

Автореферат
СЗ7

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ОДЕСЬКА ДЕРЖАВНА АКАДЕМІЯ ХОЛОДУ

СИМОНЕНКО ЮРІЙ МИХАЙЛОВИЧ

УДК 536. (043.3); 621.565:621.59, 661.9

**НАУКОВО-ТЕХНОЛОГІЧНІ ОСНОВИ
ПІДВИЩЕННЯ ЕФЕКТИВНОСТІ
КРІОГЕННОЇ СЕПАРАЦІЇ РІДКІСНИХ ГАЗІВ**

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

АВТОРЕФЕРАТ

дисертації на здобуття наукового ступеня
доктора технічних наук

Підписано до друку 15.02.2010 р. Формат 60×90/16. Об'єм 0,9 умов. друк. арк.
Замовлення № 28. Тираж 100 прим.

м. Одеса. Видавничий центр ОДАХ

Одеса – 2010

Дисертація є рукописом.

Робота виконана в Одеській державній академії холоду Міністерства освіти і науки України.

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

Офіційні опоненти: доктор технічних наук, професор,
Бондаренко Станіслав Іванович,
Фізико-технічний інститут низьких температур
ім. Б.І. Веркіна НАН України

доктор технічних наук, професор,
заслужений діяч науки і техніки України
Вассерман Олександр Анатолійович,
Одеський національний морський університет
МОН України

доктор технічних наук, професор,
Юферов Володимир Борисович,
Національний науковий центр
«Харківський фізико-технічний інститут».

Захист дисертації відбудеться 25 березня 2010 р. о 14³⁰ годині в ауд. 108 на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 41.087.01 при Одеській державній академії холоду, за адресою: вул. Дворянська, 1/3, м. Одеса, Україна, 65082.

Дисертацію можна ознайомитись у бібліотеці ОДАХ за адресою: вул. Дворянська, 1/3, м. Одеса, 65082.

Изм.	
Лист	
№ докум.	

2010 г.

Образователя.

Рассчитаем

max = 0,89 · 104,67

max + I d max

100

+

В.І. Мілованов



ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Одним із резервів підвищення експортного потенціалу України є отримання чистих рідкісних газів і створення установок для їх виробництва. Інертні гази – гелій, неон, криптон і ксенон – мають унікальні фізико-хімічні властивості, які роблять їх незамінними в багатьох сферах застосування. Вказані продукти вилучають з побічних газових сумішей, що утворюються при роботі потужних установок розділення повітря (УРП). Наша країна має розвинений металургійний комплекс, який є сировинною базою для отримання інертних газів. В металургійній галузі зосереджено 30 крупних УРП, що переробляють на годину більше ніж 5 мільйонів м³ повітря. У цьому «потоці» містяться неон, криптон і ксенон в кількості, еквівалентній обсягу їх світового виробництва.

Вдосконалення технологій переробки побічних газових сумішей дозволить Україні утримувати і розвивати провідні позиції серед світових виробників рідкісних газів в умовах підвищених вимог до економії енергоресурсів і екологічної безпеки. Видобування концентратів рідкісних газів сприяє зниженню собівартості основних продуктів УРП – кисню і азоту. Тому створення комплексу ефективних і безвідходних технологій для отримання високочистих неону, гелію, криптону і ксенону є *актуальною науково-технологічною проблемою*, вирішенню якої присвячена дана дисертація.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційна робота виконувалася у відповідності до наукової тематики Одеської державної академії холоду МОН України, в рамках пріоритетних напрямків розвитку науки і техніки: «Новітні і ресурсозберігаючі технології в енергетиці, промисловості і АПК», згідно із Законом України «Про пріоритетні напрямки розвитку науки і техніки» від 11.07.2001 № 2623 - ІІ.

Основні результати роботи були отримані в процесі виконання науково-дослідних тем: 06/13 п «Розробка комплексної технології одержання неону і гелію високої чистоти з атмосфери», номер державної реєстрації 0106U002627; 09/01 «Розробка, виготовлення і випробування стендового обладнання для дослідження процесів ректифікації і адсорбції» і № 6043 «Дослідити, розробити і створити зразок криогенного комплексу для випробування криоізоляції» (27366-093-ДСП). У названих НДР автор дисертаційної роботи брав участь як відповідальний виконавець і науковий керівник.

Мета і завдання дослідження. Мета дослідження полягає в розробці науково-технологічних основ ефективних методів криогенної сепарації рідкісних газів в процесах їх отримання з низькопотенційних газових потоків УРП, подальшого збагачення і остаточного очищення.

Для досягнення наміченої цілі були поставлені і вирішені наступні основні задачі:

– термодинамічний і техніко-економічний аналіз існуючих криогенних технологій видобування, збагачення і очищення рідкісних газів для встановлення рівня їх енергетичної ефективності і екологічної безпеки;

– уточнення математичних моделей термодинамічної і фазової поведінки газових

сумішей, що містять у вигляді компонентів рідкісні гази (He, Ne, Kr, Xe) в широкому діапазоні температур і тисків;

– вивчення хвильових і вихрових процесів в безмашинних криогенераторах і сепараторах з метою підвищення енергетичної ефективності і розширення сфери їх застосування;

– визначення оптимальних конструктивних і експлуатаційних параметрів промислових адсорберів для попереднього очищення He-Ne-суміші, отримання спектрально чистого гелію і стабільних ізотопів інертних газів;

– вивчення закономірностей збагачення газового потоку Kr і Xe методами десублімації і в умовах безперервної адсорбції в шарі рухомого сорбенту;

– дослідження методів криогенного забезпечення фазових сепараторів неонгелієвої суміші;

– удосконалення технологій отримання ізотопів ^{20}Ne і ^{22}Ne .

Об'єкти дослідження – побічні низькопотенційні газові потоки УРП, що містять рідкісні гази.

Предмет дослідження – процеси криогенної сепарації рідкісних газів: гелію, неону, криптону і ксенону.

Методи дослідження:

– аналітичні дослідження процесів періодичної і безперервної адсорбції;

– експериментальне дослідження процесів в статичних і рухомих шарах сорбенту при $T = 55 \dots 100 \text{ K}$;

– математичне моделювання термодинамічної і фазової поведінки газових сумішей, що містять рідкісні гази, на базі рівняння стану Редліха-Квонга-Соава;

– експериментальне вивчення процесів охолодження і сепарації в газодинамічних апаратах при $T = 28 \dots 300 \text{ K}$.

Наукова новизна одержаних результатів. У роботі вперше:

– проведено комплексний аналіз існуючих криогенних технологій отримання, збагачення і очищення гелію, неону, криптону і ксенону; виявлені резерви енергозбереження, підвищення якості і частки вилучення цільових продуктів; доведена можливість створення єдиної технологічної послідовності безвідходного отримання інертних газів;

– отримані залежності тиску насичення від температури для багатокомпонентних газових концентратів He-Ne- N_2 і Kr-Xe- O_2 - N_2 - CH_4 ; вдосконалено математичну модель термодинамічної і фазової поведінки газових сумішей на основі азоту, кисню, метану і інертних газів;

– запропоновано узагальнюючий критерій ефективності для оптимізації геометричних характеристик адсорбера в залежності від властивостей сорбенту, складу суміші і способу регенерації;

– встановлені фізико-технологічні умови видобування криптону і ксенону з низькопотенційних сумішей на основі кисню (0,01% Kr і 0,001% Xe) шляхом поглинання в

рухомому шарі сорбенту при $T \approx 100 \text{ K}$, а також методом виморожування при $T = 65 \dots 100 \text{ K}$;

– розроблені принципи отримання в ректифікаційних колонах ізотопів ^{20}Ne і ^{22}Ne з ізотопним відношенням $> 99,95\%$ і вмістом побічних домішок не більш ніж 0,001%;

– проведено техніко-економічний аналіз єдиного виробничо-транспортного комплексу і обґрунтовано оптимальний рівень початкового збагачення неонгелієвого концентрату.

Наукові положення:

1. Маломасштабні вихрові апарати здатні виконувати функції сепараторів та охолоджувачів потоку при неонових температурах і діаметрі камери енергетичного розділення, принаймні, до 2 мм.

2. Для заданого об'єму сорбенту V в умовах періодичної адсорбції ефективне очищення неонгелієвого потоку від азоту при температурах 80 K спостерігається при відношеннях довжини каналу до діаметру L/D від 30 до 80. При адсорбційних технологіях отримання спектрально чистого гелію значення L/D мають знаходитись в інтервалі від 250 до 350, при $28 < T < 80 \text{ K}$, відповідно.

3. Існує оптимальний рівень температури регенерації сорбенту, який визначається вартисими показниками цільових продуктів, електроенергії і рідкого азоту, що використовується в розімкнутому циклі охолодження адсорберу.

4. Вибір раціональних технологічних прийомів та рівня початкового збагачення неоновому концентрату визначається взаємним впливом витрат на створення і забезпечення роботи системи збагачення і транспортних послуг. При перевезенні сировини до пункту переробки автомобільним транспортом на відстань менш ніж 1350 км оптимальним є збагачення суміші в дефлегматорах при температурах 66...78 K і тискові, що наближаються до робочих тисків нижньої колони установки розділення повітря.

Обґрунтованість і достовірність наукових положень, висновків і рекомендацій визначаються:

– коректною постановкою завдань і підтвердженням адекватності теоретичних моделей експериментальним даним;

– використанням сучасних програмних засобів для побудови рівнянь стану і розрахунку теплофізичних властивостей сумішей;

– застосуванням високоточних пристроїв для контролю об'ємної концентрації компонентів суміші і ізотопного складу речовин.

Практичне значення одержаних результатів. В результаті проведених досліджень підвищена ефективність адсорбційних блоків очищення He-Ne-суміші за рахунок скорочення тривалості непродуктивної фази циклу; встановлена оптимальна температура регенерації адсорберів з урахуванням втрат продукту і способу підведення теплоти до шару сорбенту; введена в експлуатацію адсорбційна система для отримання спектрально чистого гелію з віддугтєвого потоку неоновому виробництва.

Розроблені і впроваджені у практику технологічні принципи розділення багатоконпонентних сумішей інертних газів і їх ізотопів методом фронтальної хроматографії.

Створені дослідно-промислові апарати для отримання Kr і Xe в рухомому шарі сорбенту і методом десублімації. Разом з витяганням важких інертних газів вирішено завдання заміщення кисню азотом, що сприяє безпеці подальших стадій очищення.

Проведена оцінка впливу експлуатаційних чинників на ступінь витягання і склад потоку в процесі попереднього збагачення Ne-Ne-концентрата при $T = 64 \dots 78$ К. Запущені у виробництво п'ять моделей промислових дефлегматорів.

Спроекована система отримання ізотопів неону методом ректифікації і розроблені оригінальні контури кріогенного забезпечення на рівні $T = 28$ К. Експериментальним шляхом виявлені оптимальні експлуатаційні режими розділення ізотопної пари $^{22}\text{Ne} - ^{20}\text{Ne}$.

Результати дисертаційної роботи використані на ряді підприємств металургійної промисловості України і Росії у вигляді технічних рішень, рекомендацій і інструкцій щодо експлуатації устаткування, що підтверджується відповідними актами впровадження.

Особистий внесок здобувача полягає в постановці наукових завдань, вирішенні теоретичних і практичних питань, розробці математичних моделей і алгоритмів, створенні експериментальних стендів, виборі режимів і методів вимірювань, аналізі і узагальненні дослідних даних. Авторіві також належать схемні і конструктивні рішення більш ніж двадцять типів промислових установок, впроваджених на діючих виробництвах для видобування і очищення рідкісних і технічних газів.

Апробація результатів дисертації. Основні результати досліджень були представлені і обговорювалися на міжнародних конференціях «Stuogenics» (Прага, Чехія, 1998, 2000, 2002, 2004, 2006, 2008 рр.); на Міжнародній науковій конференції МДТУ ім. М.Е. Баумана «Промислові гази» (Москва, 2009); на міжнародних конференціях «Сучасні проблеми холодильної техніки і технології» (Одеса, 2001, 2002, 2003, 2005, 2009 рр.); на 22-му міжнародному конгресі з холоду (Шанхай, КНР, 2008 р.); на Міжнародній конференції з кріогеніки і холоду (Пекін, КНР, 2007 р.); на XI-й Російській конференції з теплофізичних властивостей речовин (Санкт-Петербург, 2005 р.); на 2-ій міжнародній науково-практичній конференції «Кріогенні технології і устаткування. Перспективи розвитку» (Москва, 2005 р.); на 21-му міжнародному конгресі з холоду (Вашингтон, США, 2003 р.); на міжнародних семінарах «Підвищення ефективності і безпеки виробництв продуктів розділення повітря, УА-СИГМА» (Одеса, 2001, 2003, 2005, 2007, 2009); на 12-му симпозіумі по кріогенній техніці Американського інституту хімічного машинобудування (AIChE) (Атланта, США, 2000 р.); на XX конгресі міжнародного інституту холоду IIR (Сідней, Австралія, 1999 р.); на Міжнародній науково-технічній конференції «Холодильна техніка Росії. Стан і перспективи напередодні XXI століття» (С.-Петербург, 1998); на Науково-технічній конференції «Проблеми екології і ресурсозбереження» (Чернівці, 1991); на всесоюзних науково-технічних конференціях з

дослідження вихрового ефекту і його застосуванні в техніці (КуАІ ім. С.П. Корольова, Куйбишев/Самара 1983, 1984, 1986, 1991 рр.).

Публікації. За темою дисертації опублікована монографія і 114 друкованих робіт. У тому числі 42 роботи видано в періодичних виданнях і збірниках наукових праць, рекомендованих ВАК України; одержано 27 авторських свідоцтв і патентів; у вигляді доповідей і тез в збірниках наукових робіт регіональних і міжнародних конференцій опубліковано 45 статей.

Об'єм і структура дисертації. Дисертація складається з вступу, семи розділів, основних результатів і висновків, списку використаної літератури з 508 найменувань бібліографічних джерел, і додатків. У ній міститься 274 сторінки основного тексту, 220 рисунків і 88 таблиць.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ

У вступі обґрунтована актуальність теми дисертаційної роботи, сформульовані цілі і завдання досліджень; представлені наукова новизна і практична цінність наукових результатів, приведених в роботі.

У **першому розділі** дається аналіз загальних ознак схемних рішень кріогенних установок для виробництва рідкісних газів; розглядаються основні етапи технології отримання *гелію* і *неону*, починаючи від первинного збагачення концентрата в місяях видобування до детального розгляду можливих схем отримання кінцевого продукту. Представлено аналіз контурів кріогенного забезпечення сепараторів, що працюють в широкому інтервалі температур.

Класичні технології видобування *криптон*у і *ксенон*у порівнюються на основі SWOT-аналізу, який базується на систематизації знань про поточну ситуацію і тенденції в області традиційних технологій отримання Kr і Xe. Попередній аналіз виробництв і проведений інформаційний пошук свідчать про відсутність єдиного підходу до формування технологічних послідовностей видобування рідкісних газів. Часто на підприємствах розгорнені тільки окремі фрагменти технологічного ланцюга, частіше – його початкових стадій.

Показано, що окремі ланки виробничої послідовності не узгоджені між собою. Вони інколи формуються з елементів, які здатні поєднуватись лише умовно, бо були створені в різні роки, різними виробниками, іноді без урахування єдиної цільової функції виробництва. В результаті такого злиття найменш потужна ланка обмежує продуктивність всього ланцюжка. Апарати, що мають підвищений потенціал, вимушено експлуатуються періодично або в нештатних умовах. У таких системах не виключені процеси, що повторюються, і, як наслідок, спостерігаються невинуваті експлуатаційні витрати.

