения водородно-гелиевого концентрата является понижение температуры на выходе из колонны СПР. Однако, температурный уровень конденсатора К в составе колонны, как правило, задан условиями работы азотного рефрижераторного цикла. Наличие отдельного аппарата (ДФ1) допускает использование альтернативных средств охлаждения без вмешательства в базовую схему. Это, например, азот, кипящий при пониженном давлении (P=0,02 МПа, T=66 К) или обратный поток газообразного водорода (T=24К) после разделения в контуре (IV-b, рис.3). Как показано на диаграмме рис. 5, за счет снижения температуры фазового равновесия в ДФ1 с 83 до 64 К в непрерывном режиме удается сконденсировать и вернуть в колонну до 70% высококипящих фракций (прежде всего – азота). За счет этого существенно снижается нагрузка на ступень окончательной очистки (IV-a).

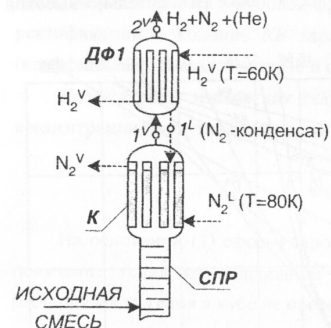


Рис. 4. Фрагмент колонны СПР. К – конденсатор колонны; ДФ1 – дополнительный дефлегматор

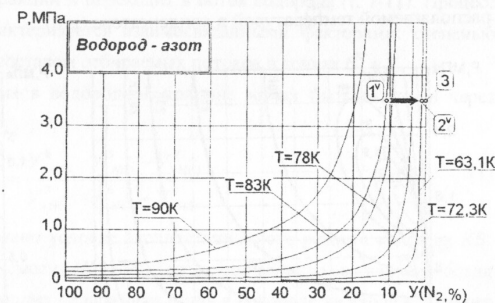


Рис.5. Изотермы фазового равновесия системы H<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> в области пара. → «вектор» обогащения H<sub>2</sub> в дополнительном дефлегматоре

Проведен сравнительный анализ способов подготовки водородного потока к разделению. Рассмотрены адсорбционные процессы при T=69...83 К и вымораживание

примесей при  $T=40$  К. Выявлены очевидные преимущества второго варианта, при котором одинаковый результат достигается при меньших (на 45%) затратах энергии на криогенное обеспечение. Эти эксплуатационные достоинства обусловлены относительно узким интервалом рабочих температур вымораживателя. В отличие от адсорберов, для эвакуации примесей в этом аппарате достаточно повысить температуру от 40 до  $\approx 65$  К. Предложены конструкции пластинчато-ребристого вымораживателя и дополнительного дефлегматора. Рекомендован вариант их компоновки, при котором достигается «безмашинная» утилизация  $N_2$ : азотный конденсат при отогреве намороженного слоя выводится под действием сил гравитации в дефлегматор ДФ1 и, далее, в колонну СПР. За счет эксергии переохлажденной жидкости может быть уменьшена холодопроизводительность азотного рефрижератора и снижены энергозатраты в контуре СПР.

Создание контура разделения  $H_2$ -He частично базировалось на тех же физических принципах и технологических приемах, которые присущи рассмотренному ранее процессу очистки водородной фракции от  $N_2$  (контур IV-а, рис. 3). Несмотря на разные условия, у этих задач есть общее решение – понижение температуры фазового равновесия за пределами ректификационных колонн. Для смеси He- $H_2$ - $N_2$  этот уровень близок к температуре тройной точки азота (64 К), а для (He- $H_2$ ) – к температуре замерзания водорода (14 К). Необходимость обогащения потока сырого гелия в дополнительном дефлегматоре контура IV-b обусловлена тем, что содержание  $H_2$  в гелии на выходе из высокорасходной водородной колонны будет не ниже 50%. Этот факт иллюстрируется изотермами фазового равновесия на рисунке 6-а. Неудовлетворительный состав отдувки колонны (т. 6<sup>V</sup>, рис. 6 и 7) диктуется рядом технологических ограничений, в частности, стремлением получить в кубе КВ (т. 7) чистый водород, а также относительно высокой располагаемой температурой в конденсаторе (т. 8).

