

Автореферат  
1 93

у  
МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
ОДЕСЬКА ДЕРЖАВНА АКАДЕМІЯ ХОЛОДУ

Дьяченко

**ДЬЯЧЕНКО ОЛЬГА ВАЛЕРІЇВНА**

УДК 621.565:621.59, 661.939

**ВДОСКОНАЛЕННЯ СИСТЕМ ОХОЛОДЖЕННЯ  
В ТЕХНОЛОГІЯХ ОДЕРЖАННЯ ГАЗІВ  
ВИСОКОЇ ЧИСТОТИ**

Спеціальність 05.05.14 – Холодильна, вакуумна та компресорна техніка, системи  
кондиціонування

**АВТОРЕФЕРАТ**

дисертації на здобуття наукового ступеня  
кандидата технічних наук

Одеса – 2009

Дисертація є рукописом.

Робота виконана в Одеській державній академії холоду (ОДАХ) Міністерства освіти і науки України

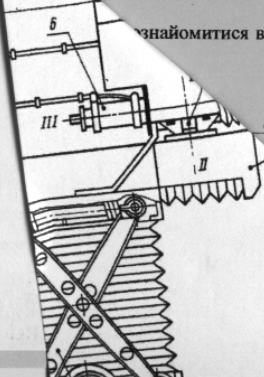
**Науковий керівник:** доктор технічних наук, професор  
**Бондаренко Віталій Леонідович,**  
завідуючий кафедрою кріогенної техніки  
Одеської державної академії холоду  
МОН України

**Офіційні опоненти:** доктор технічних наук, професор кафедри холодильних машин і  
установок Одеської державної академії холоду МОН України  
**Нікульшин Руслан Констянтинович**

кандидат технічних наук, зам. директора по науковій роботі  
Інституту газу НАН України, лауреат Державної премії України,  
заслужений діяч науки і техніки України  
**П'ятничко Олександр Іванович**

дисертації відбудеться «22» червня 2009 р. в 11 в ауд. 108 на засіданні  
вченої ради Д.41.087.01 при Одеській державній академії холоду за адресою:  
вул. Дворянська, 1/3, м. Одеса, Україна, 65082.

знайомитися в бібліотеці ОДАХ за адресою: вул. Дворянська, 1/3, м.



05 2009.

В.І. Мілованов

## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

**Актуальність теми.** В даний час дефіцит енергоресурсів є однією з найбільш серйозних проблем, що хвилює світову спільноту. З кожним роком стає все більш суттєвим зниження питомого енергоспоживання в різних технологічних процесах впродовж всього життєвого циклу отримання і утилізації кінцевого продукту.

Видобування інертних і інших технічних газів забезпечується процесами тепло- і холодопостачання, що реалізуються за рахунок споживання енергії (як правило, електроенергії). Найбільш енергоємними і поширеними є технології розділення газових сумішей на основі фазової сепарації і адсорбції. До систем охолодження сепараторів пред'являються підвищені вимоги, оскільки від них багато в чому залежать вартість і якість виробленої газової продукції. Інтервал температур, при яких працюють сепаратори для здобування рідкісних і технічних газів, охоплює діапазон від 4 до 300 К. Складність оптимізації контурів охолодження і високотемпературного забезпечення обумовлена широким спектром властивостей цільових речовин і відокремлюваних домішок. У багатьох схемах не існує чіткої межі між тепловими і сепаратійними функціями, а в якості робочих тіл використовуються самі цільові продукти і газові суміші, що підлягають розділенню.

Питоме енергоспоживання системи охолодження часто є головним стримуючим фактором при створенні установок для здобування газових продуктів. Підвищення ефективності і економічності сепараторів можливо на основі систематизації схемних і конструкторських рішень, аналізу теплових процесів і властивостей компонентів сумішей, що розділяються. Це, в свою чергу, сприяє формуванню єдиного підходу до проектування контурів охолодження. Побудова економічних технологічних циклів виробництва рідкісних і технічних газів високої чистоти є актуальною задачею енергозбереження в холодильній і кріогенній техніці.

**Зв'язок роботи з науковими програмами.** Дослідження систем охолодження в технологіях отримання рідкісних і технічних газів виконані в рамках пріоритетних напрямів розвитку науки і техніки: «Новітні і ресурсозберігаючі технології в енергетиці, промисловості і АПК», згідно Закону України «Про пріоритетні напрями розвитку науки і техніки» від 11.07.2001 № 2623 - III.

Представлені в дисертації матеріали використані в ході проектно-конструкторських розробок при виконанні науково дослідних робіт: № 03022 «Техніко-економічне обґрунтування технологічного процесу та комплексу установок для одержання інертних газів з віддутьєвих потоків аміачного виробництва», номер державної реєстрації 0103U004902 (розрахунок кріогенного забезпечення комплексної установки), 06/13п «Розробка комплексної технології одержання неону і гелію високої чистоти з атмосфери», номер державної реєстрації 0106U002627 (розрахунок витрати азоту в дефлегматорах і адсорбційних установках), госпдоговірної теми 08/02 «Розробка технології зменшення масових витрат при зберіганні та транспортуванні кріогенних рідин» (техніко-економічний аналіз варіантів перевезень, розрахунок витрат холодоагенту, конструктивний розрахунок апаратів).

xv 1094  
ІНСТИТУТ ХОЛОДА  
ОНАХ  
БІБЛІОТЕКА

ОДЕСЬКА  
БІБЛІОТЕКА  
АКАДЕМІЯ ХОЛОДУ

**Мета і завдання дослідження.** Метою роботи є удосконалення технологій здобування і очищення рідкісних газів (Ne, He, Kr і Xe) та синтетичних холодоагентів ( $CF_4$ ,  $C_4F_8$ ,  $SF_6$  і ін.) високої чистоти (99,99...99,99999%), зниження питомого енергоспоживання установок, що входять в технологічні послідовності отримання кінцевих продуктів. При досягненні поставленої мети вирішувалися наступні основні завдання:

- систематизація технологічних прийомів здобування і очищення газів з урахуванням властивостей цільових і супутніх продуктів;
- оцінка енергетичної ефективності систем теплохолодозабезпечення (СТХЗ) установок, в яких реалізуються процеси фазової сепарації і адсорбції;
- побудова математичних моделей термодинамічної і фазової поведінки багатокомпонентних сумішей у фазових сепараторах безперервної і періодичної дії;
- пошук оптимальних (за впливом на навколишнє середовище і енергоспоживання) холодоагентів і переважних схем теплохолодозабезпечення в апаратах, що працюють в області температур 77...300 К з подальшим експериментальним дослідженням характеристик трубчастого термосифону для вибраних холодоагентів-посередників і заданого в установці сепарації рівня охолодження;
- вибір оптимального (з мінімальним питомим енергоспоживанням) методу криогенного забезпечення в області температур 30...80 К і експериментальне дослідження технічних характеристик модифікованих криогенних газових машин (КГМ), використаних в системах зрідження і очищення неону;
- комплексне вивчення способів витягання гелію з сумішей Ne-He і  $H_2$ -Ne на рівні температур 4...30 К, експериментальна верифікація розрахункових технічних характеристик дослідно-промислових установок, розробка оптимальних (за енергоспоживанням) методів отримання чистого гелію і систем кріостатування пропонувананих установок.