На основі проведеного аналізу сформульовано окремі задачі досліджень.

Другий розділ дисертації присвячений уточненню моделей термодинамічної і фазової поведінки рідкісних газів у складі сировинних концентратів і продуктів їх збагачення. Властивості чистих рідкісних газів достатньо вивчені і описані в літературі. Наявні дані

дозволяють з прийнятною для інженерних розрахунків похибкою 5...7% прогнозувати теплофізичні властивості парової і рідкої фаз в сепараторах конденсаційного типу.

До складу неонгелієвих концентратів входять три основні компоненти: гелій, неон і азот. Криптоновий концентрат, який отримується адсорбційними методами, містить такі компоненти: Kr – 1...15%; O₂ – 0,5...20%; CH₄ – 1...20%; R14 – 0...0,1%; Xe – 0...3%; решта – N₂. Ксеноновий концентрат: Xe – 1...85%; Kr – 0,1...4%; O₂ – 0,1...4%; CH₄ – 0,1...4%; R116 – 0...0,01%; C₂H₆ – 0,2...5%; CO₂ – 0...0,1%; C₃H₈ – 0...1%; решта – N₂. Основними компонентами криптоноксенонової сировини є O₂, N₂, CH₄, Kr і Xe.

Для опису термодинамічних властивостей і фазової рівноваги в концентратах інертних газів в представленій роботі використана однорідна модель рівняння стану Редліха-Квонга-Соава (PKC, Soave, 1972):

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a(T, \omega)}{v(v+b)}, \quad (1)$$

де R – універсальна газова постійна, Дж/(кмоль·К); T – температура, К; v – питомий об'єм, м³/кг; ω – фактор ацентричності.

Параметри a і b залежать від молярних концентрацій x_i і x_j компонентів i і j . Вони визначаються квадратичними залежностями від складу і класичними правилами змішення для різних пар взаємодіючих молекул a_{ij} і b_{ij} :

$$a(T, \omega) = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N x_i x_j a_{ij} \quad (2)$$

$$b = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N x_i x_j b_{ij} \quad (3)$$

$$b_{ii} = 0,08664 \frac{RT_K}{P_K}, \quad (4)$$

$$a_{ii} = 0,4274 \left(\frac{R^2 T_K^2}{P_K} \right) \left\{ 1 + m \left[1 - \left(\frac{T}{T_K} \right)^{0,5} \right] \right\}^2 \quad m = 0,480 + 1,57\omega - 0,176\omega^2 \quad (5)$$

де T_K і P_K – критична температура (К) і тиск (Па) компоненту.

$$a_{ij} = \sqrt{a_{ii} \cdot a_{jj}} \cdot (1 - k_{ij}), \quad b_{ij} = \frac{b_{ii} + b_{jj}}{2} \cdot (1 - l_{ij}). \quad (6)$$

Величини k_{ij} і l_{ij} , що служать для підгонки, визначені методом найменших квадратів по алгоритму Маквардта з умови якнайкращої відповідності експериментальним параметрам. Як масив даних прийняті концентрації рідкої фази на лінії рівноваги рідина-пара для бінарних сумішей, утворених парами речовин, що входять до складу багатокомпонентної суміші. У табл.1 приведені значення k_{ij} і l_{ij} , розраховані для систем He-Ne, He-Kr, He-Xe, He-CH₄, He-O₂, He-N₂, Ne-Kr, Ne-Xe, Ne-O₂, Kr-O₂, Kr-Xe, Kr-N₂, N₂-CH₄ в інтервалі температур і тисків, характерних для процесів отримання надчистих

продуктів. Для порівняння на рис. 1 і 2 показані результати розрахунків фазових рівноваг за рівнянням (1) для бінарних сумішей Ne-N₂ і Kr-N₂.

Таблиця 1

Параметри перехресної взаємодії рівняння Редліха-Квонга-Соава

Бінарна суміш	k_{ij}	l_{ij}	Бінарна суміш	k_{ij}	l_{ij}
Гелій-неон	0,206	0,05	Гелій-азот	0,71 при $T=120$ К	0
Гелій-криптон	0,3	0		0,1 при $T=68,15$ К	
Гелій-ксенон	0,156	0,07	Азот-кисень	0	0
Неон-криптон	0	0	Азот-неон	0	0
Неон-ксенон	0	0	Азот-метан	0	0
Криптон-ксенон	0	0	Азот-криптон	0,0941 при $T=110$ К	0
Неон-кисень	-0,146	-0,17		0,204 при $T=100$ К	
Криптон-кисень	0	0	Гелій-метан	0,67	0

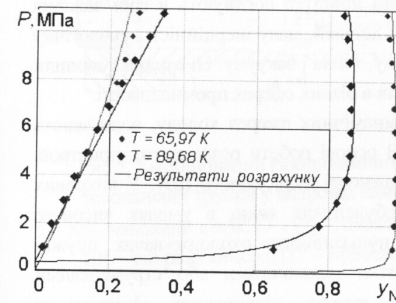
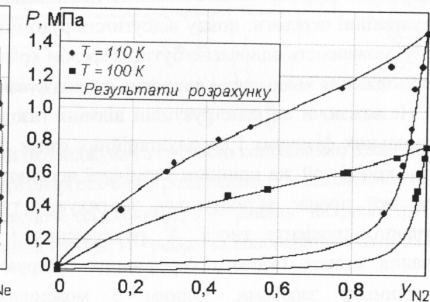
Рис. 1. Ізотерми рівноваги суміші Ne-N₂

Рис. 2. P-x діаграма системи криптон-азот

Відображення точних моделей термодинамічних властивостей чистих компонентів на прості трьохпараметричні кубічні рівняння стану дозволило вперше здійснити надійний прогноз термодинамічної поведінки неонгелієвої і криптоноксенонової сумішей в багатокомпонентних системах Ne-He-N₂ (рис. 3) і O₂-N₂-CH₄-Kr-Xe (рис. 4) в широкому інтервалі температур і тисків. Похибка опису даних по тиску не перевищувала 0,5%.

Отримана інформація дала можливість надалі виконувати розрахунки циклів і апаратів криогенних установок, що входять в технологічні послідовності виробництва чистих інертних газів: неону, гелію, криптону і ксенону. Окрім цього, на основі проведених досліджень показано, що зміна співвідношення між гелієм і неоном y_{He}/y_{Ne} в потоці (He-Ne-N₂) не надає істотного впливу на концентрацію азоту в окремих фазах. Це допускає

при експериментальних дослідженнях фазових сепараторів використовувати як газимітатори суміші з відносним змістом $y_{\text{He}}/y_{\text{Ne}}$ від 0,2 до 10.

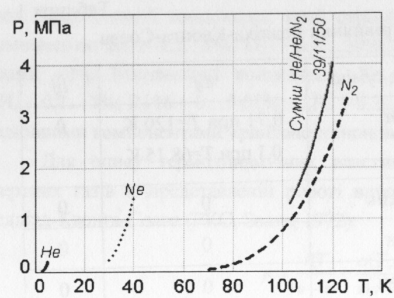


Рис. 3. Лінії насичення суміші He - Ne - N_2 заданого складу і її компонентів



Рис. 4. Криві пружності пари компонентів модельної суміші Kr - Xe - O_2 - CH_4 - N_2

У третьому розділі дано результати аналізу процесів енергорозділення і сепарації в безмашинних апаратах. Відмічено, що газодинамічні пристрої поєднують в собі важливі експлуатаційні переваги: повну відсутність рухомих деталей, малу інерційність, екологічну безпеку, можливість одночасно бути джерелом холоду, тепла і вакууму. Ці ознаки зумовили розповсюдження хвильових і вихрових охолоджувачів в різних сферах промисловості.

Незважаючи на конструктивні відмінності газодинамічних джерел холоду, вони мають ряд загальних фізичних і експлуатаційних ознак. В основі роботи розглянутих пристроїв лежить один і той же принцип термічної нерівноважності пульсуючого газу. У вихрових трубах цей процес активізується за рахунок турбулентних явищ в умовах високого радіального градієнта тиску. У резонансних і пульсуючих охолоджувачах пружні коливання стовпа газового середовища генеруються механічними або струменевими (акустичними) засобами. Одним з можливих шляхів підвищення ефективності газодинамічних апаратів є поєднання вихрового і пульсуючого ефектів енергетичного розділення.

Розробці таких комбінованих пристроїв передувала системний аналіз технічних рішень в області пульсаторів тиску газових середовищ і у сфері вихрової техніки. Показано, що в технологіях отримання рідкісних газів найбільш перспективні пристрої із охолоджуваною вихровою камерою енергетичного розділення. На відміну від класичної труби Ранка, такі апарати здатні понижувати температуру всього потоку робочого тіла і можуть органічно вписуватися в рекуперативні схеми криогенних установок. На рисунку 5 показаний комбінований охолоджувач газу, який базується на сукупному використанні процесів Ранка і Шпренгера. В його основі – неадиабатна вихрова труба з охолоджуючою оболонкою.

У вихровій камері пропонується установити гнучкий пружний фрагмент резонансного криогенератора, який здійснює коливання у вертикальній площині завдяки наявності поперечних ребер жорсткості Р. Через відкритий кінець в резонансну трубку проникає навігаючий потік із зовнішньої області вихрової камери ВК з підвищеним рівнем температури і тиску. Це сприяє відведенню додаткової кількості тепла $Q_{\text{п}}$ від закритої ділянки резонансної трубки ПТ. При проходженні через центральну область камери ВК відбувається вихлоп частково охолодженого середовища з хвильового апарату. Ця порція газу знижує температуру центральних шарів вихору, з яких формується холодний потік X вихрової труби. Доведена технічна можливість створення комбінованого охолоджувача з гнучкою резонансною трубкою у вихровій камері. Визначені розміри елементів пульсуючого пристрою, при яких основна частота власних гнучких коливань системи відповідає оптимальному частотному діапазону резонансних труб $f = 100 \dots 150$ Гц.

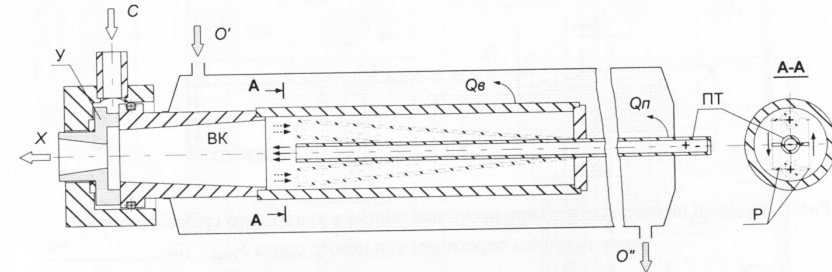


Рис. 5. Комбінований газодинамічний охолоджувач з гнучкою консольною ділянкою резонансної трубки у вихровій камері енергетичного розділення. С – стиснений газ; X – холодний потік; O' і O'' – охолоджуюче середовище; Y – “равлик” вихрової труби; ВК – вихрова камера; ПТ – пульсуюча трубка; Р – ребра на консольній ділянці ПТ

Для розширення сфери застосування безмашинних охолоджувачів на базі вихрових і резонансних апаратів запропоновано їх використовувати переважно в системах, де існують перепади тиску. В цьому випадку потрібно узгодити витратні характеристики струменевих пристроїв з технологічними параметрами установок. Як впливає з рис. 6, різні умови експлуатації (P_c, T_c) диктують необхідність зміни площі критичного перетину сопла F і основних геометричних характеристик апарату. Завдання вирішене шляхом створення пристроїв зі змінною геометрією соплового вводу без зниження енергетичної ефективності (рис. 7).

Результати досліджень (табл. 2) показали, що можливість корекції параметричного зв'язку витрати-тиск дозволяє включити даний тип охолоджувача в схему високовитратного блоку очищення Ne-He-суміші.

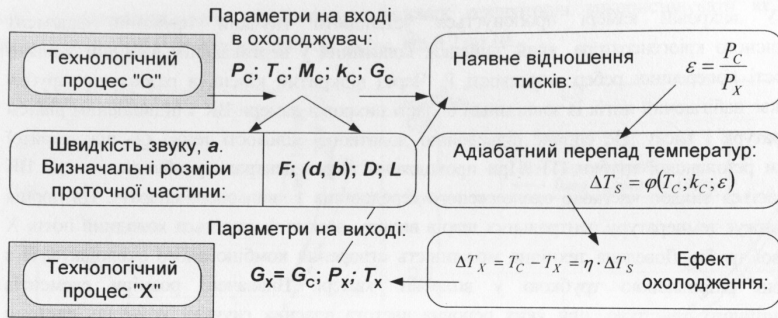


Рис. 6. Узгодження конструктивних і експлуатаційних факторів газодинамічного апарату, що використовує наявний технологічний перепад тиску

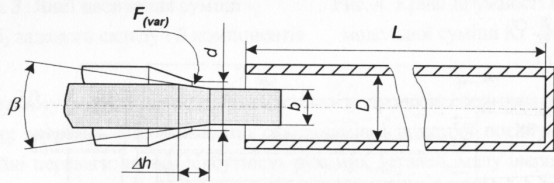


Рис. 7. Основні визначальні розміри проточної частини хвильового криогенератора з регульованим перетином кільцевого сопла $F_{(var)}$

Таблиця 2

Характеристики хвильових криогенераторів із змінною геометрією сопла

Параметр	Розмірність	Неон	Повітря
Тиск на вході в сопло P_C (абс)	МПа	0,3	
Початкова температура газу T_C	К	80	300
Швидкість звуку a	м/с	234	347
Частота коливань f	Гц	147	145
Розміри резонансної трубки	довжина L	м	0,40
	діаметр D	мм	10
Максимальна витрата продукту (при виведеній кінчній ділянці регулятора)	н.м ³ /год	90	90
Осьове переміщення кінчньої ділянки регулятора Δh	мм	0,021	0,03
Кут розкриття конуса регулятора β	град.	3,5	6,0
Внутрішній діаметр сопла d	мм	10	
Зовнішній діаметр циліндра b	мм	7	11
Площа критичного перетину кільцевого сопла	F_{max}	мм ²	17
	F_{min}	мм ²	43
		мм ²	12
			30

Для роботи безмашинних пристроїв нема потреби в додаткових джерелах енергії, оскільки в установці реалізується технологічний (що не використовувався раніше) перепад тисків. При підвищеному робочому тиску ($P = 0,6 \dots 1,2$ МПа) перспективним представляється касадне включення хвильового і вихрового охолоджувачів. В цьому випадку хвильовий апарат встановлюється в першому ступені і виконує роль регулятора витрат. Друга і подальші ступені утворюються на основі відносно ефективніших вихрових пристроїв з $F = const$.

На відміну від резонансних апаратів, вихрові пристрої здатні сумішати холодильну і сепаративну функції. Для експериментальної перевірки запропонованих схемних рішень проведені випробування двохступеневого блоку маломасштабних вихрових пристроїв при $T = 28$ К. Спрощена схема експериментальної установки показана на рис. 8.

