

В. Л. Бондаренко, Ю. М. Симоненко

# КРИОГЕННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ИЗВЛЕЧЕНИЯ РЕДКИХ ГАЗОВ

УДК 661.939:621.59

ББК 35.263

Б81

Рецензенты:

д-р техн. наук, профессор Одесского национального морского университета, заслуженный деятель науки и техники Украины **А. А. Вассерман**;

д-р техн. наук, профессор, президент Украинской ассоциации производителей технических газов **Г. К. Лавренченко**

Рекомендовано к печати ученым советом Одесской национальной академии пищевых технологий. (Протокол № 12 от 04.06.2013 г.)

**Бондаренко, В. Л.**

Криогенные технологии извлечения редких газов : монография / В. Л. Бондаренко, Ю. М. Симоненко. — Одесса : Астропринт, 2013. — 332 с.

ISBN 978–966–190–762–0

В монографии рассмотрены физические основы извлечения инертных газов из атмосферного воздуха. Описаны способы получения многокомпонентных смесей. Отдельные главы посвящены рассмотрению процессов фазовой сепарации, адсорбции и мембранного разделения.

Даны технологические схемы основных этапов производства гелия, неона, криптона и ксенона. Приведены примеры расчетов аппаратов для получения, обогащения и очистки инертных газов. В приложениях содержатся справочные данные, схемы лабораторных стендов и информация, дополняющая главы монографии.

УДК 661.939:621.59

ББК 35.263

© Бондаренко В. Л.,  
Симоненко Ю. М., 2013

ISBN 978–966–190–762–0

**В. Л. Бондаренко, Ю. М. Симоненко**

# КРИОГЕННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ИЗВЛЕЧЕНИЯ РЕДКИХ ГАЗОВ

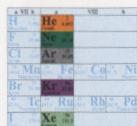
**Монография**

Одесса  
«Астропринт»  
2013

# СОДЕРЖАНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ ..... 10

ВВЕДЕНИЕ ..... 12



1. ИНЕРТНЫЕ ГАЗЫ  
(«РЕДКИЕ» И «БЛАГОРОДНЫЕ») ..... 14

1.1. Источники редких газов ..... 15

1.2. Свойства компонентов воздуха ..... 17

1.3. Области применения редких газов ... 18



2. ЗАКОНЫ ИДЕАЛЬНОГО ГАЗА  
И ОСНОВНЫЕ ПРОЦЕССЫ ..... 30

2.1. Изохорный процесс ..... 30

2.2. Изобарный процесс ..... 33

2.3. Изотермический процесс ..... 35

2.4. Уравнение состояния идеального  
газа ..... 39

2.5. Закон Авогадро ..... 43



3. ГАЗОВЫЕ СМЕСИ ..... 51

3.1. Физические основы смешения  
веществ ..... 51

3.2. Получение смесей в виде сжатого  
газа ..... 57

3.3. Лабораторные способы смешения  
газов ..... 61

3.4. Изменение концентрации газовой  
смеси в установке ..... 67



4. РЕАЛЬНЫЕ ГАЗЫ И ГАЗОВЫЕ  
СМЕСИ ..... 74

4.1. Сжимаемость ..... 74

4.2. Фазовый переход пар-жидкость  
в чистых веществах ..... 79

4.3. Фазовое равновесие ..... 83

4.4. Влажный воздух ..... 87

4.5. Равновесные состояния в бинарных  
смесях ..... 90

4.6. Диаграммы параметров состояния  
бинарных смесей ..... 97



5. ПРОЦЕССЫ И АППАРАТЫ  
ДЛЯ РАЗДЕЛЕНИЯ ГАЗОВЫХ  
СМЕСЕЙ КОНДЕНСАЦИОННЫМИ  
МЕТОДАМИ ..... 104

5.1. Поточная конденсация бинарной  
смеси в фазовом сепараторе ..... 104

5.2. Устройство и принцип работы  
дефлегматора ..... 109

5.3. Непрерывная ректификация  
бинарных смесей ..... 114

5.4. Типы ректификационных  
аппаратов и основы расчета ..... 117

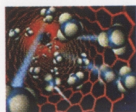


6. ПРИМЕНЕНИЕ СОРБЦИОННЫХ  
ТЕХНОЛОГИЙ В КРИОГЕННОЙ  
ТЕХНИКЕ ..... 154

6.1. Сущность процесса и типы  
сорбентов ..... 154

6.2. Теоретические основы адсорбции  
чистого вещества ..... 156

6.3. Адсорбция многокомпонентных смесей .....	163
6.4. Процессы периодической сорбции в одиночном аппарате .....	167
6.5. Организация непрерывной очистки потока .....	171
6.6. Устройство блоков адсорбционной очистки .....	176