*Об'єктами дослідження є технологічні процеси видобування чистих газів. Предмет дослідження – засоби криогенного забезпечення процесів сепарації.*

*Методи дослідження:* систематизація способів розділення багатокомпонентних сумішей з метою отримання чистих газових продуктів; розрахунок фазових рівноваг речовин та їх сумішей на базі рівняння Редліха-Квонга; розрахунок питомого енергоспоживання різноманітних систем охолодження на температурних рівнях 4...300 К з наступною перевіркою на створених дослідно-промислових установках сепарації сумішей; експериментальне дослідження технічних характеристик модифікованих газових криогенних машин, розрахункові та експериментальні дослідження характеристик адсорберів, трубчатих термосифонів, насадкових ректифікаційних колон.

*Обрунтованість і достовірність результатів* підтверджується задовільним збігом отриманих результатів з даними інших авторів, експериментальним підтвердженням основних положень з характеристиками дослідно-промислових установок, в тому числі за результатами газового аналізу з використанням новітніх лабораторних засобів вимірювання.

**Наукова новизна одержаних результатів:**

- запропоновані нові засоби очищення синтетичних холодоагентів ( $SF_6$ , R14, RC318, R152a, R216) до рівня 99,999%, і сформульовані основні принципи будовання технологічних

послідовностей;

- виконаний комплексний аналіз методів охолодження в інтервалі температур 4...300 К для використання в технологіях сепарації сумішей і одержання газів високої чистоти, та розроблені загальні принципи формування схем теплохолодозабезпечення в залежності від температурного рівня та типу сепаратора;
- проведені порівняльні дослідження енергетичних характеристик широкого спектру зріджувачів неону на температурному рівні 27...35 К, та сформульовані рекомендації щодо вибору системи кріостатування установок одержання чистого неону та його ізотопів;
- вперше здійснено комплексне дослідження способів вилучення гелію з Ne-He і  $H_2$ -Ne концентратів з урахуванням енергоспоживання систем криогенного забезпечення, рекомендовані оптимальні способи одержання чистого гелію;
- розроблено новий енергетичний критерій якісного зіставлення сепараторів періодичної дії (виморожувачів і адсорберів), який дозволяє спростити початковий етап проектування установок сепарації на температурному рівні 4...77 К.

*Наукове значення* мають наступні результати:

1. Загальні закономірності створення схем теплохолодозабезпечення та їх взаємодія з контурами сепарації.
2. Принципи вибору робочих тіл, які використовуються в якості проміжного холодоагенту в системі охолодження дефлегматору насадкової колони.
3. Експериментально отримані експлуатаційні фактори трубчастого конденсатора-випарника (термосифону).

**Практичне значення одержаних результатів.**

Розроблена методика розрахунку насадкових ректифікаційних колон, апробована при створенні установок для витягання Kr і Xe та апаратів очищення R14, RC318 і  $SF_6$ . Експериментальні дослідження технічних характеристик трубчастого термосифону були використані при проектуванні універсальної ректифікаційної колони, призначеної для дослідження процесів сепарації на температурних рівнях 77...300 К.

Розроблені схеми подачі рідкого азоту для охолодження до 66 К промислових дефлегматорів використані для первинного збагачення неону-гелієвої суміші в промислових установках, що експлуатуються на підприємствах металургійного комплексу.

Передбачені технічні і енергетичні характеристики дросельних зріджувачів Ne на базі мембранних компресорів стали основою проектування системи криогенного забезпечення дослідної ректифікаційної колони для розділення ізотопів неону, створеної на кафедрі криогенної техніки з використанням технічної бази ТОВ «Айсблік».

Експлуатаційні характеристики модифікованих КГМ з новою конструкцією вузла охолодження використані для енергозбережних режимів роботи установок здобування неону високої чистоти і конденсаційно-адсорбційної установки отримання гелію з Ne-He суміші (віддувтового потоку неонового виробництва).

Розроблена енергетична оцінка ефективності апаратів періодичної дії була використана в процесі проектування установок для витягання гелію з Ne-He і  $H_2$ -Ne сумішей. Результати досліджень використовуються в різних технологіях отримання і очищення технічних газів,

реалізованих ТОВ «Айсблік», в наукових розробках, що проводяться НДС ОДАХ, в процесі навчання студентів.

**Особистий внесок здобувача.** В процесі роботи над дисертацією автором були вивчені системи охолодження різних установок сепарації на температурних рівнях 4...300 К. Запропоновані системи теплохолодозабезпечення установок очищення R14, RC318, SF<sub>6</sub>, R152a, R216, збагачення неону-гелієвої, криптоно-азотної, ксенону-азотної сумішей, витягання і очищення гелію при його отриманні з сумішей H<sub>2</sub>-He і Ne-He. Створена методика розрахунку насадкових колон для ректифікації. Розроблені експериментальні установки для дослідження процесів сорбції, каскадної системи на базі трубчастого термосифону, проведені випробування модифікованої криогенної газової машини на базі ЗІФ-1000. Був запропонований енергетичний критерій для якісного порівняння апаратів періодичної дії (адсорберів і виморожувачів), які були використані для отримання чистого гелію.

Особистий внесок здобувача підтверджується публікаціями [1–18], підготовленими в співавторстві з науковим керівником і науковим консультантом, в яких розкриваються основні аспекти дисертаційної роботи. Постановка завдання, вибір методів досліджень і узагальнення отриманих результатів проводилися спільно з науковим керівником д.т.н., проф. Бондаренко В.Л. Комплекс досліджень по розрахунку фазових рівноваг багатоконпонентних холодоагентів був виконаний за участю наукового консультанта д.т.н., проф. Лавренченко Г.К. Експерименти по вивченню системи теплохолодозабезпечення адсорбера, роботи термосифону в насадковій ректифікаційній колоні виконані з використанням лабораторно-аналітичної бази кафедри криогенної техніки ОДАХ та обладнання ТОВ «Айсблік», м. Одеса.

**Апробація результатів дисертації.** Основні положення, результати і висновки дисертації представлялися на 60-й навчально-методичній науково-технічній конференції ОДАХ «Теорія і практика вузовської науки»; міжнародній конференції «Екологія. Продукти харчування. Здоров'я»; навчально-методичній і науково-технічній конференції ОДАХ (Одеса, 1995), V науково-методологічній конференції «Людина і навколишнє середовище – проблеми безперервної екологічної освіти в ВУЗах» (Одеса, 1996), «Applications for Natural Refrigerants» (Aarhus, Denmark, 1996), 2-nd International Compressor Conference «COMPRESSOR'S 97» (Nizke Tatry, Slovakia, 1997), міжнародній науково-технічній конференції «Современные проблемы холодильной техники и технологии» (Одесса, 2001, 2002), «Сучасні проблеми холодильної техніки і технологій» (Одеса, 2003, 2005), 21st International Congress of Refrigeration (Washington, DC USA, 2003), 8 International Conference «Cryogenics 2004» (Praha, 2004), міжнародній науково-технічній конференції «Промисловий холод і аміак» (Одеса, 2006), Ammonia Refrigeration Technology for Today and Tomorrow (Ohrid, Macedonia, 2007), III-й міжнародній науково-технічній конференції «Низкотемпературные и пищевые технологии в XXI столетии» (м. Санкт-Петербург, Росія, 2007), International Conference on Cryogenics and Refrigeration (ICCR'2008), China; 10 International Conference «Cryogenics 2008» (Praha, 2008), міжнародній науковій конференції «Промышленные газы» (Москва, 2009).

**Публікації.** Матеріали дисертації опубліковані в 18 статтях та 19 матеріалах конференцій.

**Структура і об'єм роботи.** Дисертація складається з вступу, чотирьох розділів, списку використаної літератури з 238 найменувань і містить 192 сторінки основного тексту, зокрема 43 таблиці і 110 рисунків.

## ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі обґрунтовується актуальність дисертації, відображається зв'язок з державними програмами і темами, сформульовані цілі і завдання дослідження. Приведені нові наукові результати, конкретний особистий внесок здобувача, зведення про апробацію результатів дисертації.