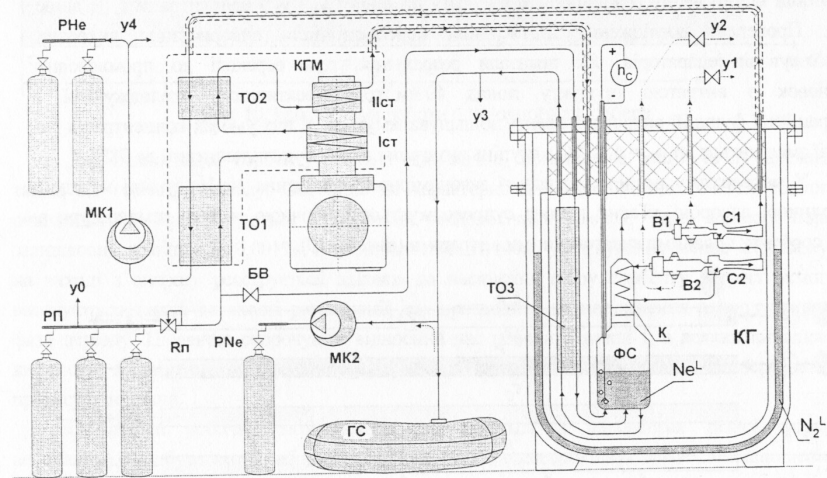


Рис. 8. Схема установки для компонентного розділення неонгелієвої суміші з використанням вихрових труб. Позначення: РП, РNe і РHe – рампі початкової суміші, неонного концентрату і гелію; Рп – редуктор; ТО1 - ТО3 – теплообмінники-рекуператори; КГМ – двохступенева газова криогенна машина КГМ-100/20; Ист і Ист – рефрижераторні головки першого і другого ступенів КГМ ($T_1 = 30$ К; $T_2 = 80$ К); ГС – сухий газгольдер; КГ – криостат гелієвий марки КГ-60/300; ФС – фазовий сепаратор; К – додатковий конденсатор; В1 і В2 – вихрові труби з збірниками конденсату; БВ – вентиль балансу витрат; С1; С2 – ежектори-змішувачі; МК1 і МК2 – мембранні компресори; y_0 - y_4 – точки газового аналізу

Як початковий продукт використана неонгелієва суміш з типовим складом $y_{Ne} = 18 \dots 20\%$. Для ефективного роботи фазового сепаратора ФС тиск в ньому підтримувався

на рівні 1,2...1,6 МПа, а на всмоктувальній лінії компресора МК1 – 0,15...0,2 МПа. Таким чином, наявне відношення тиску (без урахування ежекторів-змішувачів С1 і С2), складало $\varepsilon = 6...10,7$. Аналіз дослідних даних показав, що за рахунок сукупного використання газової машини КГМ і каскаду вихрових труб концентрація неону в суміші знижується до $y_{Ne} = 9...10\%$, а коефіцієнт витягання зростає з 92 до 97%.

В ході першої серії випробувань підтверджено достатній рівень ефективності мініатюрних вихрових апаратів, адіабатний ККД яких складав 6...10%. При роботі в двофазній області ефект охолодження знижувався до 5...7%. Виявлена нестійка робота другого ступеня через кристалізацію неону в проточній частині вихідної діафрагми. Цей факт також підтверджувався показниками датчиків температури холодного потоку на виході В2 ($T_{\lambda 2} = 24,6$ К). Для виключення цього несприятливого явища був потрібний постійний відбір неону із збірників конденсату по лініях y_1 і y_2 з концентрацією не вище 95%. Проведені дослідження підтвердили перспективність використання вихрових охолоджувачів-сепараторів. Як показали розрахунки, при переході до промислових установок з витратою продукту понад 40 $\text{м}^3/\text{год}$. ефективність охолоджуючої і сепаративної функцій вихрового ефекту збільшуватимуться. У цих умовах концентрація Ne в гелії зменшиться до $y_{Ne} = 6...7\%$, а ступінь витягання неону буде підвищений до 98%.

У четвертому розділі розглянуті закономірності очищення Ne-He-суміші методом періодичної адсорбції. Такий процес супроводжується циклічною зміною температури в шарі сорбенту і певними енергетичними витратами (рис. 9 і 10).

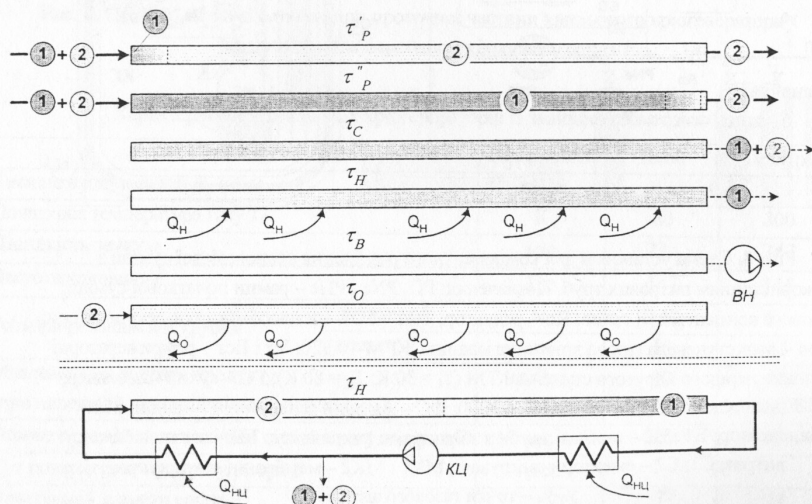


Рис. 9. Послідовність процесів розділення компонентів «1» і «2» в адсорбері при різних способах регенерації сорбенту: ВН – вакуум-насос; КЦ – компресор; $Q_{HЦ}$ – підігрівачі циркуляційного потоку

Основною функцією адсорбера є утримання домішки і одержання на виході чистого продукту протягом певного періоду часу $\Delta\tau_p$. Дана характеристика залежить від поглинаючої здатності сорбенту \tilde{a}_1 по відношенню до домішки «1» за заданих умов експлуатації: тиску P , температури T , початкової концентрації домішок y_1 .

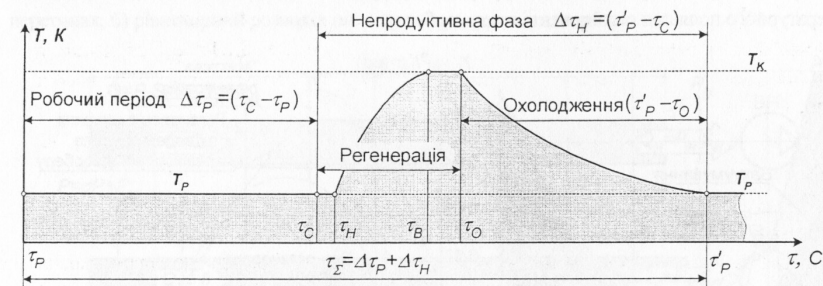


Рис. 10. Циклограма роботи одиночного адсорбера

Для певної маси сорбенту реальна (динамічна) поглинаюча здатність a_1 залежить також від геометрії каналу. Особливо це характерно для адсорбційних систем тонкого очищення, які експлуатуються в жорстких технологічних рамках. Через низький поріг залишкових домішок ($< 0,001\%$) і чутливого аналітичного устаткування явище «проскоку» на виході з апарату ресструється задовго до насичення шару сорбенту. Строгі вимоги висовуються також до якості регенерації, що призводить до подовження непродуктивної фази періоду. Ці явища скорочують відносний час роботи в циклі і, в деяких випадках, диктують збільшення числа адсорберів, необхідних для забезпечення безперервного процесу очищення.

Специфіка робочих можливостей проявляється в адсорберах різної форми неоднаково. Для будь якого набору експлуатаційних параметрів існує певне співвідношення протяжності каналу L адсорбера до його діаметру D , при якому кожен кілограм сорбенту виконує свої функції найбільш ефективно і динамічно. Нами запропонований новий критерій оптимізації

$$\gamma_1 = \tilde{a}_1 \cdot \frac{\beta}{\tau_\Sigma}, \text{ н.м}^3/(\text{кг}\cdot\text{год.}), \quad (6)$$

де \tilde{a}_1 – статична поглинаюча здатність сорбенту по домішках, $\text{н.м}^3/\text{кг}$; τ_Σ – час одного циклу роботи адсорбера; β – ступінь використання сорбенту, що враховує різницю між динамічною і статичною ємністю поглинаючого шару.

Величина γ_1 дорівнює об'єму виведеної з потоку домішки «1» (рис. 9), що доводиться на одиницю маси сорбенту в одиницю часу. По фізичній суті, даний чинник може трактуватися як «усереднена потужність шару сорбента». Аналіз впливу розмірів адсорбера на величину γ_1 дозволяє знайти найбільш вдалу «форму упаковки» заданої маси поглинаючого шару m [кг]. Для визначення залежності $\tau_\Sigma = f(L, D)$ розроблено блок

розрахункових моделей, які відображають вплив сукупності параметрів на тривалість окремих частин циклу (рис. 11, а).

Були отримані співвідношення між тривалістю циклу і геометрією адсорбера. Побудована модель гідравлічного опору шару насадки в період роботи і при зниженні рівня тиску. Детально розглянуті процеси вакуумування нерухомих дисперсних систем і динаміка температурного поля при охолодженні шару сорбенту.

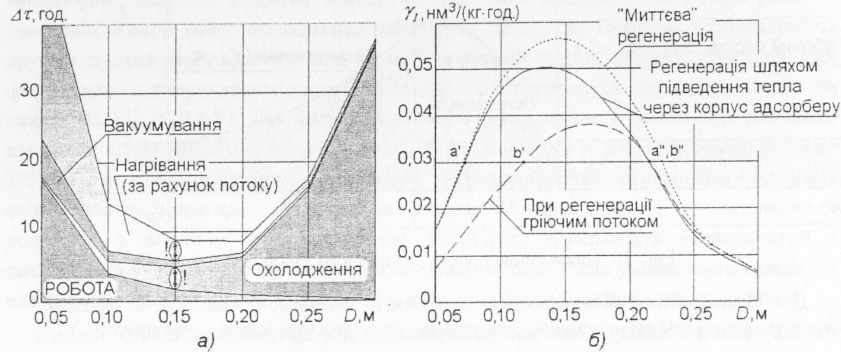


Рис. 11. а) – тривалість окремих фаз роботи адсорбера для одного з способів підведення тепла при регенерації; б) – значення чинника оптимізації $\gamma_1(D)$ для двох способів регенерації

Частина даних, необхідних для формування розрахункових блоків, була отримана з застосуванням спеціально створених стендів і діючих дослідно-промислових установок. Результати узагальнені у вигляді залежності критерію γ_1 від геометричних характеристик каналу з сорбентом. Як випливає з графіків на рис. 11, б, для адсорберів діаметром $D = 70$ мм і $D = 220$ мм (точки a' і a''), буде отриманий однаковий результат. Він виразиться в тому, що для всіх апаратів однакової ємності з масою шару m кожен кілограм сорбенту поглине ту ж саму кількість домішки y_1 в одиницю часу, наприклад, впродовж місяця (року). Цей же результат буде забезпечений і для іншого способу підведення тепла ($D = 120$ мм і $D = 220$ мм; точки b' і b''). Причому, у всіх чотирьох прикладах, що відрізняються геометрією адсорбера і прийомами регенерації, буде різна тривалість циклу і окремих фаз роботи адсорбера. Але при сумірних витратах енергії у випадках $a', a'', b' \text{ і } b''$ будуть отримані однакові об'єми чистого продукту.

Узагальнення отриманої інформації показало, що в дослідженому діапазоні ($L/D = 5 \dots 1000$) для фіксованого об'єму апарату існує цілком визначене відношення розмірів L/D , при якому показник γ_1 набуває максимального значення. На величину згаданого оптимуму, окрім експлуатаційних і конструктивних факторів, впливає спосіб передачі тепла в процесі регенерації. Для розглянутого прикладу, у разі підведення теплового потоку через корпус апарату, оптимальні значення L/D знаходяться в інтервалі

від 50 до 80. При нагріві сорбенту за рахунок циркуляційного контуру ці значення знижуються до 30...50.

На рисунках 12 і 13 показані модель для дослідження процесу вакуумування адсорбера і результати стендових випробувань. Досліджено два випадки розподілу залишкових домішок по довжині адсорбера: а) накопичення у віддалених від вакууму перетинах; б) рівномірний розподіл поглиненої речовини в адсорбері.

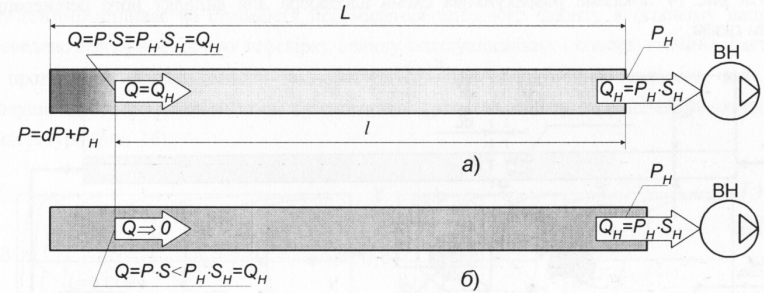


Рис. 12. Розподіл залишкових домішок в шарі сорбенту перед вакуумуванням

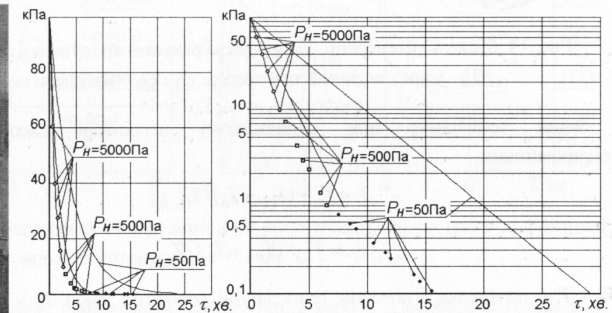
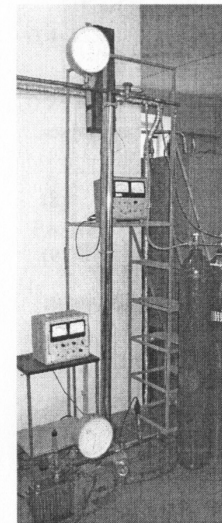


Рис. 13. Стенд для вивчення процесу вакуумування нерухомих дисперсних систем і зміна тиску у віддаленій від вакуум-насоса ділянці адсорбера при продуктивності агрегату $S_H = 5$ дм³/с.

○, ◻, ◆ – експеримент при ступінчастій зміні тиску перед насосом $P_H = 5000(500(50$ Па;
 — розрахункові дані для $P_H = 50$ Па

У першому випадку (рис. 12, а) по довжині апарату встановлюється практично постійний потік речовини Q , рівний потоку на вході в насос ВН

$$Q = P \cdot S \approx P_H \cdot S_H, \quad (7)$$

де P_H – тиск перед вакуум-насосом, Па; S_H – продуктивність вакуум-насосу [$\text{м}^3/\text{с}$] при тиску P_H ; $S = \Phi(l)$ – поточна швидкість відкачування.

Для другого випадку потік речовини, по мірі віддалення від насоса ВН, монотонно зменшуватиметься. При $l \rightarrow L$ $Q = \Phi(l) \rightarrow 0$. Основний об'єм досліджень проведено при наповненні адсорбера сухим азотом з параметрами $T_H = 293$ К, $P_H = 0,1$ МПа; розмірів каналу $L = 2,5$ м, $D = 100$ мм і середньгеометричним діаметром зерен сорбенту $d = 3,5$ мм.

