

УДК 621.565

В.Л. Бондаренко

Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана, Лефортовская наб., 1, факультет «Энергомашиностроение», г. Москва, РФ, 105005

e-mail: nadia@iceblick.com

Н.П. Лосяков*, И.А. Лосяков, Ю.М. Симоненко**

ООО «Айсблик», ул. Пастера, 29, г. Одесса, Украина, 65026

**e-mail: lnp@yandex.ru*

***e-mail: ysim1@yandex.ru*

С.Ю. Вигуржинская, Т.В. Дьяченко*

Одесская государственная академия холода, ул. Дворянская, 1/3, г. Одесса, Украина, 65082

**e-mail: victory04@yandex.ru*

НОВЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ИЗВЛЕЧЕНИЯ КОНЦЕНТРАТОВ РЕДКИХ ГАЗОВ

Рассмотрены возможности сырьевого комплекса по выпуску семейства редких газов: неона, гелия, криптона и ксенона. Показано, каким образом можно получать дополнительные объёмы газовых концентратов на производствах продуктов разделения воздуха, не оборудованных классическими средствами обогащения. Даны примеры реализуемых процессов и установок для первичного концентрирования лёгких и тяжёлых инертных газов. Изучена возможность обогащения бедного неонгелиевого концентрата, отбираемого их блоков установок KAr-15, KtA-16/18, KdAd-15/12 в виде 1...2 %-го продукта. Представлены результаты экспериментальных исследований опытно-промышленного образца установки первичного концентрирования Ne-He-смеси.

Ключевые слова: Инертные газы. Неон. Гелий. Криптон. Ксенон. Технология получения чистых газов.

V.L. Bondarenko, N.P. Losyakov, I.A. Losyakov, Yu.M. Simonenko, S.Yu. Vigurginskaya, T.V. Diachenko

NEW TECHNOLOGIES EXTRACTION CONCENTRATES OF RARE GASES

There are considered the possibilities of a raw complex on production of a set rare gases: neon, helium, krypton and xenon. There is shown how can receive additional volumes of gas concentrates on productions of air separation products, which are not equipped with classical means of enrichment. The examples of realizable processes and units for primary concentration of light and heavy rare gases are given. The possibility of enrichment the poor neon-helium concentrate, selected their blocks of units KAr-15, KtA-16/18, KdAd-15/12 in the form of 1...2 % product, is considered. There are represented the results of experimental researches of experienced-industrial sample of unit the Ne-He mixture primary concentration.

Keywords: Rare gases. Neon. Helium. Krypton. Xenon. Technology of pure gases production.

1. ВВЕДЕНИЕ

Редкие газы высокой чистоты широко используются во многих наукоемких технологиях [1,2]. Среди них: ионные двигатели для космических аппаратов, ксеноновая анестезия и контрастные дыхательные смеси в медицине, плазменные панели, лазерные технологии, хроматография. Важнейшим потребителем редких газов остаётся осветительная техника. Лёгкие редкие газы применяются в качестве рабочих тел в криогенике.

Концентраты неона, гелия, криптона и ксенона извлекают из атмосферы в качестве побочных продук-

тов при переработке в ректификационных установках больших объёмов атмосферного воздуха. Россия и Украина традиционно располагают развитым металлургическим и химическим комплексами, являющимися мощной сырьевой базой для получения инертных газов. Например, только в металлургической отрасли России установлено около 30-ти воздуходелительных установок (ВРУ) с расходом воздуха более 170 тыс. $\text{м}^3/\text{ч}$ и более 20-ти — средней производительности (рис. 1). Они могли бы выпускать свыше 550 тыс. $\text{м}^3/\text{год}$ неонгелиевого и более 50 тыс. $\text{м}^3/\text{год}$ криптоноксенонового концентратов (в расчёте на целевые продукты). Потенциал Украины составляет 450 тыс. м^3 неонгели-

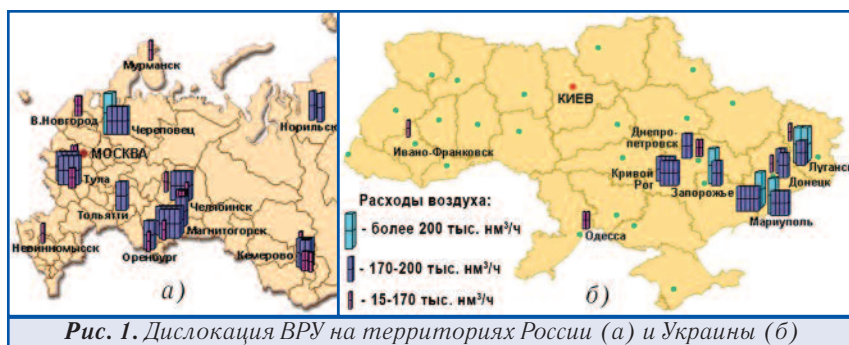


Рис. 1. Дислокация ВРУ на территориях России (а) и Украины (б)

евои и около 40 тыс. м³ криптоксеноновой смеси. Значительная доля (>95 %) крупнотоннажных установок изготовлены лидером СНГ в сфере криогенной техники — ОАО «Криогенмаш».

ВРУ с расходом воздуха более 100 тыс. м³/ч, как правило, снабжены контурами первичного обогащения

инертных газов (рис. 2). Оснащение подобными контурами установок, у которых расход воздуха ниже, считалось ранее экономически невыгодным. Между тем, подобные ВРУ являются одними из возможных резервов получения газовых концентратов.

2. ПОЛУЧЕНИЕ КОНЦЕНТРАТОВ ИНЕРТНЫХ ГАЗОВ В ВРУ, ОБОРУДОВАННЫХ УЗЛАМИ ПЕРВИЧНОГО КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ

Температуры кипения Kr и Xe выше соответствующих температур других компонентов воздуха. В соответствии с законом Коновалова они концентрируются в жидком кислороде [1,2]. В потоке кислорода,