**Перший розділ** дисертації присвячений насущним для світової спільноти проблемам екології і енергозбереження. В узагальненому вигляді розглянуті енергетичні життєві цикли отримання чистих газів, визначений основний метод дослідження. Проаналізовані відомі технології одержання інертних газів, різні методи очищення синтетичних холодоагентів (SF<sub>6</sub>, фреони), показані переваги двох методів – ректифікаційного і адсорбційно-ректифікаційного [15]. Виявлені загальні технологічні принципи сепарації і прийоми енергетичного забезпечення апаратів. Приведена класифікація відомих систем криогенного забезпечення, використаних в промисловості (рис. 1), стосовно систем збагачення, витягання, розділення і очищення технічних газів.

В процесі досліджень весь діапазон температур нижче навколишнього середовища умовно розбитий на декілька сегментів: помірний холод і верхній рівень криогенних температур 300...77 К; інтервал середніх (77...30 К) і низьких (30...4 К) криогенних температур. Дан аналіз процесів відведення тепла, робочих тіл, схемних і конструктивних рішень. Задачі розділення сумішей в рамках кожного з названих інтервалів температур стали предметом дослідження подальших розділів.

У **другому розділі** дисертації виконаний аналіз методів охолодження в інтервалі температур від 77 до 300 К. На прикладі дросельного циклу зрідження неону досліджений вплив побічно-випарного охолодження стиснутого в компресорі газу на енергетичні характеристики низькотемпературних установок. Виявлено, що без додаткових витрат енергії, тільки за рахунок зміни вологості побічного потоку, цей тип охолоджувачів знижує питоме споживання рідкого азоту на ≈ 10...20%.

У температурному інтервалі 185...300 К основним способом охолодження сепараторів є пароконпресійні холодильні машини. Були вивчені як зовнішні, так і вбудовані в технологічну схему цикли охолодження. Розглянуті екологічні аспекти підбору робочих тіл і впливу типу холодоагенту на ефективність технологій очищення [2, 10, 11, 16]. Критеріями оптимізації є холодильний коефіцієнт і питоме енергоспоживання.

Для систем охолодження із зовнішнім контуром вивчені різні варіанти включення циклів теплохолодозабезпечення в технологічні схеми установок сепарації. Як показали розрахункові і експериментальні дослідження, використання не лише холоду, що отримується у випарнику ПХМ, але і тепла конденсації холодоагенту дозволяє збільшити

ККД системи теплохолодозабезпечення, істотно знизити питоме енергоспоживання. Зокрема, використання тепла конденсації холодоагенту (R22) для регенерації сорбенту в системі очищення R152a призводить до економії азоту в  $\approx 2$  рази (з 7,5 до 3,88 кг/м<sup>3</sup> чистого продукту) відносно регенерації методом продування газоподібного азоту. Ефективність схеми була перевірена на створеній для дослідження процесів сорбції експериментальній установці (рис. 2).

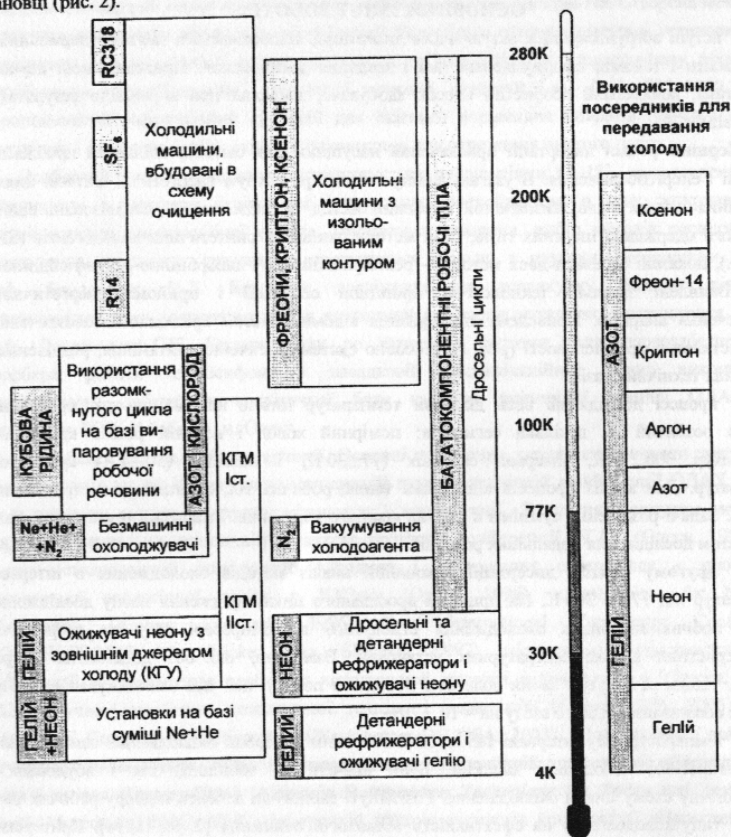


Рис. 1. Робочі тіла і основні типи систем охолодження, використовувані для забезпечення процесів сепарації

В процесі проектування установок очищення R216 і RC318 була вирішена проблема підбору озонобезпечних робочих тіл для систем теплохолодозабезпечення. Як показали дослідження, оптимальним варіантом СТХЗ для очищення R216 є комплекс ПХМ+ТН на базі

робочих тіл R717 (холодоагент для ПХМ) і R600a (у ТН), для якого коефіцієнт ефективності  $\phi = 2,9$ , а питоме енергоспоживання  $E = 107$  кДж/м<sup>3</sup> чистого R216 [10, 11, 18].

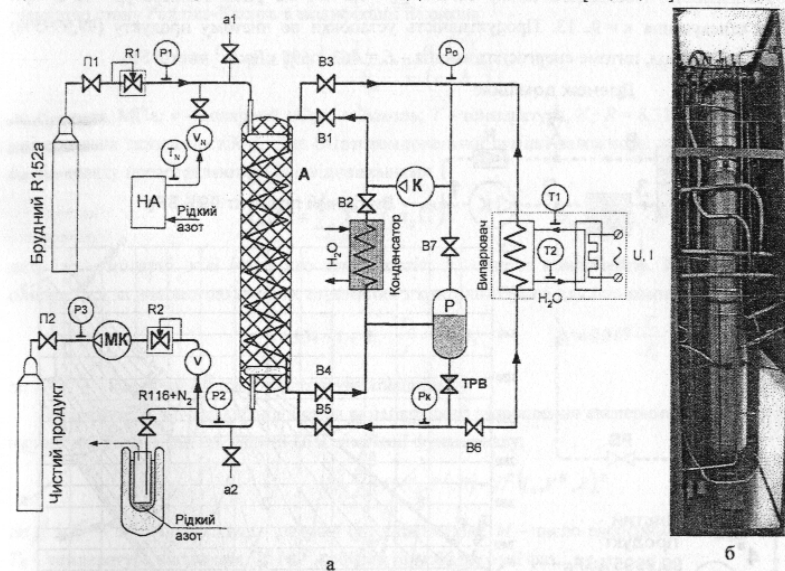


Рис. 2. Схема експериментального стенду для дослідження процесів адсорбції (а). А – адсорбер; К – компресор холодильного циклу; Р – ресивер; НА – нагрівач азоту; МК – мембранний компресор

В результаті розробки системи охолодження установки очищення RC318 були досліджені робочі тіла: R134a, R152a, R600a, R142b і RC318. Оптимальним для систем сепарації, з погляду енергоспоживання, є ізобутан. Він має кращі параметри роботи циклу: холодильний коефіцієнт  $\epsilon = 5,25$ ,  $E = 137,1$  кДж/м<sup>3</sup> чистого RC318. Техніко-економічний аналіз показав, що з урахуванням вартості холодоагенту, компресора і додаткового устаткування перспективним робочим тілом є також достатньо поширений і дешевий холодоагент R134a ( $\epsilon = 5,08$ ,  $E = 141,8$  кДж/м<sup>3</sup>). Продуктивність дослідно-промислової установки, створеної в результаті досліджень, склала 10 кг/ч чистого RC318 (99,995%) при повній холодовидатності 2 кВт.