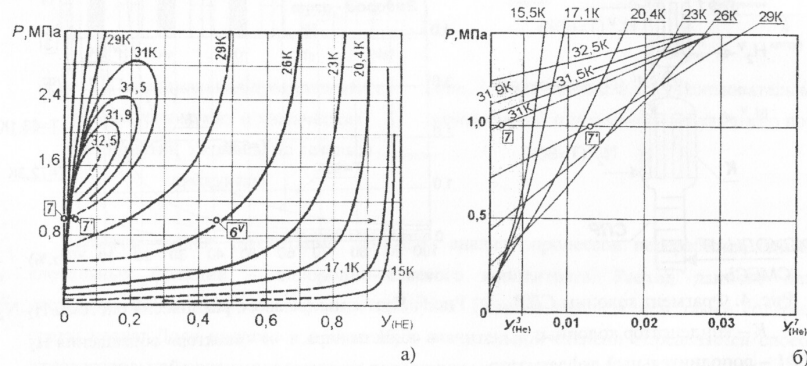


Рис. 6. Изотермы равновесия смеси  $H_2$ -He. Точки «6<sup>V</sup>» и «7» отражают составы потоков на выходе из колонны КВ (рис. 7). Стрелкой обозначено направление процесса дальнейшего обогащения гелия в контуре IV-с

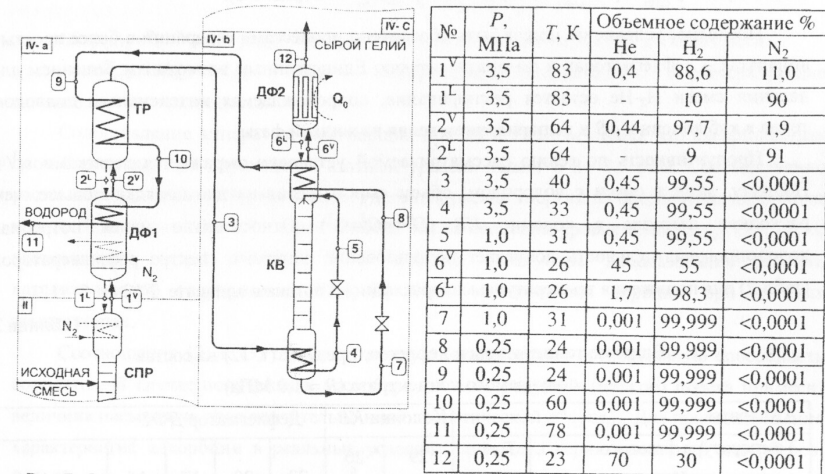


Рис. 7. Схема извлечения  $H_2$ -He концентрата и параметры потоков в характерных точках.

СПР – ступень предварительного разделения; ДФ1 – дефлегматор азота;

ТР – теплообменники-вымораживатели (показана одна из двух секций); КВ – водородная колонна; ДФ2 – дефлегматор водорода. (Обозначения контуров – соответственно рис. 3)

Помимо основной доли гелия, выводимой из КВ в виде газовой отдувки (т. 6<sup>V</sup>, рис. 7), часть He растворяется в кубовой фракции и переходит в поток водорода (т. 7-11). Процесс ректификации в колонне КВ характеризуется взаимосвязанными факторами: степенью (коэффициентом) извлечения He и составом отбираемых потоков в точках 6<sup>V</sup> и 7.

Коэффициент извлечения гелия в водородной колонне может быть выражен через концентрации продуктов в виде

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

На основании (1) сформулировано условие эксплуатационного режима колонны КВ: получение гелия из водородной смеси ( $K_{(He)} > 0$ ) возможно только в случае, когда растворимость гелия в кубе не превышает содержания гелия в водороде на входе в колонну  $Y_{(He)}^7 < Y_{(He)}^3$ . Например, для  $Y_{(He)}^3 = 0.4\%$ , поле допустимых кубовых концентраций показано на диаграмме фазового равновесия в виде заштрихованной области на рисунке 6-б. Анализ соотношения (1) показывает также, что:

- состав гелиевого концентрата в точке «6<sup>V</sup>» практически не сказывается на величине  $K_{(He)}$ ,

поскольку  $Y_{(He)}^6 \gg Y_{(He)}^7$  и, следовательно,  $\frac{Y_{(He)}^6}{Y_{(He)}^6 - Y_{(He)}^7} \rightarrow 1$ .