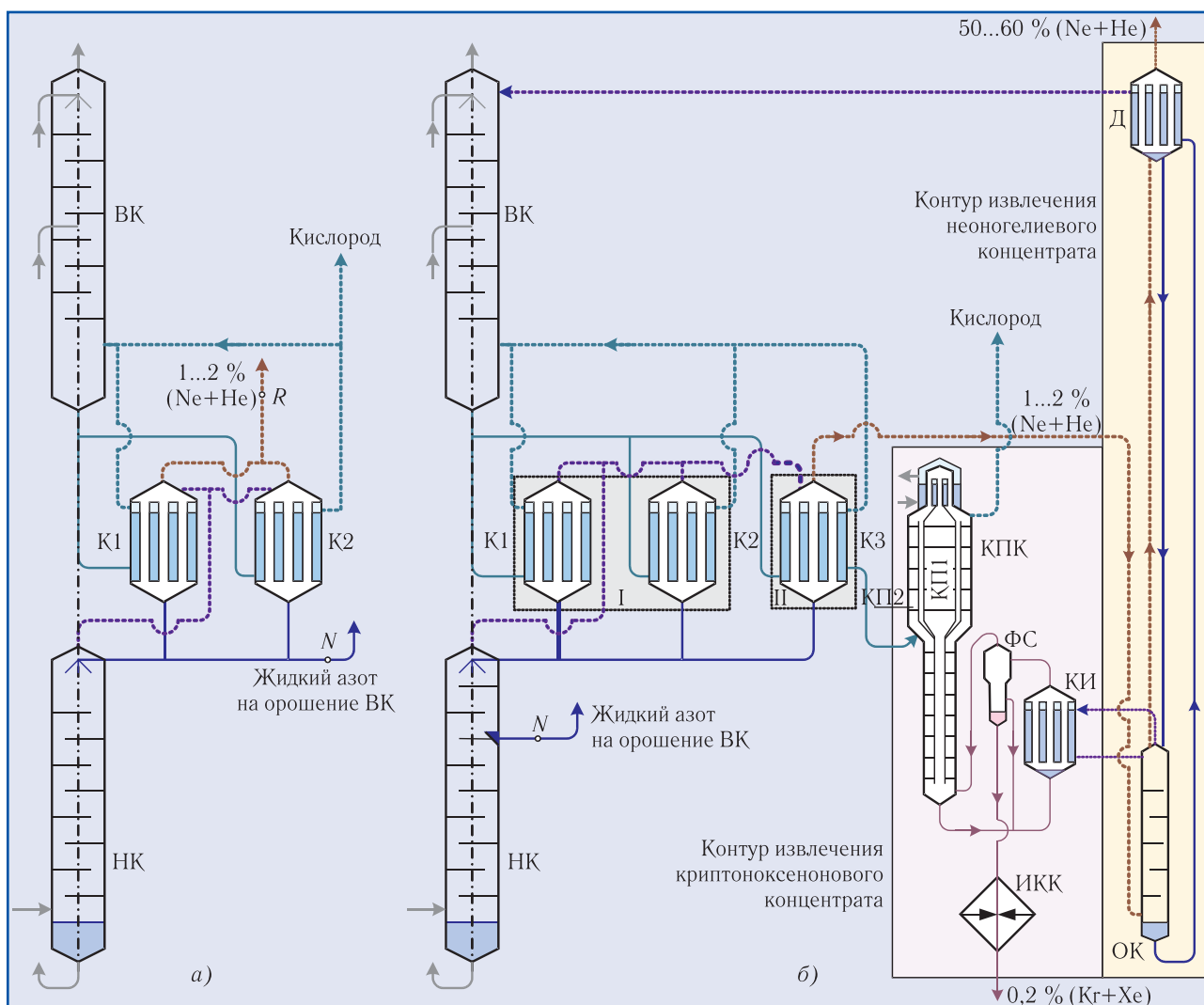
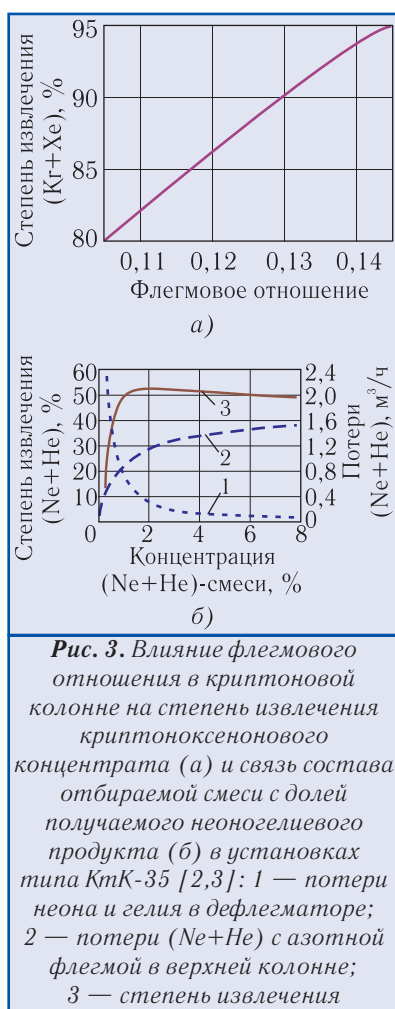


Рис. 2. Упрощённые схемы воздухоразделительных установок, не оборудованных (а) и оборудованных (б) системами извлечения редких газов (гелия, неона, криптона и ксенона): R — неонгелиевая смесь на регенерацию блока очистки; N — точка отбора жидкого азота на орошение верхней колонны; контур разделения воздуха (НК и ВК — нижняя и верхняя колонны; K1 и K2 — основные конденсаторы); контур первичного криптонового концентрата (КПК — колонна первичного концентрирования криптона; КП1 и КП2 — внутренняя и внешняя колонны в составе КПК; ФС — фазовый сепаратор; ИКК — испаритель бедного криптоксенонового концентрата); контур обогащения сырой Ne-He-смеси (Д — дефлегматор; ОК — отгонная колонна для извлечения «лёгких» газов из азотной флегмы Д; КИ — конденсатор-испаритель)

отбираемом над конденсатором, суммарная концентрация (Kr+Xe) не превышает 0,0006 %, что всего в пять раз больше, чем их содержание в атмосферном воздухе.

Первичное концентрирование криптоновой фракции проводят в отдельной колонне КПК (см. рисунки 2,б и 3,а). По существу она является комплексом нескольких ректификационных аппаратов. Поток газообразного кислорода, подаваемый в среднюю часть КПК, представляет собой многокомпонентную смесь. Помимо следов Kr и Xe, в ней содержится ряд углеводородов. Через верхний конденсатор криптоновой колонны проходит поток переохлаждённой кубовой жидкости. Ожижаемый в конденсаторе кислород образует два потока флегмы: периферийный и внутренний. В периферийной части КП2 основной поток отмывается от примесей и покидает колонну по кольцевому каналу в виде 98 %-го технологического кислорода.



Внутренний поток флегмы из верхнего конденсатора поступает в центральный отсек КП1 и служит для отмывания потока технического O₂. Внутренняя секция питается газообразным кислородом из нижних ярусов колонны КПК. Этот поток пара обогащён криптоном и другими примесями. Во внутренней секции КП1 технический кислород практически пол-

ностью избавляется от малолетучих примесей и покидает установку с чистотой 99,5 %.

Кубовая фракция, обогащённая криптоном и ксеноном, из нижней секции наружной колонны КП2 направляется в трубки испарителя КИ. Там кислород почти полностью переводится в пар за счёт теплоты конденсации азота в межтрубном пространстве. Газообразный N₂ поступает из контура извлечения неонгелиевой смеси. Испарившийся O₂ отделяется в сепараторе ФС и возвращается в нижнюю часть криптоновой колонны КПК. Жидкая фаза сепаратора ФС представляет собой бедный концентрат, обычно с 0,1...0,2 % (Kr+Xe).

Процесс обогащения кубовой фракции криптоном и ксеноном в колонне первичного концентрирования сопровождается одновременным насыщением жидкости углеводородами. Существующие технологические ограничения регламентируют предельный уровень содержания углеводородов в жидком кислороде (0,3 г C_mH_n в 1 дм³ жидкого O₂). На практике это соответствует содержанию криптона и ксенона около 0,2 %.