Вбудовані цикли охолодження були вивчені на прикладі дослідно-промислових установок очищення фреону-14 і шестифтористої сірки [16]. Особливістю установки очищення фреону-14 є термостабілізація сорбенту зрідженим R14.

Очищення шестифтористої сірки від низькокиплячих домішок здійснювалося методом ректифікації (рис. 3, а). Теплохолодозабезпечення установки проводилося за допомогою

вбудованого циклу ПХМ на SF<sub>6</sub> (рис. 3, б) на базі мембранного компресору 1,6МК-8/200. Холододовідатність дросельного циклу сягала  $Q_0 = 1,2$  кВт на рівні температур  $-42^\circ\text{C}$  при ступені стискування  $\pi = 9 \dots 13$ . Продуктивність установки по чистому продукту (99,9995%) складала  $4 \dots 6$   $\text{nm}^3/\text{год}$ , питоме енергоспоживання  $- E = 463 \dots 695$   $\text{кДж}/\text{м}^3$  чистої SF<sub>6</sub>.

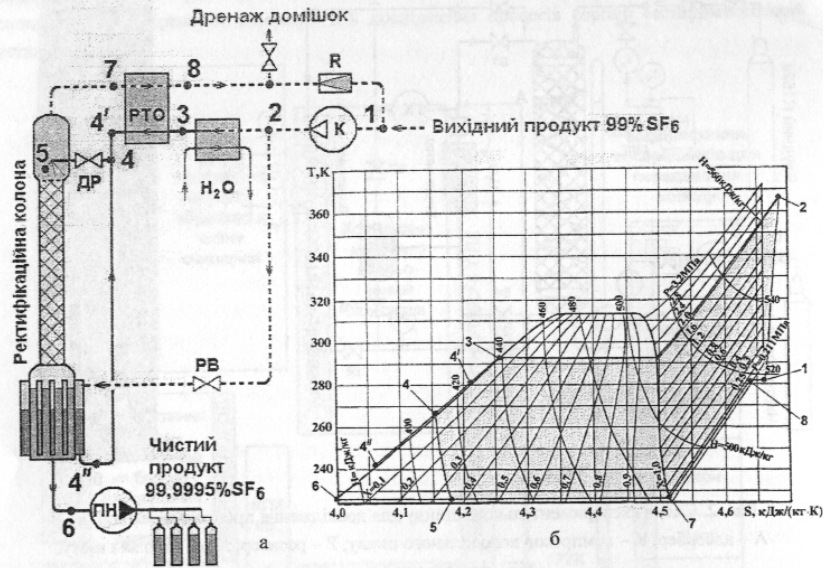


Рис. 3. Схема включення ХМ, що працює на SF<sub>6</sub> (а), в систему ректифікаційного очищення і T-s діаграма циклу охолодження (б)

Збільшення попиту на криптон і ксенон в останні 20 років зумовило розширення сировинної бази. У зв'язку з цим знаходять поширення нові методи адсорбційного видобування Kr-Xe концентратів з продуктів розділення повітря і віддугтевих потоків аміачного виробництва. Змінилася номенклатура багатокомпонентних сумішей, що поступають на переробку.

В процесі дослідження нових технологій одержання чистих газів на кафедрі кріогенної техніки була створена багатоцільова дослідна установка, орієнтована на вивчення процесів ректифікації. Особливістю колони ректифікації є використання швидкоз'ємних вузлів масообмінного шару в процесі експериментальних досліджень. Автором вивчені процеси збагачення і вилучення криптону і ксенону з Kr-N<sub>2</sub> і Xe-N<sub>2</sub> концентратів конденсаційними методами на температурному рівні  $77 \dots 200$  К, створена методика конструкційного розрахунку насадкових апаратів і запропонована універсальна система кріогенного

забезпечення названих пристроїв. Коректність розрахункової моделі підтверджена експериментами. Розрахунок властивостей багатокомпонентних сумішей проводився по рівнянню стану Редліха-Квонга в модифікації Вільсона

$$P = R \cdot T \left[ \frac{1}{v - b_m} - \frac{a_m(T)}{v \cdot (v - b_m)} \right], \quad (1)$$

де  $P$  – тиск, МПа;  $v$  – молярний об'єм,  $\text{м}^3/\text{кмоль}$ ;  $T$  – температура, К;  $R = 8,314$   $\text{кДж}/\text{кмоль}/\text{К}$  – універсальна газова постійна. Для багатокомпонентної суміші залежності параметрів  $a_m(T)$  і  $b_m$  від складу представляються співвідношеннями

$$a_m(T) = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N z_i z_j a_{ij}(T), \quad b_m = \sum_{i=1}^N z_i \cdot b_i, \quad (2)$$

де  $z_i$  і  $z_j$  – молярні долі  $i$ -го і  $j$ -го компонентів;  $N$  – число компонентів. Константи  $a_{ij}$  і  $b_i$  описуються за допомогою виразів, отриманих з критичних умов для  $i$ -го компоненту суміші

$$a_{ij} = 4,934 \cdot \left[ 1 + R_i \cdot \left( \frac{T_c}{T} - 1 \right) \right] \cdot b_i, \quad b_i = 0,867 \cdot \frac{T_c}{P_c} \quad (3)$$

де  $T_c$  і  $P_c$  – критичний тиск і температура компоненту.

Параметр  $R_i$  обчислюється з умов якнайкращого задоволення експериментальним даним в стані насичення, що приводить до мінімізації функціоналу:

$$\varphi = \sum_{n=1}^M [f_i^l(T_S, V^l, R) - f_i^H(T_S, V^H, R)]^2 \quad (4)$$

де  $f_i^l$  і  $f_i^H$  – летючість рідкої і парової фаз, відповідно;  $M$  – число експериментальних точок;  $T_S$  – температура насичення;  $V^l$  і  $V^H$  – об'єми рідкої і парової фаз.

Перехресний параметр  $a_{ij}$  представляється у вигляді:

$$a_{ij} = a_{ij} \cdot \theta_{ij} + (1 - \theta_{ij}) \cdot a_{ij} \quad (5)$$

Для розрахунку властивостей багатокомпонентної суміші необхідно знати параметр  $\theta_{ij}$ , який враховує різномірну взаємодію компонентів в бінарній суміші.  $\theta_{ij}$  визначається з умов якнайкращого узгодження з дослідними даними по парорідинній рівновазі бінарних систем, складених з речовин, що входять до складу багатокомпонентної суміші.

В процесі створення системи охолодження дослідної колони ректифікації, з урахуванням характеристик компресорного устаткування, досліджені дросельні цикли високого тиску на різних холодоагентах, включаючи роботу на сумішах речовин (табл. 1, 2). Розрахунки показали, що для витягання криптону оптимальним холодоагентом є суміш Ar-CH<sub>4</sub> (20/80), для збагачення ксенону – R14-C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> (рис. 4).

Проте, порівняльні дослідження вивчених циклів показують, що питоме енергоспоживання дросельного циклу значно більше, ніж для каскадного циклу на базі трубчастого термосифону. Причиною є менші енерговитрати в процесі отримання основного холодоагенту (рідкого азоту) на ПРУ в циклах низького та середнього тиску. Крім цього, в дросельному циклі високого тиску виникають технічні складнощі при зміні температурного рівня (заміні цільового продукту), наприклад, при переході зі збагачення криптону на збагачення ксенону.