На рис. 14 показана розрахункова схема адсорбера для випадку його регенерації гріючим газом.

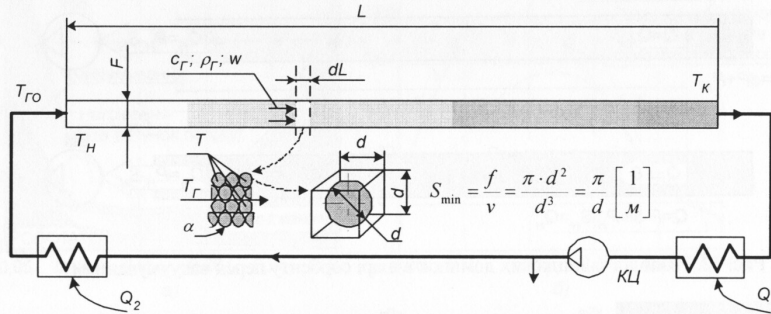


Рис. 14. Модель регенерації адсорбера за рахунок продування гріючого газу:
КЦ – циркуляційний компресор; Q_1 і Q_2 – нагрівачі потоку

Зміни температур при подовжньому нагріванні адсорбера виражаються співвідношеннями:

$$T = T_0 + (T_{Г0} - T_0) \cdot Y_{(X,t)}; \quad (8)$$

$$T_{Г} = T_0 + (T_{Г0} - T_0) \cdot Z_{(X,t)}, \quad (9)$$

де T_0 і T – початкова і поточна температури сорбенту; $T_{Г0}$ і $T_{Г}$ – початкова і поточна температури гріючого газу, що омиває гранули; $Y_{(X,t)}$ і $Z_{(X,t)}$ – характеристичні функції.

Залежності (8) і (9) отримані в результаті розв'язання рівняння

$$\frac{\partial^2 T}{\partial t \cdot \partial X} + \frac{\partial T}{\partial t} + \frac{\partial T}{\partial X} = 0, \quad (10)$$

з урахуванням граничних умов: $t = 0$ при $T = T_0$ і $X = 0$ при $T = T_{Г0} + (T_0 - T_{Г0}) \cdot e^{-1}$.

Безрозмірні комплекси, що входять в (10) дорівнюють:

$$X = \frac{(\alpha \cdot S)}{c_{Г} \cdot \rho_{Г} \cdot w} \cdot L \text{ – безрозмірна координата, (11)} \quad t = \frac{(\alpha \cdot S)}{c \cdot \rho_{CH}} \cdot \tau \text{ – безрозмірний час, (12)}$$

де c [Дж/(кг·К)] і ρ_{CH} [кг/м³] – теплоємність і насипна щільність сорбенту; w [м/с] – фіктивна швидкість гріючого газу, віднесена до повної площі каналу F ;

α [Вт/(м²·К)] – коефіцієнт тепловіддачі; S [1/м] – поверхня теплообміну в одиниці об'єму, τ [с] – поточний час.

На рис. 15 зміни характеристичної функції Y (8) від 0 до 1 відповідає підвищення температури в розтині адсорбера від $T = T_0$ до $T = T_{Г}$. Аналіз представлених графіків показує, що протяжність фронту змінної температури практично не залежить від швидкості потоку і для даних умов складає приблизно $\Delta L \approx 0,6$ м. В той же час швидкість гріючого газу істотно впливає на стрімкість переміщення теплового фронту в осьовому напрямі. Проведено експериментальну перевірку впливу експлуатаційних і конструктивних факторів на протяжність фронту змінної температури ΔL . Для дослідження теплового поля при продувці адсорбера гріючим газом виготовлений фрагмент каналу, забезпечений датчиками температури (рис. 16).

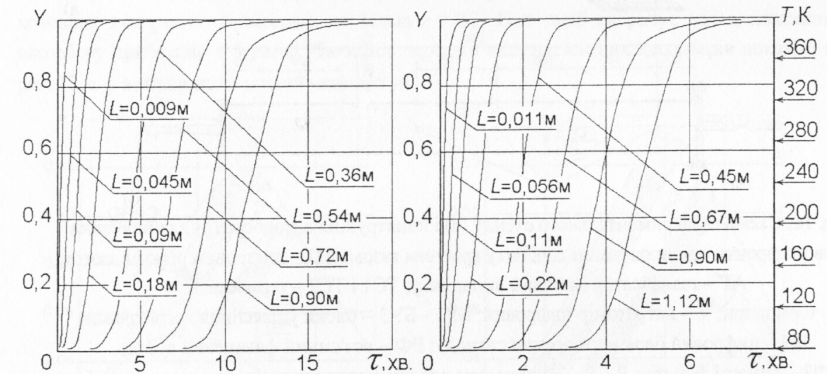


Рис. 15. Залежність характеристичної функції Y від реальних параметрів при фіктивній швидкості потоку: а) $w = 0,2$ м/с; б) $w = 0,6$ м/с

Для зниження впливу продовжнього потоку тепла корпус адсорбера виготовлений з тонкостінної ($\delta = 0,2$ мм) сталі 12Х18Н9Т з теплопровідністю $\lambda = 15$ Вт/(м·К) в області температур 200...300 К. Групи термопар встановлені через однакові відстані по довжині труби і введені в шар сорбенту через теплоізолявані гільзи на глибину 25 мм. Випробувальний модуль розміщений в корпусі з порошковою ізоляцією.

Умови експерименту. Носієм тепла у всіх дослідях являвся сухий азот. Адсорбер заповнювався одним типом вугілля (СКТ-4) і чотирма видами силікагелю. У першому випадку середньгеометричний розмір гранул рівнявся 3,5 мм. У другому – від 2,4 до 4,6 мм. Для відсіву пилу і некондиційних гранул використано набір калібрувальних сит. З метою зниження впливу теплоти сорбції всі експерименти проведені при температурі гріючого азоту на вході $T_{Г} = 365...370$ К і початковій температурі шару сорбенту $T_0 = 270...275$ К.

XV 1296
ІНСТИТУТ ХОЛОДА

ОДЕСЬКА НАУКОВА
БІБЛІОТЕКА

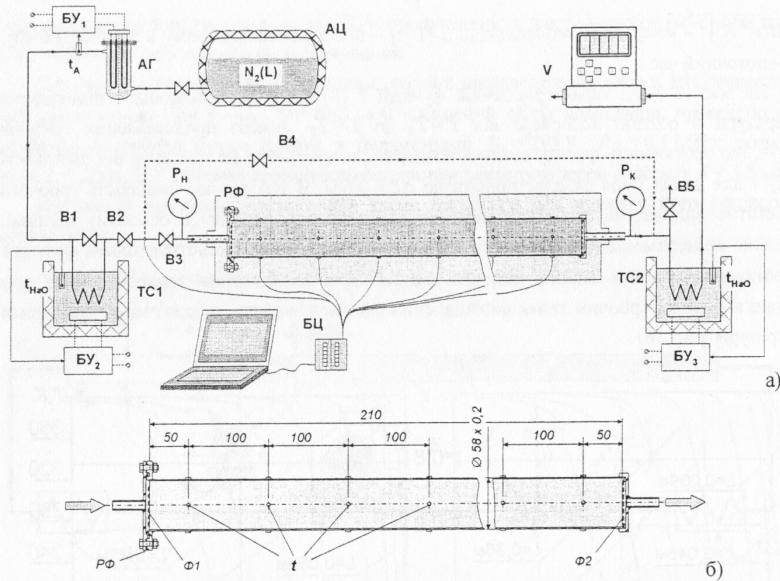


Рис. 16. Схема експериментального стану (а) і конструкція адсорбера (б) для вивчення теплового фронту при продуванні сорбенту гріючим газом: АЦ – цистерна з рідким азотом; АГ – газифікатор (азотний випарник); ТС1 і ТС2 – термостати; t – термопари; В – витратомір цифровий; БУ1 - БУ3 – блоки управління нагрівачами; БЦ – цифровий блок відтворення сигналу; РФ – роз'ємний фланцевий вузол; Ф1 і Ф2 – сітчасті фільтри; Р_п, Р_к – манометри для вимірювання тиску до і після адсорбера

У п'ятому розділі обговорюються питання проектування і оптимізації промислових установок для сепарації багатокомпонентних сумішей інертних газів і їх ізотопів. Розглянуті схемні і конструктивні рішення адсорбційних блоків для безперервного очищення неонгелієвої суміші. Такі установки, як правило, працюють в комплексі з ділянкою каталітичного гідрування Н₂. Ця обставина диктує необхідність безперервної роботи багатоапаратного адсорбційного блоку. У дисертації показано, що в інтервалі оптимальних діаметрів каналу D тривалість регенерації і охолодження адсорбера істотно більше, ніж час роботи сорбенту. З цього виходить, що для організації безперервного очищення буде потрібно два або більше апаратів, які працюють по черзі. Для зменшення числа адсорберів n в блоці необхідно скоротити час непродуктивної фази циклу $\Delta\tau_H$ (рис. 10):

$$n \geq \frac{\tau_{\Sigma}}{\Delta\tau_p} = \frac{\Delta\tau_p + \Delta\tau_H}{\Delta\tau_p} = 1 + \frac{\Delta\tau_H}{\Delta\tau_p}, \quad (13)$$

де τ_{Σ} – час одного повного періоду; $\Delta\tau_p$ – тривалість робочої фази (час захисної дії шару сорбенту); $\Delta\tau_H$ – тривалість непродуктивної фази циклу.

Запропонований показник η придатний не тільки для оптимізації геометрії одиночного адсорбера. Він виявляється корисним при пошуку можливих шляхів вдосконалення багатокорпусних блоків, використовуваних в системах безперервного очищення суміші. Графіки на рис. 11 дозволяють оцінити і реалізувати резерви підвищення ефективності циклу за рахунок скорочення найбільш критичних фрагментів непродуктивної фази $\Delta\tau_H$, позначених у вигляді (!). Це може досягатися, наприклад, шляхом зменшення часу охолодження за рахунок скорочення радіальної протяжності шару сорбенту. Таке рішення реалізується при розміщенні в апараті з охолоджуючою оболонкою додаткових екранів. Установка m_3 додаткових елементів дозволяє скоротити радіальну протяжність охолоджуваних ділянок шару в $(2m_3+1)$ разів. Час охолодження пропорційний квадрату координати. Таким чином, введення навіть одного проміжного екрану (у поєднанні з охолоджуючою оболонкою) ділить перетин на три зони, ділянки яких віддалені від холодних поверхонь на відстань не більш $r=R/3$. Цей засіб скорочує час охолодження адсорбера приблизно в 9 разів! Наочніші переваги модернізованих адсорберів показані на рис. 17, а у вигляді залежностей чинника η .

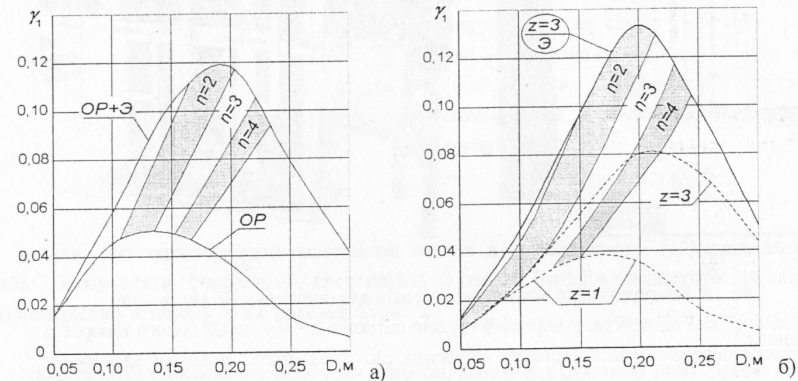


Рис. 17. Значення цільової функції η для адсорберів з різною геометрією каналу і однаковим об'ємом сорбенту $v = 0,1 \text{ м}^3$: а) ОП – типовий адсорбер з підведенням тепла через стінку охолоджуючої оболонки; ОП+Е – те ж з одним проміжним екраном $m_3 = 1$; б) $z = 1$ типовий адсорбер з охолоджуючою оболонкою і регенерацією за рахунок гріючого газу; $z = 3$ – те ж при розбитті адсорбера на три ділянки; $\left(\frac{z=3}{3}\right)$ – комбінований варіант – адсорбер з трьох секцій з проміжним екраном; $n = 2 \dots 4$ – кількість адсорберів у складі блоку, при якому забезпечується безперервне очищення

При використанні для регенерації потоку гріючого газу актуальним стає розбиття каналу з сорбентом на z окремих секцій. Оскільки швидкість переміщення теплового фронту постійна $w_{\phi} = \text{const}$, то й час нагріву при регенерації скорочується приблизно в z

разів (див. рис. 17, б). Секційні адсорбери, окрім зменшення часу на подовжній нагрів і вакуумування, мають ряд експлуатаційних і конструктивних переваг. Серед них – компактність, зниження теплових витрат, можливість проміжного відбору суміші на аналіз.

Показник γ , що використовується раніше при оптимізації типових одиночних адсорберів (див. рис. 11), дозволяє провести аналіз різноманітних схемних рішень, включаючи оцінку числа апаратів n , необхідних для забезпечення безперервного очищення. З рис. 17 витікає, що перехід до засобів інтенсифікації теплообміну при охолодженні і регенерації адсорберів призводить до збільшення оптимального діаметру каналу з $D = 130...170$ мм до $D \approx 200$ мм. При цьому безперервне очищення потоку гарантовано досягається для числі апаратів в блоці $n = 2...3$. Результати досліджень використані при створенні промислових установок, призначених для очищення неоногелієвої суміші від азоту. Приклад конструктивного виконання апаратів показано на рис. 18.

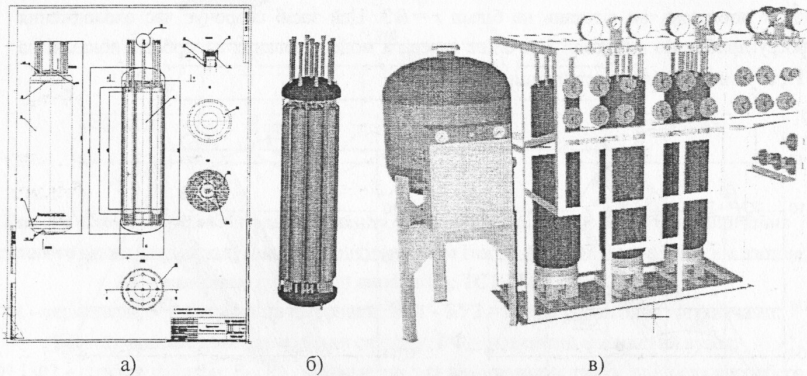


Рис. 18. Конструктивне виконання апаратів для очищення Ne-He-суміші:

- а), б) конструкції адсорбера, утвореного групою патронів $z = 9$ у складі одного адсорбера;
в) блок безперервного адсорбційного очищення, що складається з декількох адсорберів $n = 3$ (без теплоізоляційного кожуха)

Розглянуті багатокорпусні установки (див. рис. 18) мають істотний експлуатаційний недолік – циклічність роботи. Наприклад, для організації безперервного збагачення потоку криптонем і ксеноном шляхом насичення нерухомого сорбенту потрібно декілька апаратів. Оскільки вони працюють по черзі, для забезпечення їх роботи потрібна значна кількість відсікаючих елементів. Наявність цієї арматури призводить до дорожчання установки і підвищує вірогідність відмов системи.