- предельные значения  $K_{(He)} \rightarrow 1$  и максимальная чистота получаемого в точке «7» водорода  $y_{(H_2)}^7 = 1 - y_{(He)}^7$  достигаются при  $y_{(He)}^7 \rightarrow 0$  (рис. 6-б).

Последнее условие не может быть обеспечено процессами сепарации в более простых аппаратах – дефлегматорах и фазоразделителях. Единственным возможным решением для деления смеси  $H_2$ -He остается ректификация, сопровождаемая интенсивным подводом тепла в куб колонны *KB* и выпариванием гелия из жидкой фазы.

Продуктивность по гелию рассматриваемой установки выражается десятками  $m^3/ч$ . Поэтому, даже в смеси с водородом, объем сырого гелия на два порядка меньше, чем расходная нагрузка в колонне *KB* ( $G^6 \ll G^3 = G^7$ ). Относительно малая потребная холодопроизводительность допускает использование широкого спектра рефрижераторов (табл.2) для понижения температуры малорасходного потока в аппарате *ДФ2* (т. 6→12).

Таблица 2

Влияние температуры в дефлегматоре *ДФ2* (т. 12) на состав получаемого концентрата ( $P = 1,0$  МПа)

Аппараты		Колонна <i>KB</i>		Дефлегматор <i>ДФ2</i>				14К
Температура фазового равновесия, К	$T_6, T_{12}$	29	26	23	20	17	15	
Объемное содержание гелия, %	$y_{(He)}^6, y_{(He)}^{12}$	19	45	70	85	94	98	
Удельный расход энергии в цикле, кВт/кВт	Водород	$\frac{N}{Q_0}$	95		-			водорода
	Гелий	$\frac{N}{Q_0}$	-	68	80	93	103	

Таким образом, с учетом применяемых для охлаждения систем, можно условно назначить три интервала качества сырого гелия: I – при криостатировании конденсатора *KB* «собственным» товарным  $H_2$   $y_{(He)}^6 < 45\%$ ; II – в случае криогенного обеспечения внешним водородным контуром  $45\% < y_{(He)}^{12} < 70\%$ ; III – при переходе к гелиевым рефрижераторам  $70\% < y_{(He)}^{12} < 98\%$ .

Невозможность получения чистого гелия путем непрерывного конденсационного процесса продиктовала необходимость использования альтернативных приемов очистки, прежде всего, сорбции при  $T=28...78$  К. Для расчета параметров «вытеснительной» адсорбции  $H_2$  в водородно-гелиевой смеси использованы модифицированные уравнения Ленгмюра

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

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

где  $p_{(H_2)} = P_{\Sigma} \times y_{(H_2)}$  и  $p_{(He)} = P_{\Sigma} \times y_{(He)}$  – парциальные давления компонентов смеси;

$a_{H_2}^m, K_{H_2}, a_{He}^m$  и  $K_{He}$  – эмпирические коэффициенты, характеризующие поглощение чистых веществ.

Сопоставление аппаратов, работающих при 28 и 78 К, показало, что адсорбционная способность  $a_{H_2}$  при переходе на азотный уровень падает в 2...2,5 раза. Соответственно растет объем аппарата. Наряду с этим, удельный расход энергии на обеспечение адсорбции при  $T=78$  К оказывается в 7...8 раз меньше, чем на неоновом уровне температур. Еще более экономичным видом очистки гелия является совокупное использование реакции каталитического гидрирования ( $2H_2 + O_2 = 2H_2O$ ) и процессов сорбции при азотных температурах.

Соотношения (2) и (3) отражают полную (статическую) поглощающую способность сорбентов. В случае получения в адсорбере чистых продуктов (низкого порога примеси) величина насыщения слоя значительно ниже теоретической  $a_{H_2}^L < a_{H_2}$ . Для прогнозирования характеристик адсорбции в реальных условиях проведена серия испытаний адсорберов. Разработана методика определения  $a^L$  на основании анализа состава смеси на выходе из адсорбера после проскока примеси. Обобщение результатов испытаний позволило сформулировать эксплуатационные условия, при которых обеспечивается непрерывная очистка смеси в многоаппаратных блоках. Предложен вариант конструктивного исполнения адсорбера с увеличенным отношением длины слоя к диаметру  $L/D > 50$ . Такой прием позволил уменьшить относительную протяженность «работающего» слоя и приблизить величину  $a_{H_2}^L \rightarrow a_{H_2}$ .