Газификацию полученного бедного концентрата производят в ИКК за счёт теплообмена с горячей водой. Конструкция аппарата не допускает фракционного насыщения испаряющегося потока углеводородами выше опасного уровня.

Для уменьшения вероятности взрыва рост концентрации Kr и Xe в отбираемой смеси вынужденно ограничивают на уровне 0,1...0,2 %. Наиболее распространённым способом дальнейшей очистки продукта является технология УСК (установки сырого криптона) [1,2], которыми комплектуется большинство крупных воздухоразделительных комплексов.

Неонгелиевую смесь с содержанием неона и гелия от 40 до 60 % получают на выходе из аппарата первичного концентрирования (сепаратора или дефлегматора) (см. рис. 2,б) [3,4]. При этом дополнительных затрат энергии не требуется. Как указывается в [5], возможно извлечение концентрата повышенного качества с объёмной долей неона и гелия до 98 %. Однако при этом на получение каждого кубометра такой смеси необходимо затратить до 0,02 % перерабатываемого воздуха.

В настоящее время среднее значение степени извлечения неонгелиевой смеси не превышает 45-50 об. % (рис. 3) [3,4,6]. Такие низкие показатели обусловлены переходом неона и гелия в верхнюю колонну ВРУ. Основные причины необратимых потерь: попадание лёгких инертных газов в верхнюю колонну с воздухом детандерного потока; потери с жидким азотом, поступающим в верхнюю колонну.

Исключить или серьёзно повлиять на первый вид потерь невозможно, так как расходные характеристики блока строго регламентируются технологическими условиями. В то же время существует возможность повышения экономичности извлечения смеси за счёт изменения схемы отбора азотной фракции, которая содержит в растворённом виде Ne и He. Для этого в современных моделях ВРУ (см. рис. 2,б) реализуются

следующие технологические приёмы:

– точка отбора азотной флегмы располагается под третьей сверху тарелкой нижней колонны; на первой-третьей тарелках происходит отпаривание неонгелиевой смеси из жидкого N_2 , отбираемого для орошения верхней колонны;

– конденсаторы разбивают на несколько последовательно включённых по потоку азота групп и отбирают азотную флегму для орошения верхней колонны из первой группы конденсаторов, а неонгелиевую смесь — из последнего конденсатора, где концентрация Ne-He максимальна;

– азот, сконденсированный в дефлегматоре, с растворённым в нём неоном и гелием пропускают через дополнительную колонну (тарельчатую или насадочную), установленную ниже дефлегматора (см. рис. 2).

Все указанные выше технологические приёмы применяются только в ВРУ, выпускаемых после 2000 г. В установках, произведённых ранее, используется упрощённая схема отбора неонгелиевой смеси. Один из возможных путей модернизации — замена устаревших систем обогащения более современными. Такой шаг позволит повысить степень извлечения целевых продуктов на 20...50 %, но он связан со значительными капитальными затратами и необходимостью серьёзного вмешательства в схемы ВРУ. Этому предшествует проектная работа, оформление разрешительных документов. Естественно, руководство металлургических предприятий, имеющих крупные ВРУ, пока не очень заинтересовано в таких усовершенствованиях.

3. СЫРЬЕВОЙ ПОТЕНЦИАЛ ВРУ, В КОТОРЫХ ОТСУТСТВУЮТ СРЕДСТВА КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ ИНЕРТНЫХ ГАЗОВ

Значительная часть введённых в эксплуатацию азотных и кислородных установок лишена контуров первичного концентрирования инертных газов. Это, как правило, ВРУ с производительностью по воздуху менее 100 тыс. $nm^3/ч$. На таких объектах смесь лёгких инертных газов выдаётся с концентрацией всего 1...2 %, а содержание криптона и ксенона в кислородном потоке измеряется десятками и сотыми долями процента. Переработка бедных смесей обычными методами нерентабельна, так как приводит к значительным потерям целевых продуктов. Утилизация редких газов из низкопотенциальных потоков должна базироваться на новых технических решениях, выходящих за рамки классических технологий получения Ne-He-смесей и Kr-Xe-смесей.

Оснащение уже существующих установок узлами первичного концентрирования инертных газов является достаточно сложной задачей. Принципиальная возможность такой модернизации с целью получения неонгелиевого концентрата существует только в ВРУ, имеющих двухколонные ректификационные аппараты. В кислородных установках, где получают жидкий продукт, нет условий для обогащения

криптоноксеноновой смеси. Рассмотрим некоторые технологические приёмы, которые позволяют получать концентраты инертных газов в установках, не оборудованных узлами первичного концентрирования.

3.1. Извлечение криптона и ксенона

Реализованные в указанных установках технологические схемы не позволяют получать полноценный Kr-Xe-концентрат, однако, для обеспечения взрывобезопасности из ВРУ в «хвосте» технологической схемы отводится фракция безопасности, которая содержит вполне приемлемое количество Kr и Xe (табл. 1) [7,8]. Их объёмное содержание на порядок меньше, чем в первичном концентрате. Часто экономически выгодным в этом случае является получение только одного из тяжёлых инертных газов — ксенона.

Таблица 1. Сравнительный состав криптоноксеноновых смесей, % [7,8]

Компонент	Первичный концентрат	Состав фракции безопасности, отбираемой из ВРУ КАр-15 с расходом 50 $nm^3/ч$
Криптон	0,2	0,01...0,02
Ксенон	0,015	0,004...0,006
Метан	0,2...0,4	0,01...0,03
Этан	0,01	0,001...0,003
CO ₂	0,001	0,0001...0,0001
Азот	1,7	0,1
Кислород	≈98	≈99,8

3.1.1. Получение ксенона из «хвостовых» потоков ВРУ в адсорберах периодического действия

На рис. 4 представлена упрощённая схема адсорбционной установки получения Kr-Xe-смеси из фракции безопасности. Рассмотрим последовательность процессов работы установки.

Поглощение ксенона (рис. 4,а). Газообразную фракцию безопасности подают из испарителей жидкого кислорода ВРУ. Поток охлаждается в предварительном теплообменнике ТО1 до 200 К. Начальная очистка смеси от тяжёлых углеводородов и радона происходит во вспомогательном адсорбере А1. В теплообменнике ТО2 температура смеси понижается за счёт теплообмена с холодным азотом до уровня, превышающего на $\Delta T=10...15$ К температуру жидкого кислорода. Ксенон поглощается в адсорбере А2. Отбросный поток, представляющий собой чистый кислород, через теплообменники ТО2 и ТО1 сбрасывается в атмосферу. Этап накопления продолжается от 2-ух до 3-ёх месяцев и заканчивается после появления проскока ксенона на выходе из адсорбера А2.