Таблиця 1

Параметри дросельних циклів високого тиску для збагачення криптону.  $Q_{\max} = 1,5$  кВт, температура охолодження – 115 К, тиск прямого потоку – 20,0 МПа, недорекуперація на теплому кінці теплообмінника – 15 К. Витрата вихідної суміші – 15 м<sup>3</sup>/г.

Розрахунки проводилися без урахування теплопритоки

Холодоагент	Од. вим.	Азот	Аргон	Метан	Азот-метан		Аргон-метан	
					100/90	20/80	10/90	20/80
Масова концентрація	%	100	100	100	100/90	20/80	10/90	20/80
Тиск зворотного потоку	МПа	1,953	0,918	0,134	0,274	0,421	0,177	0,223
Питома теплота випаровування	кДж/кг	115,7	133,6	504,3	465,4	426,6	467,2	430,2
Масова витрата холодоагенту	г/с	126	65	10	12	14	11	12
Питома холодовидатність	кДж/кг	11,94	25,73	144,6	126,8	109,8	130,6	117,0
Питома робота стискування	кДж/кг	318,7	296,1	1199	983,7	845,3	637,7	463,0
Питома енергоспоживання	МДж/м <sup>3</sup>	2,76	1,32	0,824	0,812	0,814	0,482	0,414

Таблиця 2

Параметри дросельних циклів високого тиску для збагачення ксенону.  $Q_{\max} = 1,5$  кВт, температура охолодження – 175 К, тиск прямого потоку – 20,0 МПа, недорекуперація на теплому кінці теплообмінника – 15 К. Витрата вихідної суміші – 5 м<sup>3</sup>/г

Холодоагент	Од. вим.	Метан	Фреон-14	Етан	Метан-R14	Метан-R14-етан	Фреон-14-етан
Масова концентрація	%	100	100	100	20/80	10/80/10	50/50
Тиск зворотного потоку	МПа	2,79	0,564	0,0592	1,01	0,885	0,298
Питома теплота випаровування	кДж/кг	286,4	114,8	501,5	252,1	170,6	348,7
Масова витрата холодоагенту	кг/с	11	26	4,3	8,7	18,2	7,7
Питома холодовидатність	кДж/кг	140,9	56,74	346,78	124,1	94,16	194,6
Питома робота стискування	кДж/кг	451,5	155,6	743,6	392,3	177,5	359,7
Питома енергоспоживання	МДж/м <sup>3</sup>	0,650	0,531	0,419	0,448	0,422	0,363

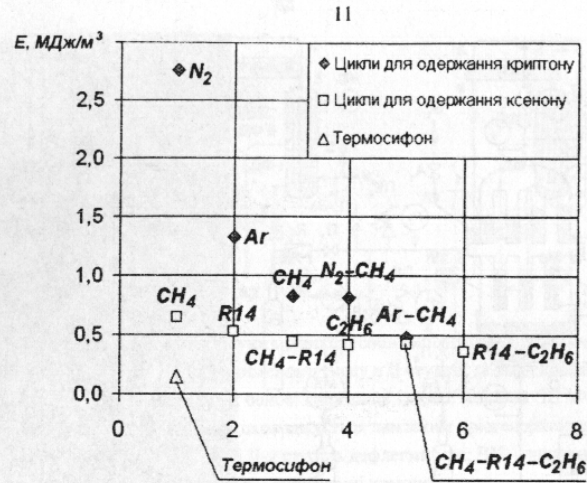


Рис. 4. Питома енергоспоживання дросельного циклу високого тиску порівняно з термосифоном

Експериментальні дослідження термосифону з азотним охолодженням в спеціально створеній установці (рис. 5) показали, що для кола задач, які вирішуються, цей спосіб перенесення тепла є найбільш економічним і простим в експлуатації. Зміна температурного рівня проводилася шляхом підбору робочого тіла термосифону, який передає тепло конденсації цільового продукту основному холодоагенту (рідкому азоту).

Досліджені експлуатаційні фактори термотрансформатора, визначена залежність тиску в порожнині термосифону від маси заправки при постійному тепловому потоці (рис. 6), інтервал робочих швидкостей термосифону. Швидкість заклинання дорівнює:

$$w_2 = 10 \frac{0,36 - 1,75 \cdot (\rho_{ж}/\rho_{п})^{0,125} - \lg(\frac{\rho_{п}}{g \cdot \rho_{ж} \cdot d_{вн}} \cdot (10^3 \cdot \mu_{ж})^{0,16})}{2} \quad (6)$$

де  $\rho_{ж}$  і  $\rho_{п}$  – густина рідкої і парової фаз за робочих умов в дефлегматорі, кг/м<sup>3</sup>;  $g = 9,81$  м/с<sup>2</sup> – прискорення вільного падіння;  $\mu$  – динамічна в'язкість рідини, Па·с.

Робочою областю є параметри, при яких швидкість руху пари в порожнині 2 не перевищує  $0,8 \cdot w_2$  (рис. 7).

Третій розділ дисертації присвячений дослідженням систем охолодження промислових дефлегматорів і адсорберів, що працюють в інтервалі температур 77...30 К [3, 5]. Було проведено техніко-економічний аналіз контурів криогенного забезпечення дефлегматорів різної конструкції. Вивчено три способи охолодження:

- за допомогою розімкненого дросельного циклу із зниженим тиском кипіння N<sub>2</sub>;
- на основі одноступінчатої криогенної газової машини;
- з додатковим ступенем охолодження на базі безмашинного охолоджувача (рис. 8).

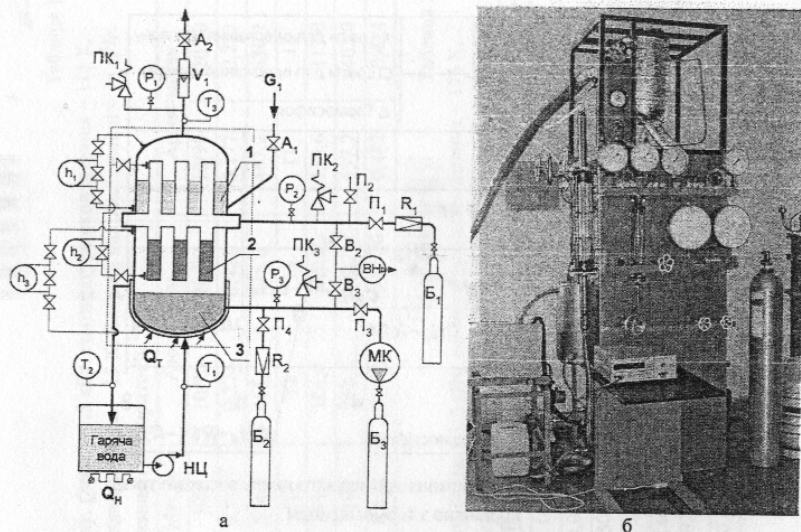


Рис. 5. Схема (а) та зовнішній вигляд (б) експериментальної установки для дослідження термосифону. 1 – азотна порожнина; 2 – порожнина проміжного холодоагенту; 3 – речовина, що охолоджується; ВН – вакуумний насос; МК – мембранний компресор; НЦ – циркуляційний насос;  $h_1, h_2, h_3$  – вимірювачі рівня;  $V_1$  – вимірювач витрати азоту;  $B_1$  – балон з проміжним холодоагентом;  $B_2, B_3$  – балони з речовиною, що охолоджується