Накопленная информация в области сорбции многокомпонентных смесей использована при разработке технологии получения неона. Из-за малой доли Ne в водородной фракции ( $y_{Ne} < 0,015\%$ ) он не задерживается в вымораживателе *TP* (рис. 7). Фазовое превращение неона не наступает, так как при  $P_3=3,5$  МПа его парциальное давление всего  $P_{(Ne)} = P_3 \cdot y_{(Ne)} < 525$  Па. Это на несколько порядков ниже, чем давление насыщенных паров  $P_{(Ne)}^S = 1,04$  МПа при температуре  $T_3 = 40$  К. Анализ возможного набора процессов показал, что попытка совмещения в одном аппарате очистки от азота и улавливания неона при  $T=78$  К также не приводит к положительному результату. Единственным относительно рентабельным приемом утилизации неона является адсорбция при  $T_3 \leq 40$  К, которой предшествует очистка от азота в вымораживателе *TP* (рис. 7).

В третьей главе приведены результаты исследований, направленных на извлечение «тяжелых» инертных газов. Предполагалось, что из исходной смеси они переходят в жидкую фазу ступени *СПП* и в дальнейшем концентрируются в кубе метановой колонны *KM* (рис. 8) в то время, как основной поток метана выводится из колонны в виде пара по ветке «V». Естественным вариантом получения криптоновой смеси представляется отбор

жидкой фазы в точке «L». Однако анализ состава кубовой фракции показал, что концентрация Кг и Хе в метане ничтожно мала (табл. 3). Система  $\text{CH}_4\text{-Кг}$  при типичных условиях в колонне ( $T_{\text{KM}} \approx 150 \text{ K}$ ) характеризуется весьма низким коэффициентом летучести  $\alpha < 1,6$ . Попытка простого отбора жидкой фазы, с целью получения Кг и Хе, не приводит к желаемому результату, так как для достижения степени извлечения  $K_{(\text{Кг})} \geq 70\%$  потребуется выводить в виде жидкости более 60% кубовой фракции по линии «L» (рис. 9).

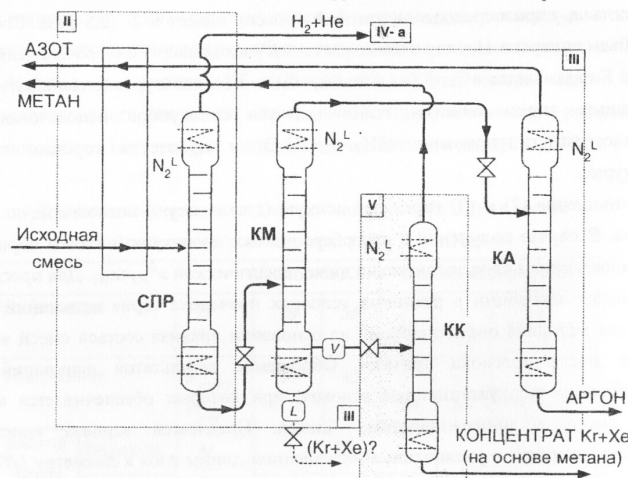


Рис. 8. Упрощенная схема блока получения «тяжелых» инертных газов.

СПР - колонна ступени предварительного разделения; КМ, КА - метановая и аргонная колонны; КК - колонна обогащения криптонового концентрата.

(Обозначения контуров II - IV соответственно рисункам 3 и 7)

Сопоставление равновесных составов смесей  $\text{Кг-CH}_4$  и  $\text{Кг-O}_2$  (рис. 9-в) показывает, что летучесть второй пары веществ почти в 20 раз выше. По этой причине метод фракционного испарения, практикуемый для обогащения  $\text{Кг-O}_2$  на воздуходелительных установках, также не обеспечивает концентрирование в системе  $\text{Кг-CH}_4$ . Таким образом, для первичного обогащения криптона необходимо использовать отдельную ступень «V» на базе более эффективных процессов сепарации. В качестве таких вариантов исследованы ректификация и адсорбция. Проведен расчет процесса в колонне первичного концентрирования до  $Y_{(\text{Кг})} = 1...5\%$  и определены конструктивные и эксплуатационные характеристики аппарата для одного из конкретных расходных режимов. Рассмотрены несколько способов охлаждения колонны и рассчитан уровень энергозатрат на криогенное обеспечение. Показано, что более экономичным является дроссельный метановый цикл высокого давления.