Замещение кислорода (рис. 4,б). Процесс вытеснения кислорода из адсорбера осуществляют путём подачи холодного азота из ВРУ через вентили N1, N2 в адсорбер А2. Замещение сопровождается сбросом выходящего кислородноазотного потока в атмосферу через вентиль В2. По сравнению с кислородом,

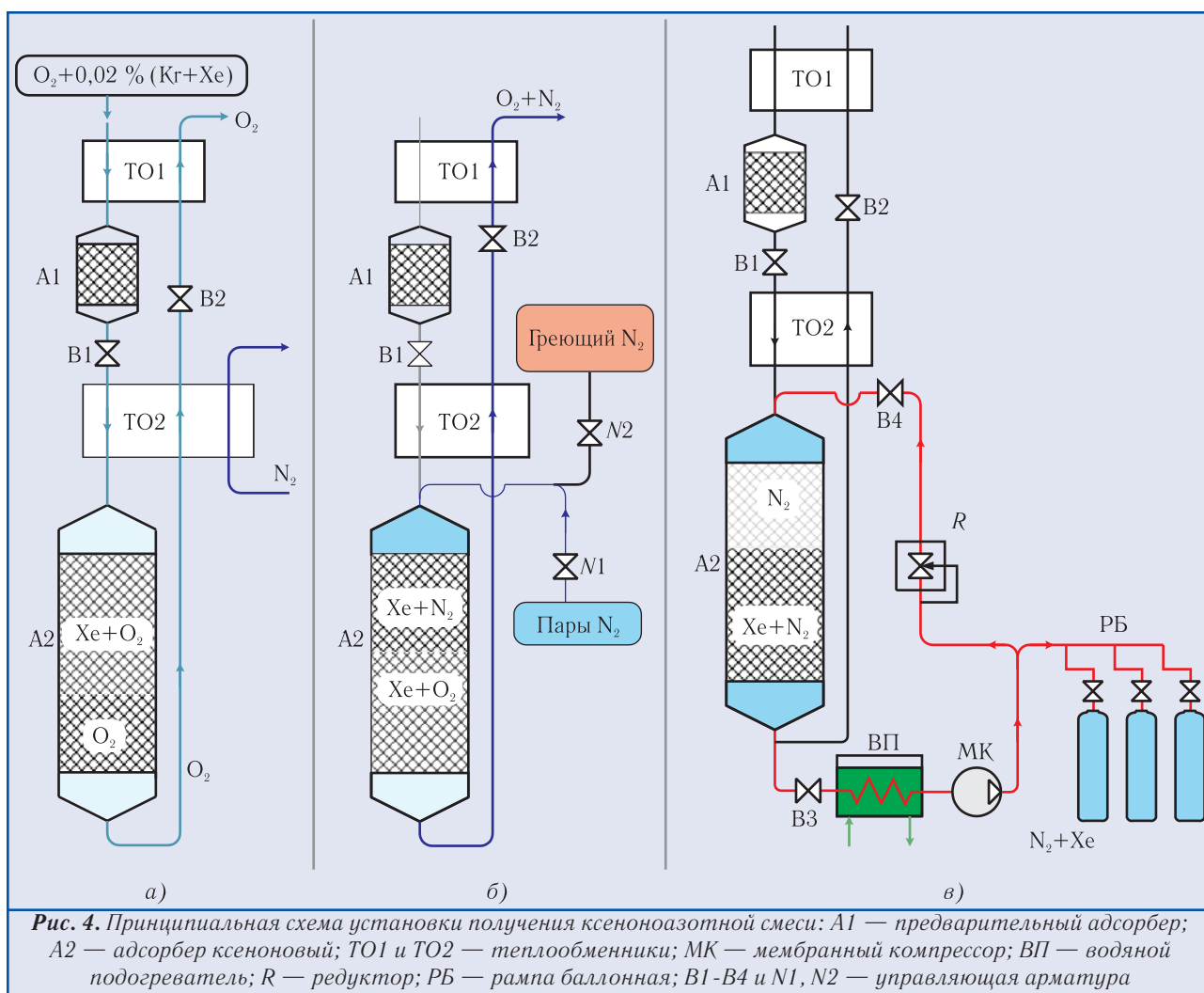


Рис. 4. Принципиальная схема установки получения ксеноноазотной смеси: А1 — предварительный адсорбер; А2 — адсорбер ксеноновый; ТО1 и ТО2 — теплообменники; МК — мембранный компрессор; ВП — водяной подогреватель; R — редуктор; РБ — рампа баллонная; В1-В4 и N1, N2 — управляющая арматура

азот является менее адсорбируемым компонентом и достичь полного замещения O_2 не удаётся. Тем не менее, остаточная концентрация кислорода 0,3...0,5 % в конце этапа замещения обеспечивает безопасность в процессе дальнейшего обогащения смеси.

Концентрирование (рис. 4,б). Для достижения этой цели используют принцип газовой хроматографии в слое сорбента. В адсорбере А2 создается движущееся температурное поле путём подачи в него через вентили N1, N2 греющего азота. В результате появления фронта повышенной температуры происходит десорбция азота, ксенона, а также криптона и метана. Ксенон перемещается в нижние холодные слои сорбента, в то время как азот, не задерживаясь в адсорбере, выбрасывается в атмосферу. Процесс сопровождается концентрированием ксенона в уменьшающемся (холодном) участке сорбента и заканчивается при появлении на выходе следов Хе.

Разделение (рис. 4,в). Для сбора целевых продуктов вводится в действие циркуляционный контур на основе водяного подогревателя ВП, компрессора МК и редуктора R. За счёт воздействия температурного поля идёт десорбция ксенона из нижних слоёв сорбента, сопровождаемая ростом давления в контуре. Избыточный продукт (ксеноноазотная смесь) сбрасывается в баллоны рампы РБ. Процесс циркуляции заканчивают при полном отогреве аппарата А2

до положительных температур и прекращения роста давления в замкнутом контуре.

Вытеснение (рис. 4,в). Для максимального извлечения оставшегося ксенона циркуляционный контур разрывается, и на вход адсорбера А2 подаётся тёплый азот. Он вытесняет из сорбента ксенон, а выходящая из адсорбера ксеноноазотная смесь с помощью компрессора МК закачивается в баллоны рампы РБ. Продолжительность этапа поглощения зависит от температурного уровня в аппарате А2. На рис. 5 представлены экспериментальные данные о длительности процесса (до появления проскока ксенона на выходе $C/C_0=0,05$).

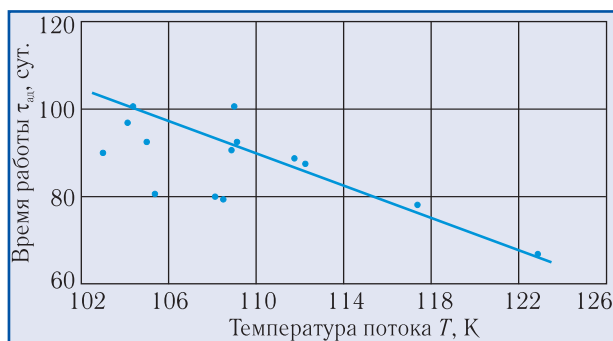


Рис. 5. Зависимость времени работы адсорбера $\tau_{ад}$ от температуры потока T на входе в аппарат А2 [7,8]

Преимуществами адсорбционных технологий получения тяжёлых инертных газов являются:

- извлечение ксенонового концентрата на ВРУ, не оборудованных колонной первичного концентрирования;
- снижение взрывоопасности в процессе обогащения и очистки криптоноксеноновой смеси за счёт частичного замещения кислорода азотом;
- получение отдельно криптонового и ксенонового концентратов.