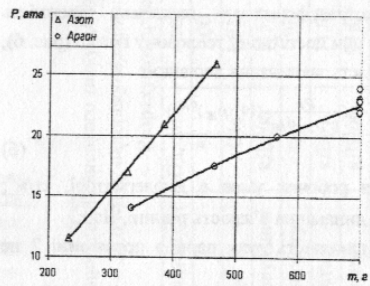


Рис. 6. Залежність тиску в термосифоні від маси заправки

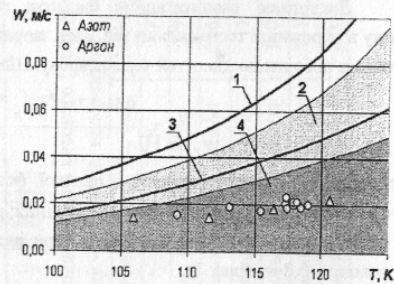


Рис. 7. Швидкість руху пари в порожнині посередника залежно від температури і робочого тіла в термосифоні

1 – швидкість заклинання; 2 – область робочих швидкостей при роботі на азоті; 3 – швидкість заклинання; 4 – робоча область при роботі на аргоні

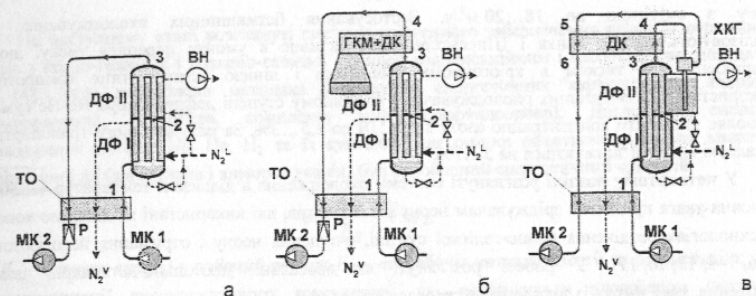


Рис. 8. Схеми установок, що реалізують різні способи охолодження дефлегматора. а – кипіння рідкого азоту при зниженому тиску в II ступені дефлегматора; б – додаткова ступінь конденсації на основі криогенної газової машини (КГМ+ДК); в – додатковий конденсатор (ДК), який охолоджується хвильовим криогенератором (ХКГ); ТО – теплообмінники; ДФ I, ДФ II – I-а і II-а ступінь дефлегматора; ВН – вакуумні насоси; Р – редуктори; МК – мембранні компресори

Дослідження показали, що збагачення суміші в дефлегматорі раціонально проводити в 2-х або 3-х ступенях (рис.9, 10). За рахунок цього на виході забезпечується мінімальна температура суміші (і концентрація домішки –  $N_2$ ).

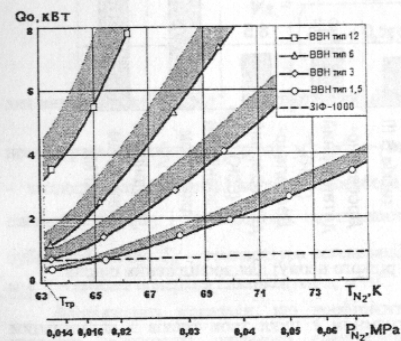


Рис. 9.  $Q$ - $T$  характеристики охолоджувачів на основі вакуумування і газових машин.  $T_{тр} = 63,15$  К – температура замерзання азоту у ванні, що охолоджується

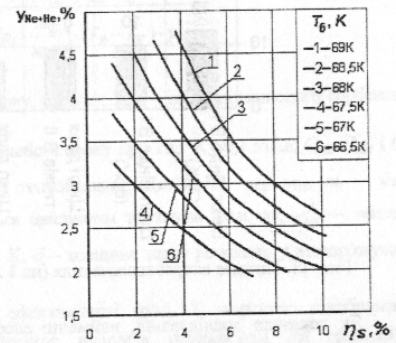


Рис. 10. Концентрація неону-гелієвої суміші на виході (г. 5) залежно від ККД (ХКГ) криогенератору  $\eta_s$  і температури на виході з додаткового конденсатора

Одноступінчатая КГМ ЗІФ-1000 вітчизняного виробництва здатна забезпечувати холодовидатність 600 Вт при температурах до 65 К, що допускає очищення Ne-He суміші від

азоту з витратою до 18...20 м<sup>3</sup>/ч. Застосування безмашинних охолоджувачів, що реалізують ефекти Ранка і Шпренгера, перспективно в умовах перепаду тиску, що є, наприклад, між тиском в криогенному сепараторі і лінією всмоктування компресора. Використання безмашинних охолоджувачів у фінішному ступені дефлегматора Ne-Ne суміші дозволяє зменшити концентрацію азоту з 7,5...10 до 2,5...3%. За рахунок цього транспортні і складські витрати знижуються на 5...7%.

У четвертому розділі розглянуті системи охолодження в діапазоні температур 4...30 К. Основна увага приділена зріджувачам неону різних типів, які використані як джерело холоду в технологіях розділення неону-гелієвої суміші, очищення неону і отримання його ізотопів [4, 6, 7-9, 13, 16, 17]. У роботі розглянуті як дросельні, дросельно-детандерні схеми зрідження, так і цикли із зовнішніми джерелами холоду.

На рис. 11 приведена діаграма питомого енергоспоживання різних зріджувачів неону з урахуванням реальних характеристик додаткових джерел холоду (КТУ і КГМ).

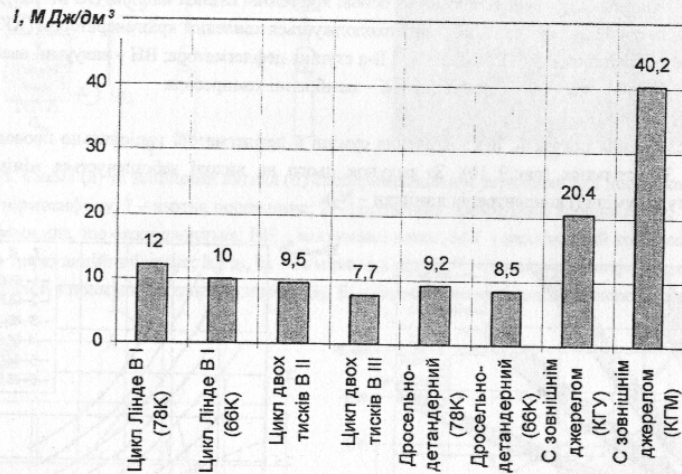


Рис. 11. Питоме енергоспоживання (на 1 л рідкого неону) для досліджених циклів

Як показали дослідження, найменш енергосним є цикл двох тисків з паралельним включенням компресорів. Енергоспоживання циклів середнього тиску з детандером і циклом двох тисків з послідовним з'єднанням компресорів практично однакове, і його значення трохи нижче дросельного циклу високого тиску з вакуумуванням азоту (66 К). Питоме енергоспоживання циклів із зовнішніми джерелами холоду значно (у 2 і більше разів) вище дросельних і дросельно-детандерних циклів. Тому включення зовнішнього джерела холоду в цикл зрідження має сенс в тому випадку, коли це джерело є «невикористаним» як, наприклад, у разі наявної ексергії пари гелію в процесі його газифікації і закачування в балони.