Таблица 3

Процентное содержание высококипящих компонентов в исходной смеси и кубовом продукте метановой колонны («Северодонецкое объединение Азот»)

Поток	Компонент	Метан	Криптон	Ксенон	Тяжелые углеводороды
Исходная отдувочная смесь		9...13	0,0007	0,00005	0,07
Метановая фракция (точка «L», рис. 8)		95	0,005	0,0004	0,52

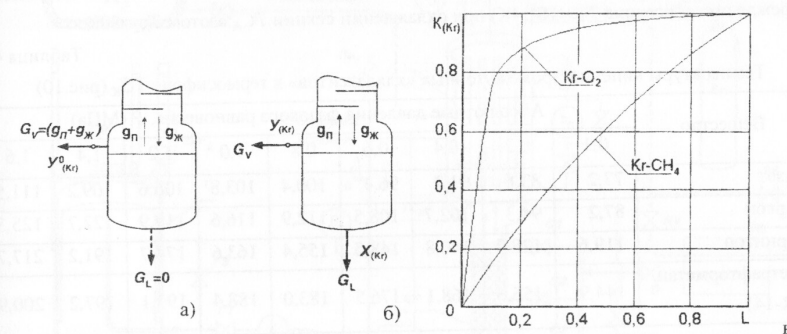


Рис. 9. Влияние относительной доли отбираемой в жидком виде фракции

$$\left( L = \frac{G_L}{G_L + G_V} \right) \text{ на степень извлечения криптона } \left( K_{(\text{Кг})} = \frac{G_L \cdot X_{(\text{Кг})}}{(G_L + G_V) \cdot Y_{(\text{Кг})}^0} \right)$$

а) - штатная работа колонны КМ без отбора жидкости ( $L=0$ ;  $V=1$ ); б) - отбор метано-

криптоновой фракции из куба КМ в виде жидкости и пара ( $L>0$ ;  $V=1-L$ );

в) -  $K_{(\text{Кг})} = f(L)$ . Обозначения «КМ», «L» и «V» соответствуют рис. 8

Наряду с ректификацией проведен анализ адсорбционных методов получения криптона и ксенона. Рассмотрены циклы работы одно- и двухступенчатых аппаратов для непрерывного накопления Кг и Хе. Показано, что адсорбционная техника способна выступать, как в роли участка первичного концентрирования (взамен колонны в блоке V), так и работать в совокупности с данной колонной. Во втором случае сорбция позволяет снизить содержание метана в смеси с 95 до 3...5%. Этот эффект достигается за счет замещения  $\text{CH}_4$  азотом. Такой прием позволяет упростить дальнейшую переработку криптонового концентрата.

С целью подтверждения возможности вторичного обогащения и получения в чистом виде криптона и ксенона проведены испытания маломасштабной насадочной колонны (рис. 10). Для обеспечения исследований в широком интервале температур дефлегматор колонны состоял из трех изолированных полостей, разделенных между собой развитыми

теплообменными поверхностями  $TC_A$  и  $TC_K$ . Поверхность  $TC_K$  служит для отвода тепла конденсации от потока пара в полости колонны. В трубках дефлегматора  $TC_K$  кипит промежуточный хладагент. Этот пар за счет эффекта термосифона переносит тепло в верхний аппарат ( $TC_A$ ). Наружная поверхность трубок  $TC_A$  омывается кипящим азотом. Пар промежуточного хладагента в термосифоне конденсируется и под действием гравитации снова возвращается в аппарат  $TC_K$ . В зависимости от решаемой задачи полость термосифона заправляется одним из продуктов (табл. 4). Давление промежуточного хладагента, измеряемое манометром  $P_{II}$ , однозначно свидетельствует о температуре верхней части колонны. За счет этого удалось избежать замерзания компонентов смеси (прежде всего, ксенона  $T_{TP}=161,4K$ ) при охлаждении секции  $TC_A$  азотом  $T_{N_2}\approx 80K$ .