Проблема накопичення ксенону і криптону з малопродуктивних сумішей може бути вирішена шляхом поглинання цільових продуктів в *рухомому* шарі сорбенту. Для оцінки складу фракції, що добувається, запропонована розрахункова модель. Вона базується на аналізі процесу десорбції з рухомого шару сорбенту в умовах змінної температури.

При заданій швидкості сорбенту і температурах на кінцях каналу отримана залежність між параметрами потоку Δv_k , що відбирається в перерізі « k », і коефіцієнтом витягання цільового продукту (рис. 19):

$$K = \frac{(y_1^i \cdot \Delta v_i)}{(a_1^0 \cdot \rho_H \cdot w \cdot F)} = \frac{(y_1^i \cdot \Delta v_i)}{(y_1^k \cdot \Delta v_k) + (y_1^0 \cdot \Delta v_0) + \left(\varepsilon \cdot w \cdot F \cdot \frac{P_n}{P_H} \cdot \frac{T_H}{T_n} \cdot y_1^n \right) + (a_1^n \cdot \rho_H \cdot w \cdot F)} \quad (13)$$

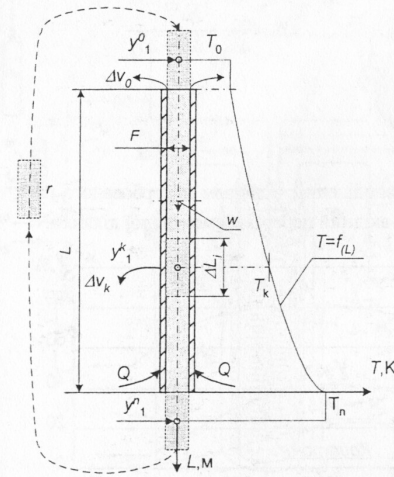


Рис. 19. Спрощена модель секції з рухомим шаром сорбенту.

Індекси «стану» елементарної ділянки:

- «0» – вхід охолодженої і «зарядженої» цільовим продуктом ділянки в канал із змінною температурою $T = f(L)$;
« k » – відбір збагаченої фракції;
« n » – вихід «відпрацьованої» ділянки шару в нагрітому стані;
« m » – повернення сорбенту в стан «0» (підйом в живильний бункер, охолодження і насичення початковою сумішшю)

Дані, що характеризують матеріальні потоки в співвідношенні (13) приведені в табл. 3, а результати обчислень K – представлені на рис. 20. Витрати компонентів і розподіл концентрацій у вільному об'ємі показані на рис. 21.

Таблиця 3

До розрахунку коефіцієнта витягання цільового продукту в рухомому шарі сорбенту

Джерело (потік)	Витрата, н.м ³ /с	Умови
Вноситься до холодного перетину «0» у вигляді поглиненої гранулами речовини	$+(a_1^0 \cdot \rho_H \cdot w \cdot F)$	$y_1^0; T_0$
Вноситься з теплого перетину « n » у вигляді поглиненої гранулами речовини	$-(a_1^n \cdot \rho_H \cdot w \cdot F)$	$y_1^n; T_n$
Вноситься з теплого перетину « n » у вигляді газу у вільному об'ємі навколо гранул	$-\left(\varepsilon \cdot w \cdot F \cdot \frac{P_n}{P_H} \cdot \frac{T_H}{T_n} \cdot y_1^n \right)$	$y_1^n; T_n$
Відбирається в проміжному перетині « k »	$-(y_1^k \cdot \Delta v_k)$	$y_1^k; T_k$
Відводиться через холодний перетин «0»	$-(y_1^0 \cdot \Delta v_0)$	$y_1^0; T_0$

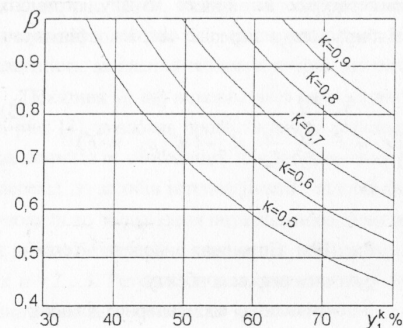


Рис. 20. Взаємозв'язок коефіцієнта витягання (K), концентрації (Y_1^k) і відносної витрати відібраного потоку

$$\beta = \frac{\Delta v_1}{\Delta v_0 + \Delta v_1 + \Delta v_n}$$

Досліджено два граничні режими: I – з розподілим відбором десорбованого газу; II – при поверненні всієї суміші, що виділяється, у вхідний переріз елементарної ділянки.

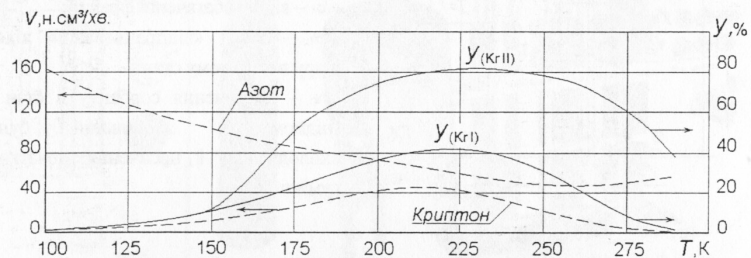


Рис. 21. Вміст компонентів в потоках (v_i), що відводяться, і зміна концентрації криптону $Y_{(KrI)}$ при розподіленому відборі фракцій.

$Y_{(KrII)}$ – концентрація криптону в каналі без відведення потоку

У розділі 5 також розглянуті закономірності фронтальної хроматографії і вивчена можливість використання даного принципу сепарації для глибокого збагачення неонові сировини. Необхідність переходу до нових технологій збагачення концентрату Ne продиктована обмеженістю дефлегматорів з азотним охолодженням. Поширені у виробництві апарати не можуть забезпечити отримання концентрації неону $y_{Ne} > 75\%$ із-за наявності в суміші значної кількості гелію. При дальніх перевезеннях сировини цей газ доставляти у складі суміші збитково. Для розділення неону і гелію методом конденсації при $T \approx 28\text{ K}$ потрібне досить громіздке і дороге устаткування, що включає, як мінімум, зріджувач неону. У роботі вивчений доступніший прийом глибокого збагачення неонові суміші, заснований на хроматографічному розділенні потоку при азотних температурах.

Принцип фронтальної хроматографії використаний також при отриманні стабільних ізотопів неону. Враховуючи вельми малі значення коефіцієнта розділення для системи $^{20}\text{Ne} - ^{22}\text{Ne}$, серйозна увага приділена апаратному оформленню експерименту. Була створена

нова технічна база, в яку, окрім високочутливих приладів газового і маспектрометричного аналізу, були включені вперше розроблені засоби криогенного забезпечення на рівні температур нижче 60 K. Довжина трубки, заповненої сорбентом, доведена до $L = 120\text{ м}$, а відношення довжини до діаметру каналу складало $L/D > 10\,000$. Схема експериментальної установки показана на рис. 22. Для зниження ефекту розмивання пікових концентрацій ізотопних форм (рис. 23) об'єм каналу на виході зменшено до мінімуму.

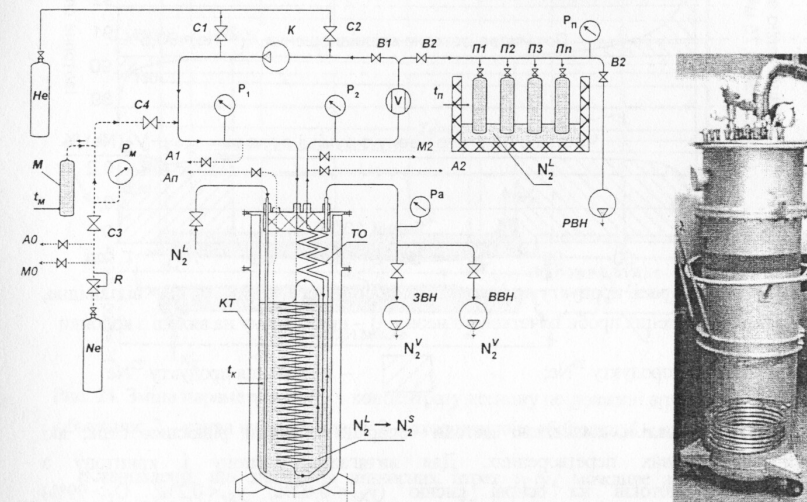


Рис. 22. Схема дослідного стану для вивчення сепарації ізотопів неону і вигляд низькотемпературного блоку з фрагментом колонки (розріз – умовний):

КТ – криостат з колонкою; ТО – теплообмінник; V – витратомір потоку циркулюючого гелію; K – компресор; M – мірний балон для випускання початкового неону; t_K , t_P і t_M – датчики температури; R – редуктор; BBH – стартовий водокільцевий вакуум-насос; 3BH – золотниковий вакуум-насос; PBH – двоступеневий роторний вакуум-насос; A0 – АП – точки газового аналізу; M0, M2 – точки маспектрометричного контролю;

N_2^S , N_2^L і N_2^V – твердий, рідкий і газоподібний азот

В процесі випробувань оптимізували наступні експлуатаційні фактори: витрату газу-носія; робочий тиск в колонці; температуру процесу; об'єм і концентрацію неону у складі проби, що вводиться. Крім того, оцінювали вплив масштабного чинника, геометрію каналу, тип і розміри гранул сорбенту. Дослідження показали можливість досягнення концентрацій $X(^{20}\text{Ne}) = 92 \dots 93\%$ при одноразовому розділенні (див. рис. 23).

Для отримання багатіших концентратів до $X(^{20}\text{Ne}) > 96\%$ потрібен перехід до каскадних технологій. Результати роботи використані при створенні дослідно-промислової установки продуктивністю $1000\text{ дм}^3/\text{міс.}$ первинного концентрату з ізотопним співвідношенням $X(^{20}\text{Ne}) > 95\%$.

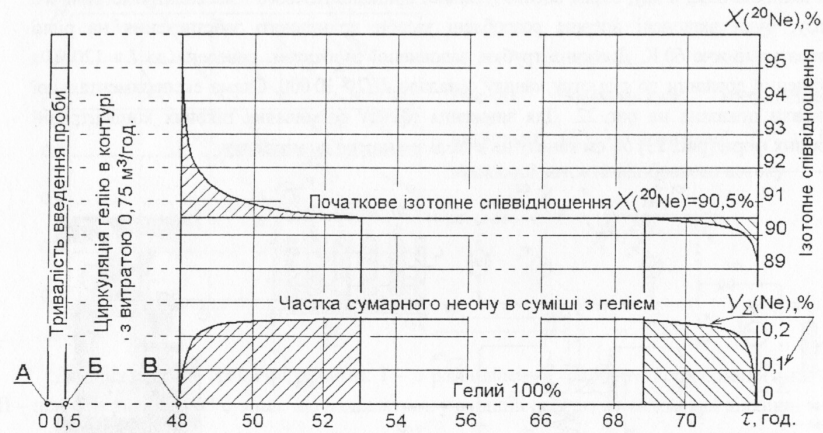


Рис. 23. Зміна концентрації продукту на виході з колонки в часі $T = 56$ К. А і Б – відповідно, початок і кінець введення проби початкового неону; В – поява неону на виході з колонки

▨ – збагачення продукту ^{20}Ne ; ▨ – збагачення продукту ^{22}Ne

У шостому розділі досліджені методи сепарації сумішей рідкісних газів, які базуються на фазових перетвореннях. Для витягання ксенону і криптону з малопродуктивних потоків на основі кисню ($y_{\text{Xe}} < 0,02\%$; $y_{\text{Kr}} < 0,2\%$; $\text{O}_2 > 99\%$) запропоновано використовувати метод десублімації. У складі таких концентратів присутні також метан і азот. Показано, що найважливішим експлуатаційним параметром, що характеризує даний процес, є температура на виході з апарату T_C (рис. 24). Саме вона визначає склад цінного компоненту в зворотному (побічному) потоці, а, значить, і коефіцієнт витягання продукту. Прагнення отримати максимум цінної речовини в замороженому стані диктує необхідність глибшого охолодження суміші ($T_C < 80$ К). Проте в розглянутому вище прикладі із-за загрози зрідження кисню і створення вибухонебезпечних умов робочий діапазон температур буде обмежений рівнем $T_C = 90$ К. Цей стан кисню в табл. 4 виділений жирним шрифтом.

Таблиця 4

Залежність тиску насиченої пари кисню								
Температура T_C , К	78	85	90	95	100	110	120	Рівновага рідина-пара
Тиск $P_{\text{O}_2}^*$, кПа	22	57	99	163	255	544	1020	
Стан O_2 при його вмісті в суміші $y_{\text{O}_2} = 99\%$ і $P_{\Sigma} = 100$ кПа	$P_{\text{O}_2}^* \leq [P_{\text{O}_2} = 99 \text{ кПа}]$			$P_{\text{O}_2}^* > [P_{\text{O}_2} = 99 \text{ кПа}]$				
	Часткове зрідження O_2			Кисень - в газовій фазі				

За безпечних умов роботи $T_C > 90$ К тиск насиченої пари ксенону над кристалом відносно великий $P_{\text{Xe}}^* = 8$ Па і у разі тиску суміші $P_{\Sigma} = 100$ кПа (табл. 4) в побічному потоці залишається $y_C = 0,008\%$ Хе. Це при $y_A = 0,01\%$ Хе відповідно втраті 80 % продукту.

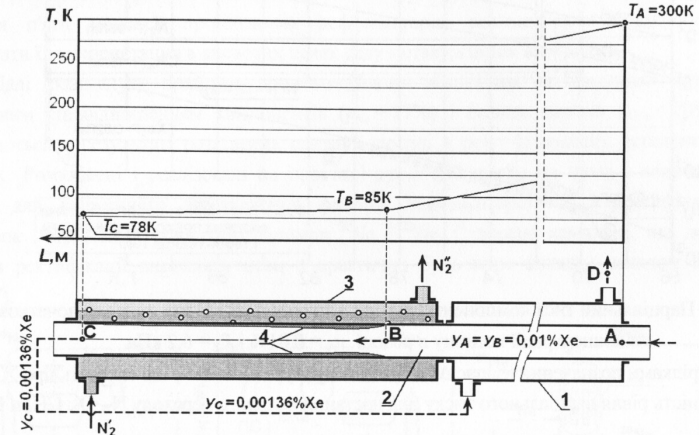


Рис. 24. Зміна параметрів потоку концентрату ксенону по довжині апарату: 1 – теплообмінник; 2 – канал виморожувача; 3 – охолоджуюча оболонка; 4 – заморожений Хе

Встановлено, що зниження відносних втрат y_C/y_A можливе за рахунок падіння температури на виході з каналу виморожувача. Наприклад, для показаних на рис. 24 умов $T_C = 78$ К частка втрат зменшується до $y_C/y_A = 13,6\%$. Але такий рівень охолодження можливий тільки у разі пониження парціального тиску кисню до $P_{\text{O}_2}^* \approx P_{\Sigma} = 22$ кПа. При переробці бідних сумішей $y_A \leq 0,01\%$ Хе досягнення рівня витягання більше 95 % ($y_C/y_A < 5\%$) потрібні більш низькі температури $T_C \leq 72$ К. Відповідно має бути зменшений робочий тиск в десубліматорі (рис. 25). Для експериментальної перевірки фізичної моделі витягання Хе була виготовлена і випробувана дослідна установка. Експерименти підтвердили принципову можливість накопичення цільового продукту з коефіцієнтом витягання 90...94 %. Розроблена методика відігрівання апарату, при якій до початку виділення ксенону практикувалося вакуумування твердої фази при $T = 78$ К. При цьому залишковий тиск в процесі відкачування вибирався так, щоб не допустити втрат замороженого продукту. Така технологія дозволила підвищити концентрацію ксенону в отримуваних пробах до $y = 99,5...99,9\%$ Хе.