При адсорбционных способах обогащения исключается промежуточное химическое окисление углеводородов. Из-за этого резко сокращаются размеры всей установки, что допускает её размещение в непосредственной близости от блоков ВРУ (фото 6).



Фото 6. Адсорберы для извлечения криптоноазотной и ксеноноазотной смесей

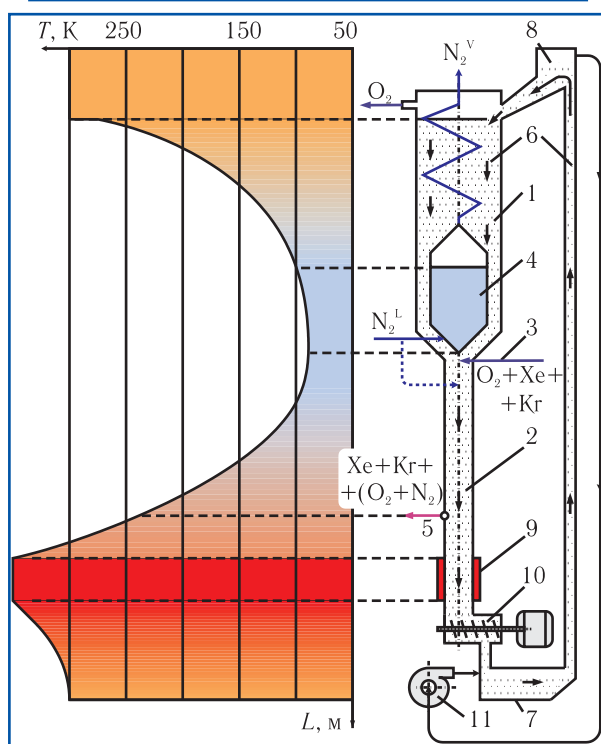


Рис. 7. Схема установки для непрерывного обогащения ксенона в слое подвижного сорбента и изменение температуры гранул по высоте колонны: 1 — камера охлаждения; 2 — канал нагрева; 3 — магистраль подачи смеси; 4 — охлаждающая ванна; 5 — выход концентрата; 6 — гранулы сорбента; 7, 8 — нижний и верхний бункеры; 9 — нагреватель; 10 — дозатор расхода гранул; 11 — побудитель циркуляции

3.1.2. Получение концентратов тяжёлых инертных газов в установке с подвижным слоем сорбента

При малой продуктивности ВРУ развёртывать высокорасходные системы типа X-0,06 не всегда оправдано. Для таких источников созданы компактные установки получения криптона и ксенона в движущемся слое сорбента (рис. 7). Адсорбционная колонна включает вертикальный канал с поярусно расположенными в нём камерами охлаждения 1 и нагрева 2. Через аппарат сверху вниз организуется движение сорбента 6 в виде устойчивой сплошной массы. В верхней камере происходит постепенное понижение температуры гранул за счёт контакта с отбросным кислородом и холодными парами азота из ванны 4. В охлаждённый слой через патрубок 3 вводится исходная смесь, состоящая преимущественно из кислорода. Криптон и ксенон активно поглощаются наряду с кислородом. При переходе сорбента в тёплую зону происходит десорбция продуктов в такой последовательности: кислород-криптон-ксенон. В процессе экспериментов исследована возможность частичного замещения кислорода азотом, как это практикуется в аппаратах со стационарным слоем сорбента. Поток азота подавался ниже патрубка 3 ввода смеси (см. рис. 7).

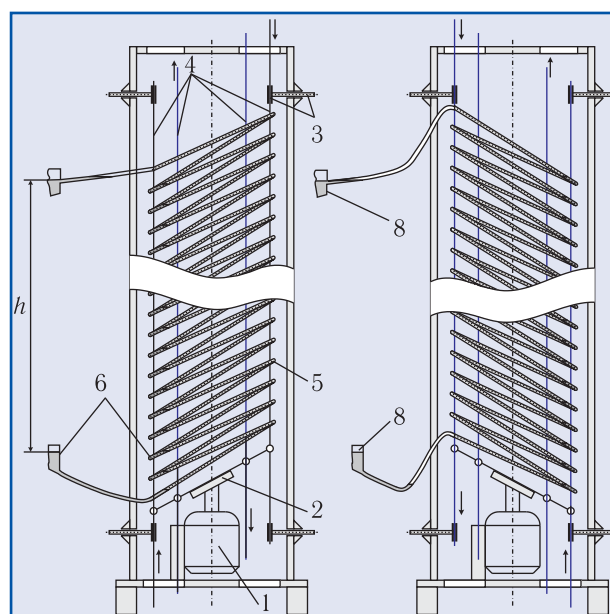


Рис. 8. Конструкция герметичного подъёмника гранул [9] (показаны два положения канала, смещённые на $1/2$ периода): 1 — мотор-редуктор; 2 — наклонная шайба; 3 — шарниры; 4 — система подвижных образующих; 5 — гибкий рукав (поз. 6-8 соответствуют рис. 7)

Работоспособность проточной секции во многом зависит от дозатора сорбента 10 и системы циркуляции 11 (рис. 7). К ним предъявляются достаточно жёсткие требования по плотности и щадящему перемещению гранул. Для уменьшения износа гранул испытаны оригинальные устройства (рисунки 8-10) [9]. Опыты показали, что криптон активно извлекается из слоя на температурном уровне 220 К (рис. 11), а ксе-

нон — около 270 К. В экспериментальной установке для поиска участков канала с пиковыми концентрациями целевых компонентов использованы два подвижных зонда (см. рис. 10). Это позволило получать продукты с концентрацией Kr и Xe 10...20 %.

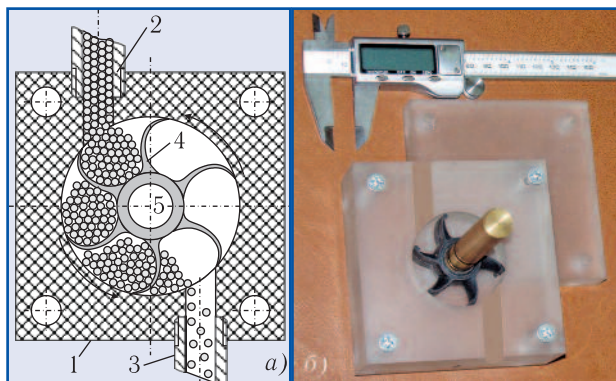


Рис. 9. Конструктивное исполнение малорасходного дозатора сорбента (а) и его внешний вид (б): 1 — корпус; 2 — канал нагрева; 3 — горловина нижнего бункера; 4 — ротор с эластичными перегородками; 5 — вал привода

Для концентрирования малорасходных потоков газовых смесей, наряду с рассмотренными устройствами с подвижным слоем сорбента, могут использоваться также установки, основанные на избирательном вымораживании [10,11]. В первую очередь, они представляют интерес для извлечения ксенона из по-