Таблица 4

Температуры кипения промежуточных «хладагентов» в термосифоне  $TC_K$  (рис.10)

Вещество	Абсолютные давления фазового равновесия, $P$ (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
Тetraфторметан, (R-14)	144,9	155,6	168,1	176,5	183,0	188,4	193,1	197,2	200,9

В результате экспериментов изучено распределение состава продуктов по высоте колонны при концентрировании и в режиме получения смеси Кг-Хе. Предложена предпочтительная последовательность получения криптонового концентрата:

- в режиме непрерывной ректификации освобождение смеси от основной доли низкокипящих примесей ( $N_2$  и  $CH_4$ ) и накопление в виде кубовой жидкости до 90...99% (Кг+Хе);
- ректификация продукта первой перегонки без подачи исходной смеси с получением концентрата с содержанием криптона и ксенона более 99,9% (таблица 5).

Таблица 5

Концентрации исходного продукта и фракций, получаемых в колонне

Режим работы колонны	Концентрирование Кг и Хе			Очистка	
	Кг+Хе	$CH_4$	$N_2$	Кг+Хе	$CH_4$
Поток					
Параметр					
Концентрация на входе в колонну, %	1...5	2...20	97...85	90...99	10...1
Кубовый продукт, %	90...99	10...1	-	99,9	0,1
Газовая фракция (отдувка), %	0,01...0,1	2...25	98...75	34	66
Расход на входе, $m^3/ч$	10...14			1...2	
Коэффициент извлечения	0,99			0,99	

Таким образом, можно сделать вывод, что при обогащении сырого криптона в насалочных колоннах суммарная степень извлечения равна 98...99%. Оказалось, что для получения смеси Кг+Хе с концентрацией 99,9% требуются, как минимум, две ступени ректификации. На рисунке 11 показаны хроматограммы, иллюстрирующие процесс получения такого продукта.

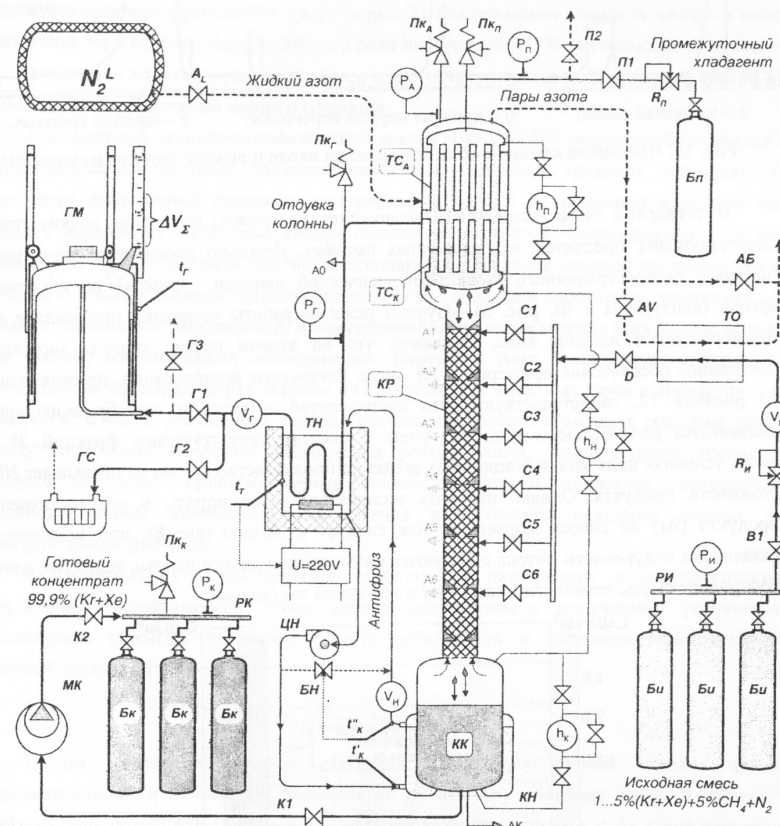


Рис. 10. Упрощенная схема экспериментальной установки для исследования вторичного концентрирования криптона