Дослідно-промислові установки, що працюють за принципом десублімації цільових продуктів, здатні розширити число потенційних джерел криптону і ксенону за рахунок об'єктів, не обладнаних виробництвами УСК-1М і УСК-0,45. Окрім названих завдань, створені апарати знайдуть застосування для утилізації цінних газів в лабораторній практиці і ламповій промисловості.

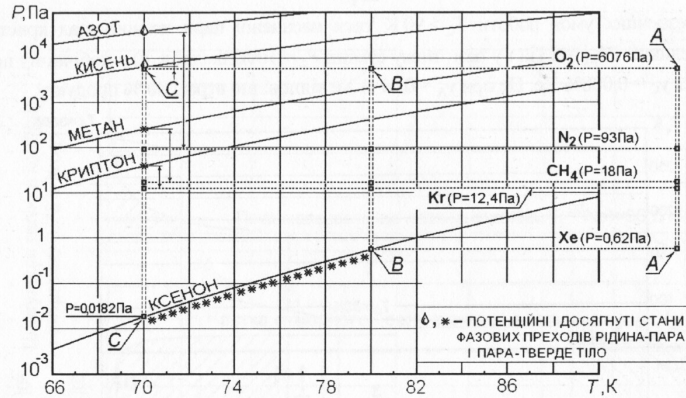


Рис. 25. Парціальний тиск компонентів суміші в точках А, В і С для випадку початкової концентрації ксенону в потоці $y_A = 0,01\%$ і $P_{\Sigma} = 6,2 \text{ кПа}$

(Стрілками позначений «запас ΔP » при температурі $T_C = 70 \text{ К}$, що свідчить про недостатність рівня парціального тиску для настання фазового переходу N_2 , O_2 , CH_4 і Kr)

Значна частина 6-го розділу присвячена оптимізації процесів попереднього збагачення неонгелієвої суміші конденсаційними методами (рис. 26).

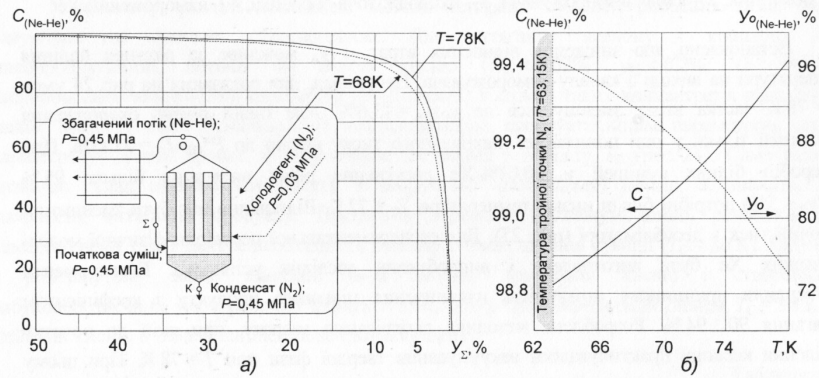


Рис. 26. Вплив концентрації початкової суміші і температури фазової рівноваги на ступінь витягання неону і гелію в дефлегматорі при $P = 0,5 \text{ МПа}$

Вивчена сукупність експлуатаційних факторів, що визначають частку витягування концентрату і його склад. Показано, що для отримання неону і гелію у схемі УРП мають бути передбачені первинні засоби збагачення, які базуються на використанні конденсатора неонгелієвої суміші і відгінної колони. Без цих апаратів, тільки за рахунок роботи

зовнішніх дефлегматорів, витягання неонгелієвої сировини супроводжується втратою більшої частини цільових продуктів.

Проведено енергетичний аналіз ступінчастих дефлегматорів, який дозволив виявити резерви зниження витрати зовнішнього холодоагенту. Представлені схемні і конструктивні рішення п'яти моделей промислових дефлегматорів, освітлені основні проблеми і результати їх використання в кисневих цехах ряду металургійних комбінатів.

Далі розглянуті прийоми конденсаційного збагачення неонгелієвої суміші з природним співвідношенням компонентів ($y_{Ne} = 77\%$) і бідних потоків ($y_{Ne} < 20\%$), що утворюються в результаті розділення вказаної суміші в ректифікаційних установках при $T = 30 \text{ К}$. Розроблені і реалізовані на практиці дросельні цикли на неоні і неонгелієвій суміші для криогенного забезпечення фазових конденсаторів Ne і ректифікаційних установок отримання стабільних ізоотопів ^{20}Ne і ^{22}Ne . Створено комплекс, що дозволяє шляхом ректифікації виробляти неон з практично будь-яким заданим складом ізоотопів (рис. 27).

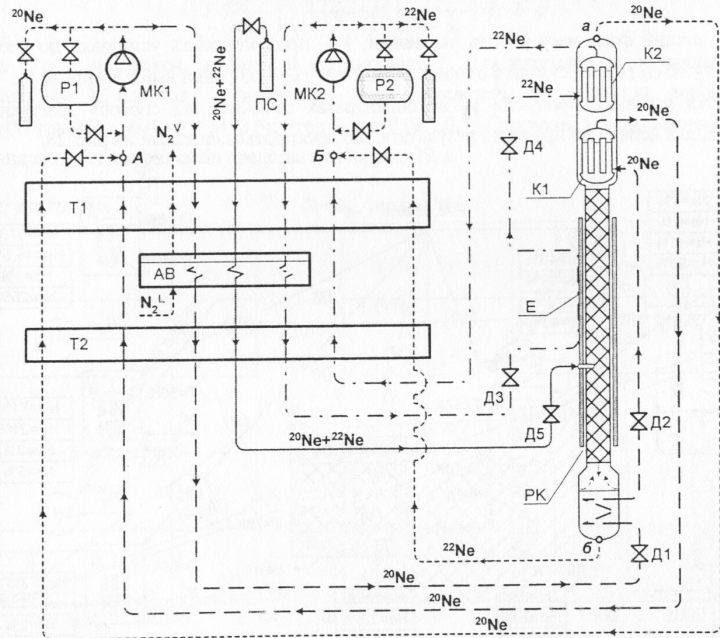


Рис. 27. Схема криогенного забезпечення колони ректифікації для вилучення ізоотопів неону: МК1, МК2 – мембранні компресори; P1, P2 – ресивери; ПС – балон з початковим неоном; T1, T2 – рекуперативні теплообмінники; АВ – азотна ванна; РК – колони ректифікації; Е – екран; К1, К2 – конденсатори-випарники; Д1 – Д5 – дроселі

За рахунок каскадного включення 3-х колон було отримано ²⁰Ne і ²²Ne з ізотопним відношенням 99,95% і змістом побічних домішок не вище 0,001%. Дослідження забезпечувалися сучасними високоточними засобами газового аналізу і контролю ізотопного складу. Результати роботи по виділенню ізотопів неону знайдуть практичне застосування при розділенні газових сумішей, що мають компоненти з близькими значеннями пружностей пари.

Сьомий розділ присвячений техніко-економічному аналізу виробництв рідкісних газів. Підкреслено, що динаміка споживання цих продуктів випереджає технічні можливості їх отримання. Для задоволення зростаючого попиту на світовому ринку рідкісних газів потрібно буде реалізувати резерви існуючого сировинного комплексу і освоїти нові джерела газових концентратів. У складі сировини, що поступає на пункти централізованої переробки, перевозиться певна частка домішок. На їх доставку вимушено виділяється додаткова кількість балонів

$$N_B = b \cdot \varphi = \left(\frac{8760 \cdot V}{v} \right) \cdot \left(\frac{y_{\Sigma}}{100 - y_{\Sigma}} \right), \quad (14)$$

де 8760 – річний фонд часу роботи установки; V – продуктивність установки по неону, н.м³/год.; v – об'єм газової суміші в одному балоні, н.м³; y_{Σ} – об'ємний вміст домішок, %.

Частка побічних продуктів y_{Σ} в концентратах залежить від способу збагачення. Наприклад, для неону такі процеси і результати, що досягаються, показані на рис. 28.

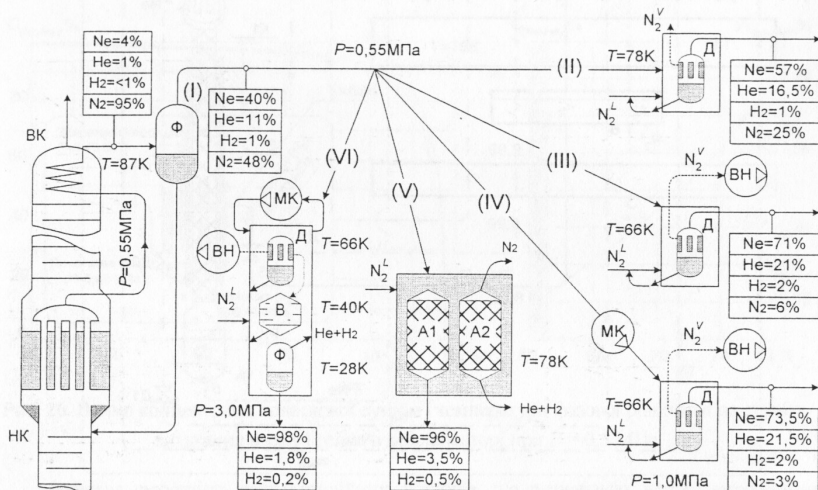


Рис. 28. Кількість неону і домішок в концентраті при різних способах збагачення: НК і ВК – нижня і верхня колони УРП; Ф – фазові сепаратори; Д – дефлегматори; В – виморожувач азоту; А1 і А2 – адсорбери; МК – мембранні компресори; ВН – вакуум-насоси

Фізичне значення першого співмножника b в (14) – річна кількість тари, потрібна для перевезення чистого цільового продукту ($y_{\Sigma} = 0$) при заданій продуктивності установки V . Показник φ відповідає частці побічних домішок y_{Σ} по відношенню до об'єму чистого товарного продукту $(1 - y_{\Sigma})$.

З урахуванням цього транспортні витрати виробника на доставку в обидва кінці оборотної тари, умовно віднесеної до об'єму домішок, складають:

$$C_T = t \cdot N_B \cdot L = \left(\frac{2 \cdot m_B \cdot s}{1000} \right) \cdot N_B \cdot L, \quad (15)$$

де m_B – маса порожнього балона, кг; s – вартість вантажоперевезень, грн./т·км.; L – відстань між пунктом отримання суміші і об'єктом централізованої переробки, км.

Аналіз співвідношення (15) показує, що величина C_T є лінійною функцією координати L . При цьому кутові коефіцієнти сімейства графіків I...VI визначаються сумарною часткою домішок y_{Σ} , що перевозяться у складі неоновго концентрату.

$$k_i = \left(2 \cdot \frac{m_B \cdot s}{1000} \right) \cdot \left(\frac{8760 \cdot V}{v} \right) \cdot \left(\frac{y_{\Sigma}}{100 - y_{\Sigma}} \right) = t \cdot b \cdot \varphi, \quad (16)$$

де t , b і φ – комплекси, не залежні від дистанції L . Для джерела, що розглядається в прикладі, $V = 3,7$ н.м³/год і фіксованих умов перевезень ці величини дорівнюють $t = 0,0457$ грн./бал·км.; $b = 5400$ бал./год і $\varphi = 0,02...0,7$. Отримані з урахуванням цього значення кутових коефіцієнтів представлені на рис. 29, а.

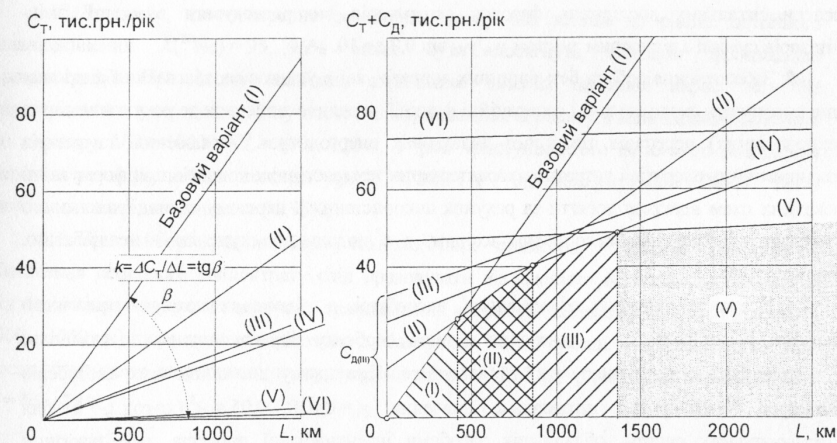


Рис. 29. а) транспортні графіки $C_T = f(L)$; б) річні витрати як сума транспортних витрат C_T і приведених річних витрат на створення і забезпечення нової техніки C_D (заштриховані області – оптимальні варіанти)

Як впливає з аналізу графіків $(C_T + C_D) = f(L)$, переваги варіанту II по відношенню до базового I виявляються вже при дальності перевезення сировини на $L > 400$ км. При відстані більше ніж 850 км стає виправданим варіант III. Глибоке очищення концентрату (варіант V) виявляється кращим при $L > 1350$ км.

ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ І ВИСНОВКИ

1. Встановлені загальні технологічні принципи витягання, збагачення і очищення «легких» (Ne, He) і «важких» (Kr, Xe) інертних газів. Виявлені резерви існуючих виробництв, які часто формувались з умовно відповідних елементів, так як були створені в різні роки, різними виробниками, іноді без урахування єдиної цільової функції. Показана необхідність загального підходу до узгодження технологічних ланок, вдосконалення найменш потужних і неекономічних ділянок, що обмежують продуктивність комплексу в цілому.

2. Відображення точних моделей термодинамічних властивостей чистих компонентів на прості трьохпараметричні кубічні рівняння стану дозволило вперше здійснити надійний прогноз термодинамічної поведінки неоногелієвої і криптонксенонової сумішей в багатокомпонентних системах Ne-He-N₂ і O₂-N₂-CH₄-Kr-Xe в широкому інтервалі температур і тисків. Зміна співвідношення між гелієм і неоном y_{He}/y_{Ne} в потоці (He-Ne-N₂) істотно не впливає на концентрацію азоту в окремих фазах. Це допускає в процесі експериментальних досліджень фазових сепараторів використовувати в якості газів-імітаторів суміші з відносним змістом y_{He}/y_{Ne} від 0,2 до 10.

3. Забезпечення роботи безмашинних апаратів, які в установках збагачення рідкісних газів виконують охолоджуючі і сепаративні функції, можливо здійснити за рахунок наявних (технологічних) перепадів тиску без додаткових енерговитрат. Узгодження параметрів газодинамічних апаратів і витратних характеристик технологічних процесів при формуванні каскадних схем вдається досягти за рахунок використання в першому ступені хвильового пристрою з регульованим сопловим входом, а в подальших ступенях – неадиабатних вихрових труб.