На наступному етапі розглянуті системи криогенного забезпечення процесів отримання гелію з неону-гелієвої і воднево-гелієвої сумішей конденсаційним і адсорбційним методами [12, 14]. Була розроблена методика розрахунку енергетичних характеристик апаратів (виморожувача, адсорбера, комплексу дефлегматор+адсорбер). Досліджені системи охолодження на базі Ne, He, H<sub>2</sub> та їх сумішей. Для оцінки ефективності різних апаратів періодичної дії (адсорберів і виморожувачів) був вироблений енергетичний критерій:

$$\psi = \frac{E_W}{E_R} \cdot \frac{y_2}{y_1} \cdot \tau_E, \quad (7)$$

де  $E_W$  – витрати енергії в робочий період;  $E_R$  – «неробочі» витрати енергії на регенерацію;  $y_2, y_1$  – концентрації висококиплячого компонента, що поглинається адсорбером (неону) і низькокиплячого, такого, що є продуктом (гелію);  $\tau_E$  – ексергетична функція  $\tau_E = \frac{T_{OC} - T_W}{T_W}$ ;

$T_{OC} = 300$  К – температура навколишнього середовища;  $T_W$  – робоча температура, К. Критерій ефективності  $\psi$  показує ступінь досконалості апарату періодичної дії з урахуванням складності сепарації суміші і температурного рівня охолодження і розраховується за формулами:

$$\psi_S = \frac{q_{NE}^S \cdot a_{NE} \cdot \rho_{NE}^n \cdot y_{NE} \cdot \tau_E}{\left( C_{PS} + C_{PM} \cdot \frac{m_M}{m_S} + 0,5 \cdot C_{PI} \cdot \frac{m_I}{m_S} \right) \cdot (T_R - T_W) \cdot y_{NE}} \quad (8)$$

для адсорбційних апаратів і

$$\psi_R = \frac{r_{NE}^R \cdot \delta \cdot f \cdot \rho_{NE}^T \cdot y_{NE} \cdot \tau_E}{\left( C_{PM} + 0,5 \cdot C_{PI} \cdot \frac{m_I}{m_M} \right) \cdot (T_R - T_W) \cdot y_{NE}} \quad (9)$$

для виморожувачів, де  $q_{NE}^S$  – теплота сорбції неону, кДж/кг;  $V_{NE}$  – об'єм поглиненого сорбентом неону протягом робочого періоду, м<sup>3</sup>;  $\rho_{NE}^n$  – щільність неону при 293 К і 0,1 МПа;  $C_{PS}, C_{PM}$  і  $C_{PI}$  – теплоємності сорбенту, корпусу адсорбера і теплоізоляції, Дж/(кг·К);  $m_S, m_M, m_I$  – маса елементів корпусу і теплоізоляції, що піддаються циклічному тепловим діям, кг;  $r_{NE}^R$  – теплота сублимації неону;  $T_R$  – температура регенерації, К;  $\delta$  – товщина шару речовини у виморожувачі, мм;  $f$  – питома поверхня виморожувача, м<sup>2</sup>/м<sup>3</sup>.

Дослідження показали, що коефіцієнт ефективності (рис. 12) коректно відображає характер залежності питомого енергоспоживання апаратів періодичної дії (рис. 13). Винятком є виморожувач. Це пов'язано з тим, що вихідними даними для розрахунку послужили досить високі енергетичні характеристики КГУ-600 як джерела холоду.

Як показали розрахунки, найвищий коефіцієнт ефективності у виморожувача. Це пояснюється порівняно високою «поглинаючою здатністю» виморожувачів (1...3 кг Ne/кг металу) по відношенню до адсорбційних апаратів (0,5...0,8 кг Ne/кг). Для адсорбційних апаратів коефіцієнт ефективності зменшується зі збільшенням робочої температури, що відповідає характеру поведінки ізотерм сорбції.

Запропонований критерій дозволяє здійснити попередній вибір типу сепаратора і

прогнозувати оптимальний рівень його робочих температур. Відсіювання неефективних рішень в початковий період проектування значно знижує витрати на розробку системи, зменшує часовий інтервал від формування технічного завдання до видачі готової продукції.

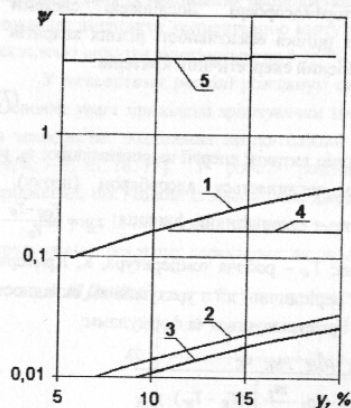


Рис. 12. Результати розрахунку коефіцієнта ефективності

1-3 адсорбція при  $T = 28$  К (1);  $T = 66$  К (2) та  $T = 77$  К (3); 4 – використання дефлегматору перед адсорбером при  $T = 28$  К; 5 – виморожування при  $T = 15$  К

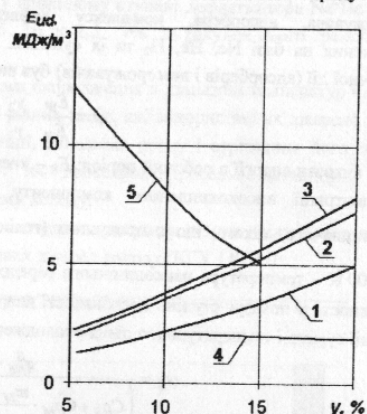


Рис. 13. Питоме енергоспоживання різних установок періодичної дії

### ВИСНОВКИ І РЕЗУЛЬТАТИ

У дисертації отримано нове рішення науково-практичної задачі, суть якої складає теоретичне обґрунтування, методична розробка і експериментальне підтвердження основних принципів підвищення ефективності процесів криогенної сепарації сумішей в інтервалі температур від 300 К до 4 К. Завдання вирішене шляхом адаптації різноманітних процесів розділення газів до мінімальної витрати енергії в повному життєвому циклі виробництва кінцевих продуктів: інертних (He, Ne, Kr і Xe) і технічних ( $SF_6$ , CnFm) газів високої чистоти.

На основі проведеного дослідження сформульовані наступні головні висновки:

1. Для енергетичного забезпечення роботи сепараторів в інтервалі температур 4...300 К допустиме використання практично всіх відомих способів розділення газів. Комплексний підхід до вибору системи охолодження, систематизація технологічних прийомів отримання інертних (технічних) газів дозволив встановити переважні варіанти теплохолодозабезпечення, що відрізняються простотою реалізації і мінімальним питомим енергоспоживанням.

2. Залежно від структури технологічного процесу отримання кінцевих продуктів встановлено, що:

– в установках попереднього очищення доцільне застосування вбудованих циклів охолодження на основі робочого тіла, що отримується шляхом відбору з системи сепарації в

точці концентрації низькокиплячих компонентів, наприклад, над дефлегматором колони ректифікації;

– при отриманні продуктів чистотою  $\geq 99,999\%$  переважно використовувати ізолювані контури теплохолодозабезпечення сепараторів або вбудовані цикли на основі мембранних компресорів;

– для виключення конденсації продукту, що очищається, при тиску  $P_{роб}$  в адсорбері, що охолоджується низькотемпературним холодоагентом як посередником, раціонально використовувати цей же продукт, киплячий при  $P = (1,2...1,5) \cdot P_{роб}$ .

3. В області температур помірного холоду (185...300 К) доцільне застосування пароконденсійних холодильних машин. Комбіновані схеми теплохолодозабезпечення з використанням теплоти конденсації холодильної машини здатні забезпечити нагрівання кубу колони ректифікації або регенерацію адсорбера. При цьому істотно (у 1,5...2 рази) знижується енергоспоживання установки сепарації.

4. Рідкий азот може застосовуватись як основний холодоагент в інтервалі температур 77...185 К. Для забезпечення ректифікації речовин з достатньо високою температурою потрійної точки (збагачення, витягання або розділення криптону і ксенону) необхідно застосовувати спеціальні прийоми для запобігання намерозування продукту, простішими з яких є:

– підвищений тиск всмоктування в азотному рефрижераторі або розімкненому циклі на базі випаровування рідкого азоту;

– передача теплоти із застосуванням посередника в термосифоні.