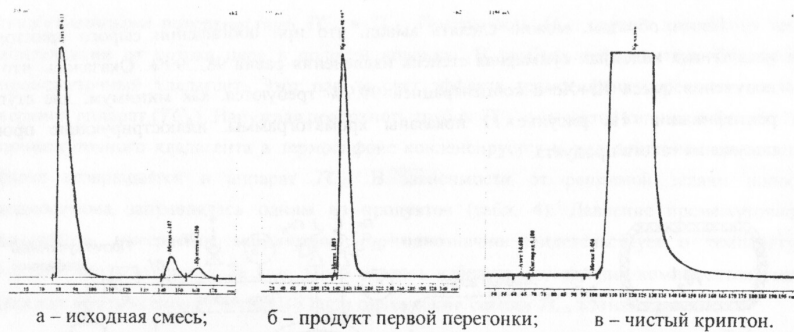


Рис. 11. Изменение концентрации криптона на входе и выходе потоков из колонны

В четвертой главе рассмотрены экономические аспекты получения редких газов и сопутствующих продуктов из отдувочных потоков. Детально проанализирована работа наиболее распространенного звена технологической цепочки – участка по извлечению аргона (контуры II и III, рис. 3). Изучены режимы работы установки при выдаче Ar в газообразном и жидком виде. Показано, что во втором случае затраты энергии на криогенное обеспечение примерно в 1,5 выше. Результаты исследований, представленные на рисунке 12, свидетельствуют, что производство жидкого и газообразного аргона оказывается рентабельным даже без учета стоимости сопутствующих фракций. И при таких условиях доля эксплуатационных затрат на производство аргона не превышает 30% в стоимости продукта. Однако относить эксплуатационные затраты к одному целевому продукту (Ar) не совсем корректно. Как следует из схемы (рис. 8), при комплексном разделении отдувочного потока образуются кроме аргона другие ценные вещества: азотно-водородная смесь, технологический азот и топочный газ (метан).

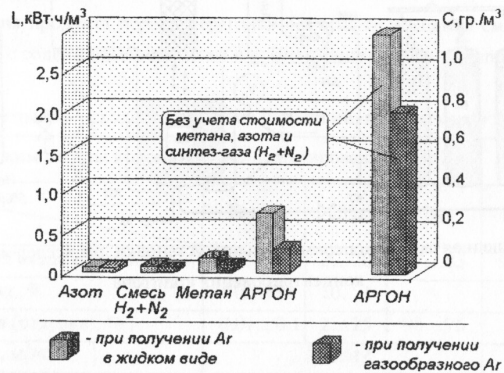


Рис. 12. Затраты энергии на извлечение компонентов отдувочного потока

На втором этапе экономических исследований разработана методика для оценки затрат при одновременном получении инертных и сопутствующих продуктов. Предложен прием пропорционального разбегания расходов в соответствии со «стоимостной весомостью» каждой фракции. В качестве локальных коэффициентов приведения затрат приняты доли стоимости отдельной фракции в суммарной стоимости всех полученных продуктов (рис. 12). Такой подход использован также при анализе контура переработки водородно-гелиевой фракции (IV-a и IV-b, рис. 7). Исследования показали, что из-за малого количества He в потоке ( $Y_{He} < 0,45\%$ ) его доля не превышает 3% от стоимости получаемого H<sub>2</sub>. Приходится констатировать, что извлечение гелия является рентабельным только при одновременном получении чистого водорода.

Проведенный технико-экономический анализ комплексной сепарации базировался на материальных и тепловых балансах потоков на внешних границах установки. Он отличается достаточной степенью достоверности, однако не позволяет в полной мере оценить внутренние «тепловые связи» отдельных аппаратов. Формирование исходных данных для проектирования колонн предполагает проведение анализа составных частей установки. Иными словами, существуют как бы два подхода в проведении энергетического баланса: «внешний», упрощенный, и «внутренний». Показано, что оба этих метода полезны для технико-экономических исследований. Первый – дает оперативную информацию относительно удельных затрат энергии на производство инертных газов и сопутствующих продуктов. Второй, уточненный вариант расчета, позволяет согласовать тепловые потоки между аппаратами с учетом обеспечения ректификации, температурных уровней и нагрузок. Его цель – проверка работоспособности отдельных аппаратов, окончательная разработка схемы криогенного обеспечения и получение исходных данных для конструктивных расчетов.

В приложениях к диссертации представлена информация о метрологическом обеспечении экспериментов. Дана оценка достоверности полученных результатов, рассмотрены примеры теплового расчета сепараторов и варианты конструктивных решений отдельных аппаратов.