4. В якості критерію ефективності адсорберів з різною геометрією прийнятий показник $\gamma_1 = a_1/\tau_2$ де a_1 – динамічна ємність сорбенту по відношенню до домішки; τ_2 – тривалість одного циклу роботи адсорбера. При цьому для одиночних адсорберів очищення Ne-He-суміші оптимальне значення $\gamma_1 = 0,030 \dots 0,05$ н.м³/(кг·год.), а для багатокорпусних систем, обладнаних засобами інтенсифікації процесів, цей показник зростає до $\gamma_1 = 0,1 \dots 0,12$ н.м³/(кг·год.).

5. Для адсорберів, які використовуються в системах очищення неоногелієвої суміші, оптимальне відношення довжини каналу до діаметру знаходиться в діапазоні $L/D = 30 \dots 50$ у разі регенерації гріючим газом і $L/D = 50 \dots 80$ при підводі тепла через оболонку апарату. У

технологіях отримання спектрально-чистого гелію шляхом поглинання домішки (Ne) в адсорбері при $T = 28 \dots 80$ К рекомендоване відношення довжини шару сорбенту до діаметру каналу складає $L/D = 250 \dots 350$, відповідно.

6. Оптимальна температура регенерації адсорберів систем очищення неоногелієвої суміші знаходиться в інтервалі $T_p = 110 \dots 160$ К.

7. Для криогенного забезпечення попереднього розділення Ne-He-суміші в дефлегматорі на рівні $T = 25 \dots 26$ К доцільно застосувати дросельний цикл на неоногелієвій суміші із змістом гелію до 30% і тиском прямого потоку $P = 10 \dots 20$ МПа.

8. Створена система безперервного збагачення важких інертних газів в рухомому шарі сорбенту дозволяє підвищити концентрацію Kr і Xe в 10...20 разів. При цьому з міркувань безпеки досягається часткове заміщення азотом кисню, який становить більше 98% об'єму початкової суміші.

9. Витягання ксенону з низькопотенційних газових концентратів ($y_{Xe} < 0,01\%$; $y_{O_2} = 98 \dots 99\%$) методом десублимації при робочому тиску $P_2 \geq 0,1$ МПа пов'язане з небезпекою конденсації кисню і супроводжується втратою більшої частини цільового продукту. Встановлено, що для отримання ступеня витягання більше 95% необхідно знизити температуру в апараті, як мінімум, до $T = 72$ К, а загальний тиск підтримувати не вище $P_2 = 6$ кПа.

10. Доведено, що попереднє розділення неону на ізомери до рівнів ізоотопного співвідношення $X(^{20}\text{Ne}) = 95 \dots 96\%$ може бути досягнуто методом фронтальної хроматографії. При цьому найбільш сприятливе ділення ізоотопної пари $^{20}\text{Ne} - ^{22}\text{Ne}$ спостерігається в середовищі газу-носія (гелію) в каналах сорбенту з відношенням довжини до діаметру $L/D > 10000$ і $L = 100 \dots 120$ м. У разі триступінчатого ізоотопного розділення неону в ректифікаційних колонах при $T = 28$ К і $P = 0,2$ МПа отримані ^{20}Ne і ^{22}Ne з ізоотопним співвідношенням $> 99,95\%$.

11. При виборі раціональних технологічних прийомів і ступеня початкового збагачення неонових концентратів слід враховувати віддаленість переробного комплексу від сировинного джерела і величину транспортних витрат. У широкому діапазоні відстаней (400...1350 км) переважним варіантом є збагачення Ne-He-суміші в дефлегматорах при тиску, близькому до робочого тиску нижньої колони УРП ($P = 0,45$ МПа) і температурах $T = 66 \dots 78$ К.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ РОБІТ ПО ТЕМІ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Симоненко Ю.М. Исследования дроссельной ступени ожигителя гелия с вихревой трубой / Ю.М. Симоненко // Сб. Вихревой эффект и его применение в технике. – Самара: САИ. – 1992. – С. 42-47.

2. Архаров А.М. Многофункциональная система криогенного обеспечения на основе

газовой холодильной машины / А.М. Архаров, В.Л. Бондаренко, Ю.М. Симоненко и др. // Вестник МГТУ. Сер. «Машиностроение». Спецвыпуск «Криогенная и холодильная техника. Криомедицина». – 1996. – С. 74-78. *Особистий вклад: складено схему і проведені випробування апаратів та системи криогенного забезпечення.*

3. Архаров А.М. Пути повышения коэффициента извлечения неона при разделении неона-гелиевой смеси / А.М. Архаров, В.Л. Бондаренко, С.Н. Пуртов и др. // Вестник МГТУ. Сер. «Машиностроение». Спецвыпуск «Криогенная и холодильная техника». – 1998. – С. 44-52. *Особистий вклад: запропоновано модифікації систем розділення в установці для отримання чистого неону.*

4. Архаров А.М. Дроссельный цикл на неона-гелиевой смеси в установке для разделения инертных газов / А.М. Архаров, В.Л. Бондаренко, Ю.М. Симоненко // Вестник МГТУ. Сер. Машиностроение. Спецвыпуск «Криогенная и холодильная техника». – 1998. – С. 53-61. *Особистий вклад: розроблена конструкція та проведені розрахунки параметрів системи криогенного забезпечення на базі дросельного циклу на суміші гелію і неону.*

5. Arkharov A.M. Increasing of Separator Efficiency of Neon-Helium Mixture by Using the Unmachine Devices / A.M. Arkharov, V.L. Bondarenko, Yu.M. Simonenko // Proc. 5 Int. Conf. Cryogenics'98. – Praha. – 1998. – P. 70-73. *Особистий вклад: досліджено варіанти включення вихрових апаратів і ежекторів в установку виробництва чистого неону.*

6. Bondarenko V.L. Pilot-Commercial Plant for High Purity Neon Production / V.L. Bondarenko, A.M. Arkharov, A.A. Golubev et al. // Preprints of the XX International Congress of Refrigeration. – Sydney. – 1999 – P. 1-4. *Особистий вклад: досліджено шляхи підвищення ступеню виділення цільових продуктів завдяки підключенню адсорбційного блоку для утилізації віддутьової суміші Ne-He.*

7. Arkharov A.M. Neon-Helium Mixtures Separation by Adsorption And Freezing / A.M. Arkharov, I.A. Arkharov, Yu.M. Simonenko et al. // Aiche's 2000 Spring National Meeting. – Atlanta. – P. 71-79. *Особистий вклад: розраховані енерговитрати при кількох способах переробки Ne-He суміші.*

8. Архаров А.М. Новая техника для получения неона и гелия высокой чистоты / А.М. Архаров, И.А. Архаров, Ю.М. Симоненко и др. // Холодильная техника. – 2000. – № 6. – С. 14-17. *Особистий вклад: досліджені дефлегматори та адсорбери, викладені результати проектних робіт, виконаних під керівництвом автора.*

9. Arkharov A.M. Optimization of the System for Neon-Helium Mixture Purification / A.M. Arkharov, V.L. Bondarenko, Yu.M. Simonenko et al. // Proc. 6 Int. Conf. Cryogenics'2000. – Praha. – 2000. – P. 169-173. *Особистий вклад: наведені результати оптимізаційних досліджень системи дефлегматор-адсорбер.*

10. Simonenko Yu.M. Preliminary Enrichment of Ne-He Mixture in Reflux Condensers / Yu.M. Simonenko // Proc. 6 Int. Conf. Cryogenics'2000. – Praha. – 2000. – P. 177-180.

11. Бондаренко В.Л. Технико-экономическое обоснование степени предварительной очистки Ne-He-смеси / В.Л. Бондаренко, Ю.М. Симоненко, О.В. Дьяченко и др. // Технические газы. – 2001. – № 1; 2. – С. 20-23. *Особистий вклад: розроблена техніко-економічна методика вибору методів збагачення в залежності від відстані до джерела сировини.*

12. Бондаренко В.Л. Поколение новой техники для криогенного производства неона и гелия / В.Л. Бондаренко, Н.П. Лосьяков, В.Н. Рура и др. // Технические газы. – 2001. – № 3. – С. 37-44. *Особистий вклад: сформульовані умови формування єдиної технологічної послідовності виробництва неону і гелію з повітря.*

13. Бондаренко В.Л. Опытнo-промышленные установки для ожижения неона / В.Л. Бондаренко, Ю.М. Симоненко, О.В. Дьяченко и др. // Технические газы. – 2001. – № 4. – С. 24-32. *Особистий вклад: обгрунтована можливість використання гелієвих рефрижераторів для зрідження неону.*

14. Bondarenko V.L. Wave Cryogenerators in the Ne-He Mixture Purifying Systems / V.L. Bondarenko, A.M. Arkharov, Yu.M. Simonenko et al. // Proc. 7 Int. Conf. «Cryogenics 2002». – Praha. – 2002. – P. 103-107. *Особистий вклад: розроблена конструкція хвильового криогенатора, зі змінною геометрією кільцевого сопла; наведені концентрації азоту в Ne-He-N₂ суміші в залежності від температури охолодження.*

15. Simonenko Yu.M. Extraction Kr and Xe from Multicomponent Mixtures by Freezing Method / Yu.M. Simonenko, A.V. Podgorny, V.L. Bondarenko et al. // Proc. 7 Int. Conf. «Cryogenics 2002». – Praha. – P. 120-123. *Особистий вклад: проведені експериментальні дослідження виморожувача ксенону з бідної суміші на базі кисню.*

16. Архаров А.М. Волновые криогенаторы в системах очистки Ne-He смеси / А.М. Архаров, В.Л. Бондаренко, Ю.М. Симоненко и др. // Вестник МГТУ. Сер. «Машиностроение». Спецвыпуск «Холодильная, криогенная техника, системы кондиционирования и жизнеобеспечения». – 2002. – С. 4-9. *Особистий вклад: доказана доцільність безмашинних пристроїв, що працюють на наявних технологічних перепадах тиску.*

17. Симоненко Ю.М. Извлечение Kr и Xe из многокомпонентных смесей методом вымораживания / Ю.М. Симоненко, А.В. Подгорный, В.Л. Бондаренко и др. // Вестник МГТУ. Сер. Машиностроение. Спецвыпуск «Холодильная, криогенная техника, системы кондиционирования и жизнеобеспечения». – 2002. – С. 11-14. *Особистий вклад: освітлено фізичні основи виморожування ксенону і криптону з низькопотенційних сумішей.*

18. Arkharov A.M. High-Production Technologies for Extraction Neon and Helium From Ambient Air / A.M. Arkharov, V.L. Bondarenko, Yu.M. Simonenko et al. // 21st IIR International Congress of Refrigeration. – Washington. – 2003. *Особистий вклад: розроблено зразки нової техніки для витягування та виробництва неону і гелію з повітря.*

19. Arkharov A.M. Systems of Cryogenic Support of The Rare Gases Production Process at The Temperatures of 63-78 K / A.M. Arkharov, V.L. Bondarenko, Yu.M. Simonenko et al. // 21st IIR International Congress of refrigeration. – Washington. – 2003. *Особистий вклад: розроблена конструкція хвильового криогенератора і показані схемні рішення, що базуються на його використанні в установках для збагачення Ne-He-N₂ суміші.*
20. Bondarenko V.L. Системы криогенного обеспечения процессов производства редких газов при T=63-78 K / В.Л. Бондаренко, Ю.М. Симоненко, Н.П. Лосяков и др. / Технические газы. – 2003. – № 4. – С. 39-44. *Особистий вклад: проведені дослідження систем охолодження дефлегматорів у широкому інтервалі температур.*
21. Arkharov A.M. Complex of Cryogenic Technologies for Producing High Purity Neon / A.M. Arkharov, V.L. Bondarenko, Yu.M. Simonenko et al. // Proc. 8 Int. Conf. «Cryogenics 2004». – Praha. – 2004. – P. 157-162. *Особистий вклад: розроблено окремі елементи безвитратної технології переробки неонгелієвих концентратів.*
22. Bondarenko V.L. Problems of Quality Check While Producing Helium 99,9999% / V.L. Bondarenko, Yu.M. Simonenko, O.V. Diachenko et al. // Proc. 8 Int. Conf. «Cryogenics 2004». – Praha. – 2004. – P. 184-188. *Особистий вклад: запропоновані і досліджені чотири варіанти установок для виробництва чистого гелію.*
23. Bondarenko V.L. Effect of Xenon-Helium Mixture Separation at Gas Wave Expansion / V.L. Bondarenko, A.M. Arkharov, N.P. Losyakov, Yu.M. Simonenko // Proc. 8 Int. Conf. «Cryogenics 2004». – Praha. – 2004. – P. 166. *Особистий вклад: обґрунтована можливість подання охолоджуючих і сепараційних функцій в безмашинних апаратах.*
24. Bondarenko V.L. System of Neon Concentrate Fine Purification / V.L. Bondarenko, Yu.M. Simonenko, O.V. Diachenko et al. // Proc. 8 Int. Conf. «Cryogenics 2004». – Praha. – 2004. – P. 167-174. *Особистий вклад: шляхом вирішення транспортної задачі показані переваги глибокого збагачення неоновго концентрату і розроблено відповідну установку.*
25. Bondarenko V.L. Non-conventional Production Engineering of Isotope ²⁰Ne. Concentrates Obtaining / V.L. Bondarenko, Yu.M. Simonenko, M.Yu. Savinov et al. // Proc. 8 Int. Conf. «Cryogenics 2004». – Praha. – 2004. – P. 175-183. *Особистий вклад: досліджені газодинамічний та адсорбційний методи збагачення концентратів ізотопів неону.*
26. Архаров А.М. Совершенствование процессов и установок для извлечения криптона и ксенона из многокомпонентных смесей / А.М. Архаров, В.Л. Бондаренко, Ю.М. Симоненко и др. // Технические газы. – 2004. – № 3. – С. 27-37. *Особистий вклад: проведено порівняння кількох способів збагачення криптону і ксенону.*
27. Архаров А.М. Система глубокого обогащения неоновго концентрата / А.М. Архаров, В.Л. Бондаренко, Ю.М. Симоненко и др. // Вестник МГТУ. Спецвыпуск «Холодильная, криогенная техника, системы кондиционирования и жизнеобеспечения». – 2005. – С. 24-32. *Особистий вклад: розроблена циклограма роботи системи глибокого*

збагачення неоновго концентрату хроматографічним методом.