Питоме енергоспоживання установки ректифікації при роботі з використанням термосифону з азотом в якості основного холодоагенту в 2...3 рази нижче, ніж для інших способів криогенного забезпечення.

5. Одноступінчаті КГМ ЗФ-1000 і ЗФ-700 вітчизняного виробництва здатні забезпечувати холодовидатність 600 Вт і 420 Вт, відповідно, при температурі близько 65 К. Це дозволяє понизити зміст азоту на виході з дефлегматору до 2...2,5% і при забезпеченні витрати початкової суміші на вході в інтервалі 13...20 м<sup>3</sup>/год.

6. Застосування безмашинних охолоджувачів на основі ефектів Ранка і Шпренгера перспективне в умовах існуючої різниці тиску, наприклад, між криогенним сепаратором і всмоктуючою лінією компресора. Використання безмашинних охолоджувачів у фінішному ступені дефлегматора Ne-Ne суміші дозволяє зменшити концентрацію азоту з 7,5...10 до 2,5...3%. За рахунок цього транспортні і складські витрати знижуються на 5...7%.

7. Зрідження неону (при  $V > 20$  м<sup>3</sup>/год) і криогенне забезпечення ректифікації неон-гелієвої суміші з використанням доступних технічних засобів рекомендовано проводити за допомогою дросельних циклів двох тисків  $P_{пр}$  і  $P_2$  з паралельним включенням мембранних компресорів. При  $P_2 = 20$  МПа оптимальний проміжний тиск складає  $P_{пр} = 1,6...2,0$  МПа. Використання зовнішніх гелієвих рефрижераторів в промислових умовах нерационально. В порівнянні з дросельними циклами високого тиску і детандерними циклами середнього тиску витрати енергії в цьому випадку збільшуються в 2...5 разів (з 8...12 до 20...40 МДж/л).

## АНОТАЦІЯ

Дьяченко О.В. Вдосконалення систем охолодження в технологіях одержання газів високої чистоти. – Рукопис. Дисертація на здобуття вченого ступеня кандидата технічних наук за фахом 05.05.14 – «Холодильна, вакуумна та компресорна техніка, системи кондиціонування». – Одеська державна академія холоду, Одеса, 2009 р.

Проведений аналіз методів сепарації, технологічних послідовностей видобування і очищення технічних газів. Розглянуті процеси дефлегмації, ректифікації, адсорбції і виморожування. Проаналізовані прийоми охолодження для забезпечення процесів сепарації в діапазоні температур 4...300 К. Вивчені схеми включення СТХЗ в ректифікаційні і адсорбційні системи очищення, розраховані питомі енерговитрати різних установок, вказані шляхи вдосконалення СТХЗ. Сформульовані умови, при яких досягаються допустимі коефіцієнти видобування і якість продуктів при мінімальних енерговитратах. Експериментально досліджена робота термосифону, вбудованого в дефлегматор ректифікаційної колони універсальної установки для видобування криптону і ксенону. Отримані  $Q-T$  характеристики модифікованих криогенних газових машин ЗІФ-700 і ЗІФ-1000 при роботі в інтервалі температур 50...80 К. Розроблений енергетичний критерій для порівняння установок періодичної дії (виморожувачів і адсорберів) різної продуктивності, що працюють в інтервалі температур 4...77 К.

Ключові слова: *сепарація; адсорбція; ректифікація; очищення; системи теплохолодозабезпечення; гелій; неон; криптон; ксенон; фреони; криогенна газова машина.*

## АННОТАЦИЯ

Дьяченко О.В. Совершенствование систем охлаждения в технологиях получения газов высокой чистоты. – Рукопись. Дисертация на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.05.14 – «Холодильная, вакуумная и компрессорная техника, системы кондиционирования». – Одесская государственная академия холода, Одесса, 2009 г.

Проведен анализ методов сепарации, технологических последовательностей получения и очистки технических газов. Рассмотрены процессы дефлегмации, ректификации, адсорбции, виморожування. Проанализированы приемы охлаждения для обеспечения процессов сепарации в диапазоне температур 4...300 К.

В интервале температур 77...300 К исследованы системы очистки R14, R216, R152a, RC318, SF<sub>6</sub>, системы обогащения криптоно-азотного и ксеноно-азотного концентратов. Изучены схемы включения СТХС в ректификационную и адсорбционную системы очистки, рассчитаны удельные энергозатраты различных установок, показаны пути совершенствования СТХС. Сформированы условия, при которых достигаются приемлемые степени извлечения и качество продуктов при минимальных энергозатратах. Экспериментально исследована работа термосифона, встроенного в дефлегматор ректификационной колонны универсальной установки для извлечения криптону и ксенона. Получена зависимость давления (температуры) в термосифоне от давления в колонне и массы хладагента-посредника.

В диапазоне температур 30...77 К исследованы системы криогенного обеспечения промышленных дефлегматоров. Изучено энергопотребление последней ступени аппарата на базе

базе вакуумного насоса, криогенной газовой машины и безмашинных аппаратов. Экспериментально получены  $Q-T$  характеристики модифицированных криогенных газовых машин ЗІФ-700 и ЗІФ-1000 при работе в интервале температур 50...80 К.

В интервале температур 4...30 К исследованы ожижители неона, используемые в качестве источника холода в технологиях разделения неон-гелиевой смеси, очистки неона и получения его изотопов. Рассмотрены как дроссельные, дроссельно-детандерные схемы ожижения, так и циклы с внешними источниками холода.

Рассмотрены системы криогенного обеспечения процессов получения гелия из неонгелиевой и водородогелиевой смесей конденсационным и адсорбционным методами. Разработана методика расчета энергетических характеристик аппаратов (вымораживателя, адсорбера, комплекса дефлегматор-адсорбер). Разработан энергетический критерий для сравнения установок периодического действия (вымораживателей и адсорберов) различной производительности, работающих в интервале температур 4...77 К.

Ключевые слова: *сепарация; адсорбция; ректификация; очистка; системы теплохолодозабезпечення; гелій; неон; криптон; ксенон; фреоны; криогенна газова машина.*

## ABSTRACT

Diachenko O.V. Improvement of refrigerating systems in technologies of production of high purity gases – Manuscript. Dissertation for the degree of Candidate of Science (engineering), specialty 05.05.14 – “Refrigerating, vacuum and compressor techniques, conditioning systems”. – Odessa State Academy of Refrigeration, Odessa, 2009.

The separation methods, technological sequences of receiving and purifying the technical gases were analyzed. There were considered processes in reflux condensers, rectification, adsorption, freezing. The cooling acceptance for ensuring the separation processes within the range of temperature 4...300 K was analyzed. There were studied schemes of cut-in heating and refrigerating systems (HRS) in rectification and adsorption purifying systems, calculated of specific energy expenses of different installations, shown way of improvement HRS. There were formed conditions, under which are reached the acceptable degrees of extraction and products quality under minimum energy expenses. Experimental work of the thermosiphon in the reflux condenser of rectification column of universal installation for extraction of krypton and xenon built-in was explored. There were received the  $Q-T$  features of modified cryogenic gas machines ZIF-700 and ZIF-1000 when they work in the temperature interval 50...80 K. Energy criterion for comparison of installation periodic functioning (freezers and adsorbers) of different capacity, working in the range of temperature 4...77 K was developed.

Keywords: *separation; adsorption; rectification; purifying; heating and refrigerating systems; helium; neon; krypton; xenon; freons; gas cryogenic machine.*