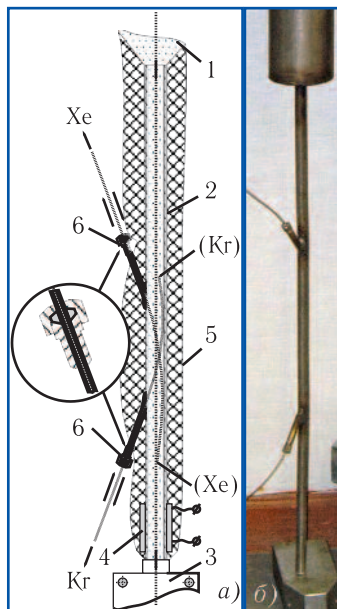


Рис. 10. Конструкция (а) и внешний вид (б) регулируемых узлов отбора концентратов; 1 — камера охлаждения; 2 — канал нагрева; 3 — дозатор расхода сорбента; 4 — электронагреватель; 5 — термоизоляция; 6 — уплотнения гибких капилляров

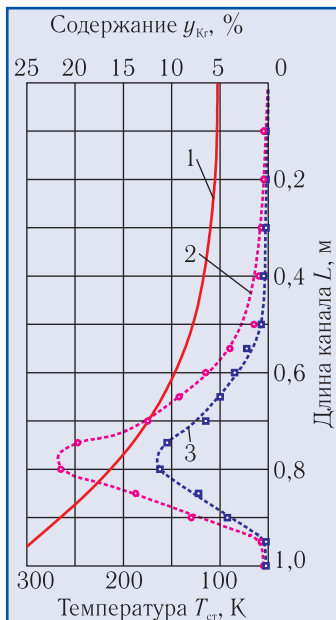


Рис. 11. Изменение T_{cr} (кривая 1) и концентрации криптона y_{kr} в отбираемой фракции по длине греющего канала при скорости движения слоя сорбента 6 м/ч при расходах фракции, dm^3/min : 2 — 30; 3 — 150 (начало отсчёта L — от нижнего торца камеры охлаждения)

токов с содержанием целевого продукта менее 0,01 %. Системы, как отмечается в [9,10], достаточно экономичны и компактны. Поэтому они могут использоваться в лабораториях, клиниках и производственных помещениях для утилизации ценных газовых продуктов, содержащих Xe и Kr.

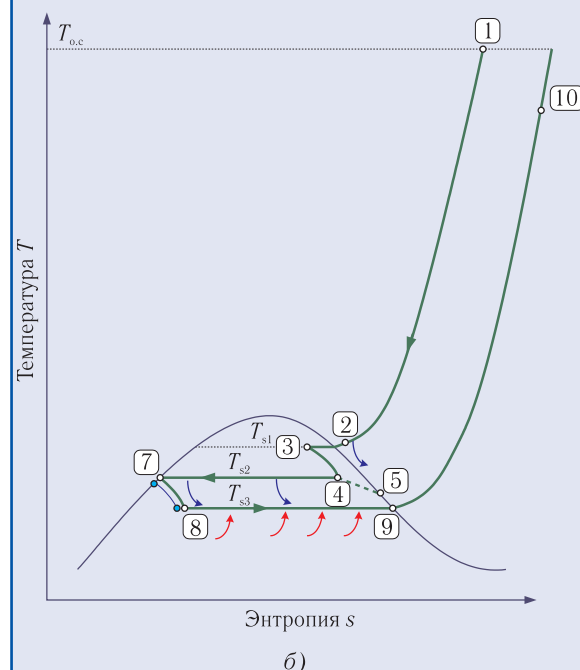
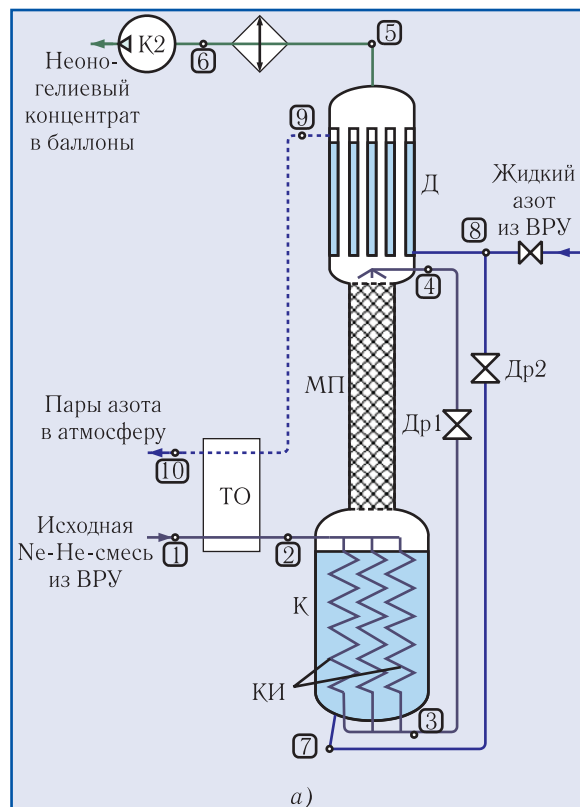


Рис. 12. Упрощённая схема (а) и процессы в $T-s$ -диаграмме (б) работы опытно-промышленного концентратора бедной неонгелиевой смеси: ТО — входной теплообменник-рекуператор; ДК — конденсатор (дефлегматор); МП — массообменная поверхность; К — куб; КИ — змеевик

3.2. Альтернативные методы получения неонгелиевой смеси

3.2.1 Извлечение лёгких инертных газов с использованием мембранных технологий

В некоторых типах кислородных блоков производительность по жидкому азоту ограничена. Это затрудняет криогенное обеспечение установок конденсационного обогащения Ne-He-смеси. Для таких производств используются типовые мембранные сепараторы, способные работать в условиях температуры окружающей среды. Как и в классической схеме с дефлегматором, давление на входе в мембранный блок может поддерживаться на уровне давления нижней колонны (0,5...0,6 МПа). Недостатком мембранных технологий обогащения, по сравнению с типовыми

дефлегматорами [12], является относительно низкая степень извлечения Ne и He в одной ступени и в 2-3 раза большее содержание N_2 в обогащённом потоке. Для достижения более эффективной сепарации и получения более высоких коэффициентов разделения смеси требуется последовательное включение нескольких мембранных устройств.