<b>7. МЕМБРАННОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ ГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ .....</b>	<b>181</b>
7.1. Общие понятия о мембранных процессах .....	181
7.2. Физические основы баромембранного разделения бинарной смеси .....	184
7.3. Методы моделирования мембранного разделения смеси Ne-He-N <sub>2</sub> .....	194



<b>8. ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОСТЬ ПОЛУЧЕНИЯ НЕОНА И ГЕЛИЯ .....</b>	<b>201</b>
8.1. Извлечение и первичное обогащение концентратов .....	201
8.2. Окончательная очистка неонгелиевой смеси .....	205
8.3. Разделение неонгелиевой смеси методом ректификации .....	210
8.4. Технологическая последовательность получения легких инертных газов .....	214



<b>9. ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ КРИПТОНА И КСЕНОНА .....</b>	<b>220</b>
9.1. Классическая технология первичного концентрирования .....	221
9.2. Вторичное обогащение продукта методом ректификации .....	225
9.3. Адсорбционные технологии извлечения криптона и ксенона .....	229
9.4. Особенности получения чистых криптона и ксенона .....	234
<b>ЛИТЕРАТУРА .....</b>	<b>238</b>

## ПРИЛОЖЕНИЯ

<b>1. ИНЕРТНЫЕ ГАЗЫ («РЕДКИЕ» И «БЛАГОРОДНЫЕ»)</b>	
1.1. Первое знакомство с инертными газами .....	244
1.2. Периодическая система элементов Д. И. Менделеева .....	247
1.3. Удивительная судьба большого открытия (первое знакомство с хроматографией) .....	248
1.4. Краткие сведения о стабильных газовых изотопах .....	252
<b>2. ЗАКОНЫ ИДЕАЛЬНОГО ГАЗА</b>	
2.1. Физические величины и приборы ...	254
2.2. Устройство газгольдеров .....	258
<b>3. ГАЗОВЫЕ СМЕСИ</b>	
3.1. Теплофизические свойства компонентов газовой смеси .....	260

3.2. Получение газовых смесей в дозаторах непрерывного действия .....	263
<b>4. ГАЗОВЫЕ СМЕСИ</b>	
4.1. Диаграмма сжимаемости .....	268
4.2. <i>P-T</i> -диаграмма чистых веществ .....	269
4.3. Данные о температурах и давлениях насыщения некоторых газов, входящих в состав атмосферы .....	271
4.4. Влажный воздух .....	273
4.5. Равновесные состояния для реальных бинарных смесей .....	279
<b>5. ПРОЦЕССЫ И АППАРАТЫ ДЛЯ РАЗДЕЛЕНИЯ ГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ КОНДЕНСАЦИОННЫМИ МЕТОДАМИ</b>	
5.1. Получение концентратов этилового спирта .....	283
5.2. Пример расчета числа единиц переноса ректификационной колонны .....	292
<b>6. ПРИМЕНЕНИЕ СОРБЦИОННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ В КРИОГЕННОЙ ТЕХНИКЕ</b>	
6.1. Популярно об адсорбции .....	302
6.2. Регенерация сорбентов .....	304

<b>7. МЕМБРАННОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ ГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ</b>	
7.1. Универсальный метод расчета мембранного разделения многокомпонентной смеси .....	306
7.2. Мембранные системы с рециркуляцией потоков .....	312
<b>8. ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ ЦЕПОЧКА ПОЛУЧЕНИЯ НЕОНА</b>	
8.1. «Пи-пи-би» и «пи-пи-эм» .....	314
8.2. К лабораторной работе «Обогащение неонгелиевой смеси за счёт конденсации азота в дефлегматоре при $T = 66...78 \text{ К}$ » ...	316
8.3. К лабораторной работе «Очистка неонгелиевой смеси в адсорбере при $T = 78 \text{ К}$ » .....	319
<b>9. ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ КРИПТОНА И КСЕНОНА</b>	
9.1. Регулирующая и защитная арматура .....	322

## ПРЕДИСЛОВИЕ

Представляемая книга посвящена важнейшему направлению криогенной техники — разделению газовых смесей.