## ВЫВОДЫ

1. На основании анализа образцов отдувочных смесей сделан прогноз производительности аммиачных предприятий по выпуску инертных газов. В частности показано, что потенциал химического комплекса Украины по He и Ar приближается к возможностям кислородных цехов металлургической отрасли.
2. Для утилизации «легких» (Ne и He) и «тяжелых» (Kr и Xe) инертных газов требуется значительная корректировка схем существующих аргоновых производств.
3. В случае получения концентрата гелия предварительное разделение потока необходимо вести в ректификационной колонне при давлении не более 4 МПа и температуре конденсатора не выше 80К.

4. Дальнейшее обогащение водородно-гелиевой фракции следует осуществлять в отдельном дефлегматоре при  $T \rightarrow 63,2 \text{ K}$ , а окончательную очистку от азота – в вымораживателе при  $T=35...40 \text{ K}$ .

5. Сырой неон с концентрацией до 5% может быть получен в адсорбере, установленном на потоке водородно-гелиевой фракции после вымораживателя (при указанных в п.4 температурах).

6. Для очистки гелиевого концентрата и производства товарного гелия целесообразно использовать отдельную установку, напрямую не связанную с основным производством разделения отдувочного потока.

7. Получение гелия высокой чистоты достигается использованием последовательных процессов: снижения доли  $\text{H}_2$  до 2...6% путем конденсации на температурном уровне  $T=15...17 \text{ K}$ ; очистки от следов водорода химическим методом при  $T=750 \text{ K}$  (в процессе реакции гидрирования); адсорбционное поглощение примесей при  $T=28...78 \text{ K}$ .

8. Накопление криптона в кубе метановой колонны *КМ* не наблюдается из-за малого коэффициента летучести системы криптон-метан  $\alpha < 1,6$ . Для первичного обогащения криптона целесообразно использовать дополнительную ступень на базе ректификационной колонны и адсорбера, предназначенного для замещения метана азотом.

9. Бедную криптоно-ксеноновую смесь  $Y_{(\text{Kr}+\text{Xe})}=1...5\%$ , получаемую в результате первичного концентрирования, удается обогатить и разделить в насадочных колоннах при коэффициенте извлечения 0,98...0,99.

10. Для получения продукта с концентрацией  $Y_{(\text{Kr}+\text{Xe})} > 99,9\%$  требуется, как минимум, две ступени ректификации.

11. Выпуск аргона оказывается прибыльным даже без учета стоимости сопутствующих фракций: азотно-водородной смеси, технологического азота и топочного газа (метана).

12. Извлечение гелия и неона рентабельно только в случае одновременного получения чистого водорода.

#### ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

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

2. Бондаренко В.Л., Вигуржинская С.Ю., Дьяченко Т.В., Симоненко О.Ю., Хрз В. Техно-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 1. 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.

#### 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  $T=69...83 \text{ K}$  и метод вымораживания примесей при  $T=40 \text{ K}$ . 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 K. Экспериментальным путем изучен процесс окончательной очистки гелия от примесей путем периодической адсорбции при  $T=78 \text{ K}$ . 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 Кг и Хе 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.

#### АНОТАЦІЯ

Симоненко О.Ю. Дослідження кріогенних 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 багатоконпонентних сумішей, що утворюються при синтезі аміаку. Проведено аналіз складу так званих віддугтєвих потоків. Вказані шляхи надходження інертних газів в контур синтезу аміаку. Розраховані потенційні об'єми в побічних газах гелію, неону, аргону, криптому і ксенону. Обґрунтована доцільна технологічна послідовність переробки віддугтєвих 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 кріогенного 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, криптому і ксенону. Розглянуті технологічні обмеження, що перешкоджають збагаченню важких інертних газів в рідкому метані. Запропоновані методи накопичення криптому і ксенону в додаткових ступенях. Експериментально вивчені закономірності збагачення Кг і Хе в насадочних колонах. Рекомендовані доцільні експлуатаційні режими ректифікації при  $T = 120...170$  К, що допускають отримання суміші криптому і ксенону в чистому вигляді. Проведено економічний аналіз процесів розділення багатоконпонентних 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.

#### 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 so called 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  $T=69...83$  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 и 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.