3.2.2. Первичное обогащение неонгелиевого концентрата методом фазовой сепарации во внешних аппаратах

В установках, не оборудованных узлами первичного обогащения неонгелиевой смеси, концентрат, как правило, подаётся в поток отбросного азота и используется в процессе регенерации блока очистки

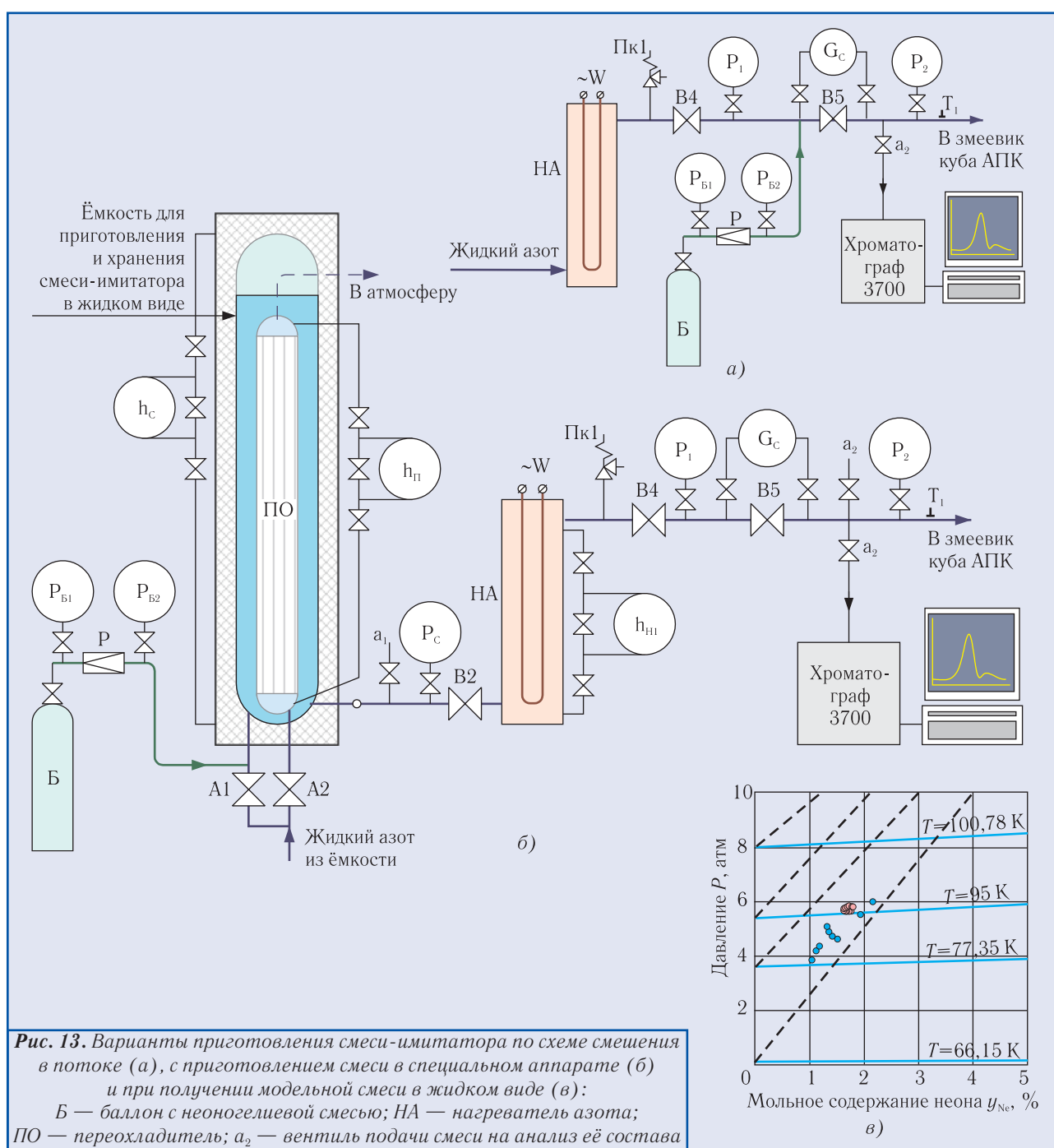


Рис. 13. Варианты приготовления смеси-имитатора по схеме смешения в потоке (а), с приготовлением смеси в специальном аппарате (б) и при получении модельной смеси в жидком виде (в): Б — баллон с неонгелиевой смесью; НА — нагреватель азота; ПО — переохладитель; а₂ — вентиль подачи смеси на анализ её состава

(точка *R* на рис. 2,а). Как показано в [12,13], обогащение первичного неонгелиевого концентрата с содержанием 1...2 % (Ne+He) конденсационным методом в обычных дефлегматорах приводит к значительным потерям целевых продуктов. Большая часть неона и гелия растворяется в высокорасходном потоке флегмы, состоящем на 99 % из азота.

С учётом этого потребовалась разработка специальной установки, позволяющей минимально снизить потери в процессе обогащения бедной неонгелиевой смеси [14]. Для этого в аппарате первичного концентрирования (АПК) практикуется косвенный подвод тепла к кубу. Отличием АПК от классических систем концентрирования Ne-He-смеси (см. рис. 2,б) является использование высокоэффективной насадочной секции между дефлегматором и кубом. На рис. 12,а показана схема АПК, рассчитанного на питание азотнонеонгелиевой смесью с температурой окружающей среды. Поскольку исходная смесь на 98...99 % состоит из азота, можно условно проиллюстрировать процессы обогащения продукта в его *T-s*-диаграмме (рис. 12,б).

Охлаждение потока производится в рекуперативном теплообменнике (процесс 1-2, см. рис. 12) и в кубе АПК (2-3). Частично сжиженная смесь поступает через дроссель Др1 (3-4) в верхнюю часть насадочной колонны. Флегма стекает по насадке в куб, полностью освобождаясь от примесей Ne и He (4-7), а газовая

фракция движется вверх, обогащаясь Ne+He, и покидает установку в виде отдувки (5). Кубовый продукт, состоящий из чистого азота, используется в качестве хладагента (процесс 7-8-9-10). Для обеспечения переноса тепла в колонне поддерживается промежуточное давление. Оно задаётся дросселями Др1 (5 ати→3 ати) и Др2 (3 ати→0,2 ати). Такой приём позволяет вести нагрев кубовой жидкости через стенку испарителя КИ, а не напрямую, как практикуется в заводских системах. В результате практически исключается попадание Ne-He в конденсат, но несколько снижается концентрация смеси в точке 5. Этот недостаток компенсируется работой типового внешнего дефлегматора, который обогащает смесь до 94 % [12,13].

Для испытания сепаратора при расходах, приближённых к промышленным условиям, потребовалась разработка специальной системы питания (рис. 13). Практиковались два метода приготовления исходного продукта. Первый заключался в подмешивании в поток холодного азота неонгелиевой смеси, подаваемой из баллона (рис. 13,а). Этот вариант не позволял выдерживать достаточно стабильный состав, но он обеспечивал практически неограниченное время работы. Нами он использовался преимущественно в пусковых режимах для предварительной подготовки системы.