28. Архаров А.М. Нетрадиционные технологии концентрирования изотопа ²⁰Ne / А.М. Архаров, В.Л. Бондаренко, Ю.М. Симоненко и др. // Вестник МГТУ. Спецвыпуск «Холодильная, криогенная техника, системы кондиционирования и жизнеобеспечения». – 2005. – С. 32-42. *Особистий вклад: для отримання ізотопів неону вперше розроблено багатоступеневі вихрові каскади, що забезпечуються єдиним компресором.*
30. Bondarenko V.L. Обогащение неоновго концентрата методом фронтальной хроматографии / В.Л. Бондаренко, С.Ю. Вигуржинская, О.В. Дьяченко и др. // Холодильная техника і технологія. – 2006. – № 3 (101). – С. 14-20. *Розроблена та досліджена система глибокого збагачення неоновго концентрату хроматографічним методом на рівні T=78 К.*
31. Bondarenko V.L. Технико-экономический анализ среднетоннажных перевозок редких газов / В.Л. Бондаренко, С.Ю. Вигуржинская, О.В. Дьяченко и др. // Холодильная техника і технологія. – 2006. – № 4 (102). – С. 18-22. *Особистий вклад: проведений техніко-економічний аналіз перевезень аргону в рідкому та газоподібному стані автотранспортом.*
32. Bondarenko V.L. Технологии получения изотопов неона (²⁰Ne, ²²Ne) / В.Л. Бондаренко, Ю.М. Симоненко, О.В. Дьяченко, А.М. Емельянов // Холодильная техника і технологія. – 2006. – № 5 (103). – С. 5-12. *Особистий вклад: досліджений ректифікаційний метод отримання ізотопів неону, створена дослідно-промислова установка.*
33. Bondarenko V.L. Совершенствование технологий и создание оборудования для выделения из природного неона его изотопов ²⁰Ne и ²²Ne / В.Л. Бондаренко, И.А. Архаров, Ю.М. Симоненко // Технические газы. – 2006. – № 6. – С. 12-18. *Особистий вклад: показаны сферы використання трьох засобів збагачення ізотопних концентратів неону.*
34. Bondarenko V.L. Перспективы получения редких газов из отдувочных потоков производства аммиака / В.Л. Бондаренко, О.Ю. Симоненко, О.В. Дьяченко и др. // Холодильная техника і технологія. – 2007. – № 2 (106). – С. 5-9. *Особистий вклад: проведено аналіз альтернативних джерел інертних газів.*
35. Bondarenko V.L. Дроссельные циклы ожижения неона на базе мембранных компрессоров / В.Л. Бондаренко, Ю.М. Симоненко, О.В. Дьяченко и др. // Холодильная техника і технологія. – 2007. – № 3 (107). – С. 13-19. *Особистий вклад: розроблені схеми установок для зрідження неону, розраховано питомі енерговитрати.*
36. Bondarenko V.L. Wave Cryogenerators Applied in Technologies of Rare Gas Separation / V.L. Bondarenko, A.M. Arkharov, Yu.M. Simonenko et al. // The 22nd International Congress of Refrigeration. – China. – 2007. – [ICR-A2-132]. *Особистий вклад: досліджені вихровий та хвильовий криогенератори, показана доцільність їх застосування в технологічних процесах при температурах 28...80 К.*
37. Bondarenko V.L. Дроссельные циклы ожижения неона в установках получения чистого неона и его изотопов / В.Л. Бондаренко, Ю.М. Симоненко, О.В. Дьяченко и др. //

Технические газы. – 2007. – № 6. – С. 51-56. *Особистий вклад: проведено енергетичний аналіз зріджувачів неону з двома рівнями тисків прямих потоків.*

38. Бондаренко В.Л. Криогеника в современной медицине / В.Л. Бондаренко, В.А. Наер, Ю.М. Симоненко // Холодильная техника і технологія. – 2007. – № 6 (110). – С. 26-31. *Особистий вклад: проведено систематизацію криогенних систем, що використовуються в лікувальній практиці.*

39. Бондаренко В.Л. Криогенные технологии извлечения редких газов / В.Л. Бондаренко, Ю.М. Симоненко. – Одесса: ПО «Изд. центр». – 2009. – 232 с. *Особистий вклад: проведено освітлення окремих технологічних засобів отримання He, Ne, Kr і Xe з атмосферного повітря; надані приклади фізичних явищ і технологічних процесів, що супроводжують виробництво рідкісних газів.*

Патенти і авторські свідоцтва

40. А.с. 1135974 СССР, МКИ³ F 25 В 9/02. Холодильная установка / А.Ф. Дроздов, Ю.М. Симоненко (СССР). – № 367636/23-06; заявл. 21.12.83; опубл. 21.01.85, Бюл. № 3.

41. А.с. 1219882 СССР, МКИ³ F 25 В 9/02. Низкотемпературный охладитель / А.И. Азаров А.Ф. Дроздов, С.В. Приходько, Ю.М. Симоненко (СССР). – № 3830398/23-06; заявл. 25.12.84, опубл. 23.03.86, Бюл. № 11.

42. А.с. 1255825 СССР, МКИ³ F 25 В 9/02. Вихревая труба и способ стабилизации режима работы вихревой трубы / А.И. Азаров, С.О. Муратов, С.В. Приходько, Ю.М. Симоненко (СССР). – № 3840911/28-06; заявл. 03.01.85, опубл. 07.09.86, Бюл. № 33.

43. А.с. 1335786 СССР, МКИ³ F 25 В 9/02. Способ изготовления вихревой трубы / А.Ф. Дроздов, Б.П. Жуков, Ю.М. Симоненко и др. (СССР). – № 4022415/24-06; заявл. 17.02.82; опубл. 07.09.87, Бюл. № 33.

44. А.с. 1484039 СССР, МКИ³ F 25 В 9/02. Многоступенчатая вихревая холодильная установка / А.И. Азаров, С.О. Муратов, Ю.М. Симоненко (СССР). – № 4138905/24-06; заявл. 24.10.86.

45. А.с. 1583143 СССР, МКИ³ В 01 D 45/00. Сепаратор / И.В. Горенштейн, Г.К. Лавренченко, Ю.М. Симоненко и др. (СССР). – № 44499661/23-26; заявл. 28.10.88; опубл. 07.08.90, Бюл. № 29.

46. А.с. 1626063 СССР, МКИ³ F 28 D 7/10. Установка для получения гелия из природного газа / Г.К. Лавренченко, Г.К. Котенко, Ю.М. Симоненко и др. (СССР). – № 4377010/06; заявл. 08.02.88; опубл. 07.02.91, Бюл. № 5.

47. А.с. 1742595 СССР, МКИ³ F 25 В 9/02. Устройство для контроля и регулирования вихревой трубы / А.И. Азаров, А.Ф. Дроздов, Ю.М. Симоненко и др. (СССР). – № 4811448/06; заявл. 09.04.90; опубл. 23.06.92, Бюл. № 23.

48. Патент 2132720 Российская Федерация, МКИ⁶ В 01 D 53/02, В 01 J 20/28, F 25 J 3/00. Способ непрерывного обогащения криптоно-ксенонового концентрата, установка для его осуществления, сорбент этой установки, а также способ транспортировки сорбента в указанном способе непрерывного обогащения и установка для осуществления этого способа транспортировки / В.Л. Бондаренко, Ю.М. Симоненко (Украина). – № 97118375/25; заявл. 05.11.97; опубл. 10.07.99, Бюл. № 19.

49. Патент 2134387 Российская Федерация, МКИ⁶ F 25 J 3/08. Способ выделения ксенона (варианты) и установка для его осуществления / В.Л. Бондаренко, Ю.М. Симоненко (Украина). – № 97117805/06; заявл. 23.10.97; опубл. 10.08.99, Бюл. № 22.

АНОТАЦІЯ

Симоненко Ю.М. «Науково-технологічні основи підвищення ефективності криогенної сепарації рідкісних газів». – Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук за спеціальністю 05.05.14 – Холодильна, вакуумна і компресорна техніка, системи кондиціонування, Одеська державна академія холоду, Одеса, 2010.

Дисертація присвячена дослідженню криогенних процесів розділення багатокомпонентних сумішей з метою створення нових технологій виробництва рідкісних газів: гелію, неону, криптону і ксенону. У роботі проведено аналіз джерел отримання сировинних концентратів. Обґрунтована необхідність збагачення продуктів в місцях видобування. Показаний взаємозв'язок рівня збагачення і техніко-економічних умов сировинного комплексу. Виявлені резерви підвищення продуктивності і економічності виробництв рідкісних газів.

Проведений термодинамічний аналіз криогенних процесів сепарації і досліджена фазова поведінка газових сумішей на основі рідкісних газів при низьких температурах. Вивчені закономірності роботи безмашинних пристроїв, що поєднують в собі функції охолоджувача і сепаратора. Показані шляхи збільшення енергетичної ефективності газодинамічних апаратів і обґрунтовані способи їх включення до складу установок з наявним перепадом тиску. Запропоновані прийоми узгодження продуктивності охолоджувача з технологічними витратами робочого тіла. Вивчені каскадні схеми на основі безмашинних апаратів і проведені випробування маломасштабних сепараторів при $T = 25 \dots 28$ К.

Створений комплекс моделей, що описують сукупність процесів періодичної адсорбції. Запропонований критерій ефективності одиночного адсорбера, який враховує дійсну поглинаючу здатність шару сорбенту і динаміку роботи адсорбера. Проведена експериментальна перевірка коректності запропонованих моделей і визначені оптимальні геометричні характеристики адсорберів в системах очищення неонгелієвого концентрату при $T = 78$ К. За допомогою названого критерію ефективності вивчені методи вдосконалення

одиночних адсорберів і можливості забезпечення безперервного очищення з використанням мінімального числа апаратів у складі багатокорпусних блоків. Розроблені і впроваджені більш десяти адсорбційних систем для очищення рідкісних і технічних газів.

Вивчені прийоми глибокого збагачення і розділення ізотопних з'єднань неону методом фронтальної хроматографії. Досліджені процеси видобування важких інертних газів (Kr і Xe) в рухомому шарі сорбенту, а також з використанням процесу десублимації в діапазоні температур $T=70\dots 100$ К. Запропоновані конструктивні і схемні рішення дослідно-промислових установок.

Проведений енергетичний аналіз і створені засоби криогенного забезпечення процесів фазової сепарації при $T=25\dots 78$ К, що дозволило розробити, виготовити і ввести в дію п'ять типорозмірів ступінчастих дефлегматорів для збагачення неоногелієвої суміші. Дослідження процесів сепарації ізотопів неону забезпечило отримання в колоні ректифікації при $T=28$ К стабільних ізотопів ^{20}Ne і ^{22}Ne з ізотопним співвідношенням 99,95%. Розроблені основи побудови безвідходних технологічних послідовностей для отримання рідкісних газів чистотою $> 99,999\%$.

АННОТАЦИЯ

Симоненко Ю.М. «Научно-технологические основы повышения эффективности криогенной сепарации редких газов». – Рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени доктора технических наук по специальности 05.05.14 – Холодильная, вакуумная и компрессорная техника, системы кондиционирования, Одесская государственная академия холода, Одесса, 2010.

Диссертация посвящена исследованию криогенных процессов разделения многокомпонентных смесей с целью создания новых технологий извлечения редких газов: гелия, неона, криптона и ксенона. В работе дан анализ источников получения первичных концентратов. Обоснована необходимость обогащения продуктов в местах извлечения. Показана взаимосвязь степени концентрирования и технико-экономических условий сырьевого комплекса. Выявлены резервы повышения продуктивности и экономичности производств редких газов.

Проведен термодинамический анализ криогенных процессов сепарации и исследовано фазовое поведение газовых смесей на основе редких газов при низких температурах. Изучены закономерности работы безмашинных устройств, сочетающих в себе функции охладителя и сепаратора. Показаны пути увеличения энергетической эффективности газодинамических аппаратов и обоснованы способы их включения в состав установок с «бросовым» перепадом давления. Разработаны технические решения, обеспечивающие согласование производительности охладителя и располагаемого расхода рабочего тела путем создания волновых устройств с изменяемой геометрией проточной части сопла. Рассмотрены

каскадные схемы на основе безмашинных аппаратов и проведены испытания маломасштабных сепараторов при $T=25\dots 28$ К.

Создан комплекс моделей, описывающих совокупность процессов периодической адсорбции. Предложен критерий эффективности одиночного адсорбера, который учитывает действительную поглощающую способность слоя сорбента и динамику работы адсорбера. Проведена экспериментальная проверка корректности предложенных моделей и определены оптимальные геометрические характеристики адсорберов в системах очистки неоногелиевого концентрата при $T=78$ К. С помощью названного критерия эффективности изучены методы совершенствования одиночных адсорберов и возможности обеспечения непрерывной очистки с использованием минимального числа аппаратов в составе многокорпусных блоков. Разработаны и внедрены более десятка адсорбционных систем для очистки редких и технических газов.

Изучены приемы глубокого обогащения и разделения изотопных соединений неона методом фронтальной хроматографии. Исследованы процессы извлечения тяжелых инертных газов (Kr и Xe) в подвижном слое сорбента и с использованием процесса десублимации в диапазоне температур $70\dots 100$ К. Предложены конструктивные и схемные решения опытно-промышленных установок.

Проведен энергетический анализ и созданы средства криогенного обеспечения процессов фазовой сепарации при $T=25\dots 78$ К, что позволило разработать, изготовить и ввести в промышленную эксплуатацию пять типоразмеров ступенчатых дефлегматоров для обогащения неоногелиевой смеси. Исследование процессов сепарации изотопов неона обеспечило получение в ректификационной колонне при $T=28$ К стабильных изотопов ^{20}Ne и ^{22}Ne с изотопным соотношением 99,95%. Разработаны основы построения безотходных технологических последовательностей для получения редких газов чистотой $> 99,999\%$.

ABSTRACT

Simonenko Yu.M. «Scientific-technological fundamentals for increasing the efficiency of rare gases cryogenic separation» – Manuscript.

Thesis for the scientific degree of Doctor of technical sciences on the speciality 05.05.14 – Cryogenic, vacuum and compressor technology, Odessa state academy of refrigeration, Odessa, 2010.

The thesis is dedicated to the research of cryogenic processes of multicomponent mixtures separation with the purpose of creating new technologies for the extraction of rare gases: helium, neon, krypton and xenon. The work analyses the sources of obtaining the primary concentrates. The necessity of enriching the products in the places of extraction has been justified. The correlation between the concentration degree and the techno-economic conditions of the resource complex has

been shown. The reserves for increasing the productivity and profitability of rare gases production have been found.

The thermodynamic analysis of cryogenic separation processes has been made and the gas mixtures phase behaviour at low temperatures has been researched. The regularities unmachine devices, combining the functions of the cooler and separator, have been studied. The ways of increasing energy efficiency of gas-dynamic devices have been shown and the means of including them into the devices with wasted pressure difference have been justified. There have been developed the technical solutions providing the agreement of the cooler productivity and the disposable working medium consumption by way of creating wave devices with the alterable geometry of the nozzle flow part. The cascade circuits on the basis of unmachine devices have been considered and the small-scale separators have been tested at $T = 25 \dots 28$ K.

A complex of models describing the totality of periodical adsorption processes has been created. A criterion for a single adsorber efficiency, that takes into account the actual absorption capacity of the sorbent layer and the dynamics of the adsorber work, has been suggested. The correctness of the offered models has been tested experimentally and the optimum geometrical characteristics of the adsorbers in the neon-helium concentrate purification systems at $T = 78$ K have been defined. With the help of the said efficiency criterion, the methods for single adsorbers improvement and the possibilities of continuous purification with the use of the minimum number of devices as part of the multicasing blocks have been studied. More than ten adsorption systems for the rare and technical gases purification have been developed and introduced.

The techniques of deep enrichment and neon isotope compounds separation by the method of frontal chromatography have been studied. The processes of heavy inert gases extraction (Kr and Xe) in the movable sorbent layer and with the usage of the desublimation process at the temperature range $70 \dots 100$ K have been researched. The constructive and circuit designs of experimental-industrial devices have been suggested.

The energy analysis has been conducted and the means of cryogenic support of the phase separation processes at $T = 25 \dots 78$ K have been created, which allowed to develop, produce and put into industrial operation five of reflux condensers sizes for neon-helium mixture enrichment. Researching the neon isotopes separation processes allowed obtaining in the rectification column at $T = 28$ K stable isotopes ^{20}Ne and ^{22}Ne with the isotope correlation 99,95%. The fundamentals for building nonwaste technological sequences for rare gases extraction with the purity $> 99,999\%$ have been developed.