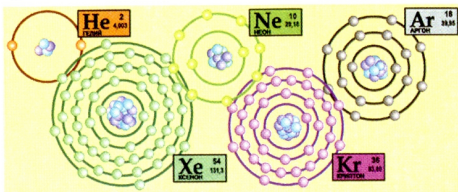
Зарождение криогеники и основные этапы ее развития, так или иначе, были связаны с последовательным переводом в жидкое состояние семейства газов, включая компоненты атмосферного воздуха. В дальнейшем уникальные опыты, проведенные в низкотемпературных лабораториях, постепенно становились базой для создания новых промышленных технологий. Уже в начале XX века стало ясно, что получение кислорода, аргона и других газов из атмосферы криогенными методами не только технически возможно, но и экономически целесообразно. Metallургия, светотехника, химия уже не могли развиваться без новых продуктов, извлекаемых в низкотемпературных установках. Последующие десятилетия существенно расширили «газовую миссию» криогеники. Потребление технических и редких газов растет с каждым годом в разнообразных отраслях от медицины до космоса.

Несмотря на особую важность криогеники, издание монографий и справочников данного профиля — событие крайне редкое. Новейшие исследования в этой области рассредоточены по десяткам журналов и зачастую являются «островками» изолированной информации, которую весьма непросто применить на практике.

Авторами монографии предпринята попытка систематизировать отдельные знания и преподнести их в определенной последовательности таким образом, чтобы новый раздел базировался на пройденном (заведомо известном) материале и подкреплялся примерами и задачами.

Особенностью данной монографии является ее связь со смежными науками. Такие связи прослеживаются как с

базовыми дисциплинами (химия, физика и термодинамика), так и с сугубо специальными предметами (промышленная адсорбция, процессы химических производств, газовая хроматография и др.). Сочетание в одной монографии фундаментальных и специализированных знаний позволяет рекомендовать ее для широкого круга читателей, желающих получить представление о современных достижениях криогеники.



## ВВЕДЕНИЕ

В наступившем тысячелетии человечество столкнулось с проблемой истощения природных запасов планеты. Развитые страны направляют все большую долю своего финансового, научного и производственного потенциала на обеспечение сырьем и энергией. Продукты, которые до XX века находились практически на поверхности Земли, добываются в сверхглубоких скважинах и шахтах, зачастую в глубинах океана. Уже в наступившем веке некоторые из химических элементов придется искать за пределами нашей планеты. Но мы редко задумываемся о том, что в окружающей нас атмосфере, помимо кислорода и азота, в малом количестве содержатся весьма ценные продукты — инертные газы.

В конце XIX века ученым казалось, что они знают все об окружающем мире. Именно в то время, когда состав воздуха считался изученным полностью, а наличие новых элементов в нем уже казалось невероятным, У. Рамзаю была присуждена Нобелевская премия по химии. В наградном документе отмечалось, что это — знак признания открытия в атмосфере различных **инертных газов** и определения их места в периодической системе. Такая формулировка заслуг не была случайна. Обнаружение благородных «братьев» — **аргона**, **гелия**, **неона**, **криптона** и **ксенона** было сделано в то время, когда построение периодической системы химических элементов казалось завершенным и в ней почти не оставалось пустых клеточек (уникальные варианты таких периодических таблиц сегодня можно

встретить в Московском политехническом музее). В марте 1900 г. в Лондоне состоялась встреча Д.И. Менделеева и У. Рамзая, на которой было официально решено включить в периодическую систему новую группу химических элементов.

Помимо названных газов, к VIII группе Периодической таблицы Менделеева (приложения 1.1, 1.2) отнесены также **радон** и **унуноктий** (или **московий**). Последний элемент был открыт российскими и американскими учеными только в 2006 г. Подобно радону, Уно является радиоактивным и практического применения не нашел.

Элементы VIII группы получили обобщающее название благодаря своему характерному свойству — инертности к образованию соединений с другими элементами. Низкая химическая активность инертных газов объясняется тем, что их внешние или валентные оболочки полностью заполнены электронами. Инертные газы бесцветны, не имеют запаха и нетоксичны. Практическое безразличие к другим элементам и химическим соединениям усложняет задачу разделения смесей, в которых содержатся эти вещества.

Данная книга посвящена анализу различных методов извлечения и получения инертных газов в чистом виде. Авторами сделана попытка последовательно изложить физические принципы и технологические приемы разделения газовых смесей. Для понимания и практического использования материала книга снабжена большим количеством примеров.