На втором этапе исследований для получения бо-

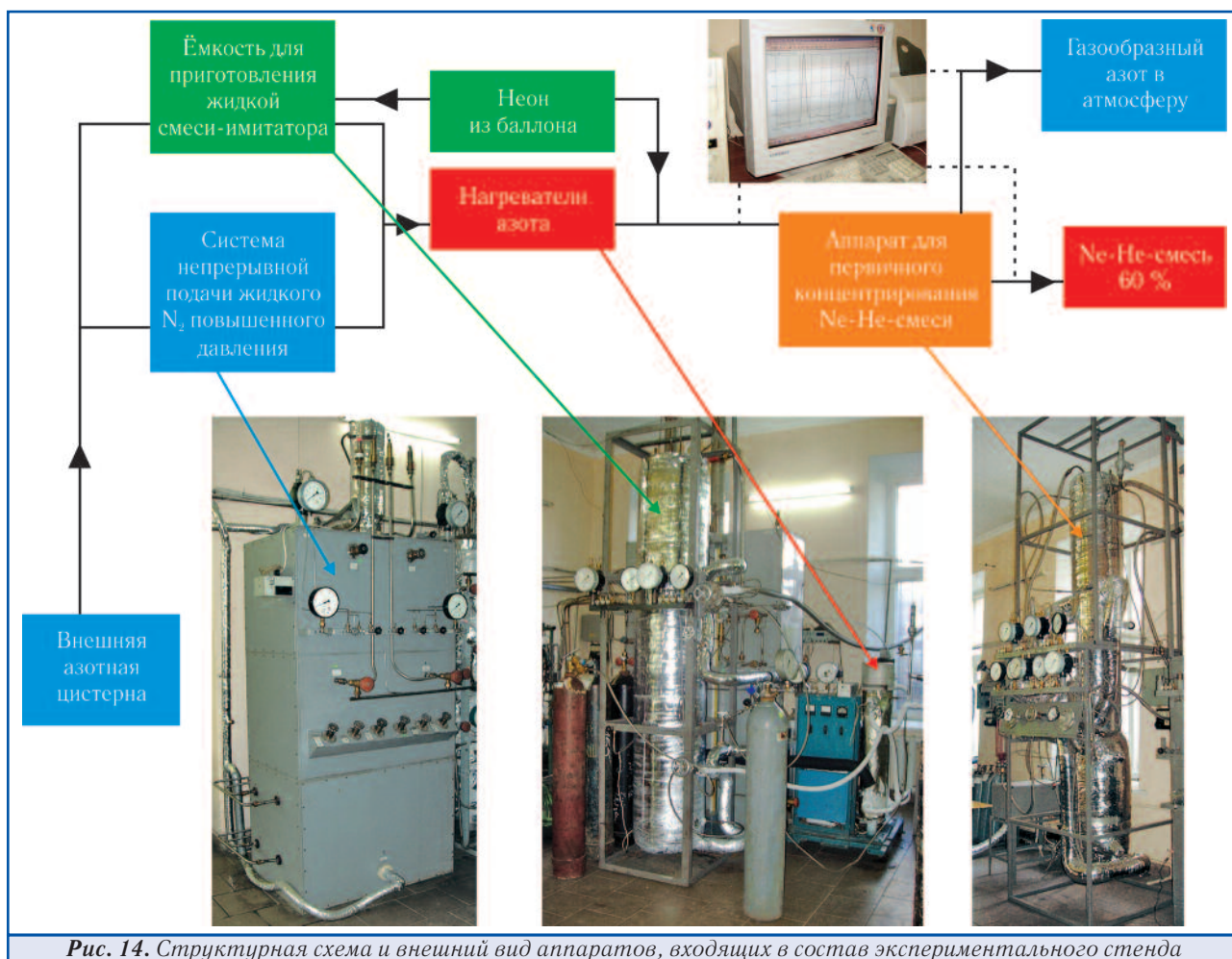


Рис. 14. Структурная схема и внешний вид аппаратов, входящих в состав экспериментального стенда

Таблица 2. Результаты испытаний первичного дефлегматора

Параметр	Размерность	Экспериментальные данные				Расчёт
		160	170	180	220	
Расход, м ³ /ч	смеси	160	170	180	220	200
	в т.ч. Ne-He	2,4	3,4	2,9	4,4	2,0
Содержание неона и гелия, %	на входе	1,5	2	1,6	2	1,0
	в кубе	<<0,1	<<0,1	<<0,1	0,1	
	в продукте	60	60	55	50	
Давление, ати	на входе	4,8	4,5	5,2	5,0	
	в колонне	3,5	3,3	3,8	3,5	
Расход жидкого N ₂	кг/ч	44,8	54,4	46,8	66	22
	кг/м ³ смеси	0,28	0,32	0,26	0,3	0,11
	кг/м ³ (Ne-He)	19	16	16	15	11
Степень извлечения	%	99,3	99,5	99,4	95	99

лее достоверной информации в установку подавался продукт со стабильным составом. Для этого смесь готовилась в специальном аппарате путём насыщения жидкого азота газообразной Ne-He-смесью (рис. 13,б). Из графика (рис. 13,в) следует, что интервал требуемых концентраций и давлений обеспечивался при температурах 77...95 К.

После барботажного насыщения жидкости она газифицировалась в азотных нагревателях и подавалась в установку. Второй метод приготовления смеси-имитатора обеспечивал точность состава 0,1 %, но длительность работы при такой подаче не превышала 40 мин (одноконтурный аппарат объёмом менее 150 л).

В процессе экспериментов исходная смесь, содержащая 0,5...2,5 % (Ne+He), подавалась в АПК в холодном виде $T=150...250$ К (рис. 14). Это допускало имитацию различных режимов и позволяло исключить из схемы громоздкий теплообменник ТО. Расход смеси задавался мощностью нагревателей азота, в которых газифицировался поток жидкого N₂ повышенного давления.

Основными задачами экспериментальных исследований являлись:

- оценка влияния расхода исходной смеси и её состава на степень извлечения ценных компонентов;
- определение удельного потребления внешнего хладагента при эксплуатационных параметрах, соответствующих работе в промышленных условиях;
- выявление предельных возможностей конкретного аппарата (по расходным характеристикам и составу исходной смеси) с целью создания модельного ряда установок различной производительности.

Как следует из табл. 2, в ходе лабораторных испытаний удалось обеспечить промышленные расходы исходной смеси до 220 м³/ч. Концентрация потока при этом находилась в интервале от 1 до 2 %. Анализ кубового продукта во всех исследованных режимах показал, что концентрация лёгких инертных газов в отбираемой из куба жидкой смеси была в десятки раз ниже, чем в исходном потоке. При этом степень извлечения целевых продуктов составила не менее 95...99 %.

Удельный расход внешнего хладагента (жидкого азота) при переработке бедной смеси составлял

20 кг/нм³ неонгелиевой смеси. Температура смеси на входе в конденсатор-испаритель КИ (см. рис. 12) была относительно высокой — 150...250 К. В случае питания установки от блока холодным потоком температура на входе в АПК может быть снижена до 100...120 К. При этом удельный расход жидкого азота уменьшится до 4...6 кг на нм³ очищенной неонгелиевой смеси.

Относительно низкий уровень энергопотребления достигнут за счёт максимального использования внутренних потоков тепла и холода. Потребление внешнего хладагента (жидкого азота, подаваемого через А1 на рис. 12,а), не превышало 10 % по отношению к расходу азотного конденсата, подаваемого в контур охлаждения ДК через Др2.

Таблица 3. Технические характеристики опытно-промышленного аппарата

Параметры		Блок концентрирования КАр-30М1	Созданная установка (АПК)
Размеры отгонной колонны, мм	Диаметр	700	180
	Высота	2000	1100
Поверхность конденсатора, м ²		3×2	3,8
Поверхность испарителя, м ²		—	3

Сравнение разработанного нами внешнего аппарата первичного концентрирования Ne-He-смеси с ближайшим аналогом — комплексом аппаратов дефлегматор-отгонная колонна, который включён в состав современных ВРУ типа КАр-30, показало, что габариты АПК значительно меньше, а эффективность работы выше (табл. 3).

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Суммарный годовой потенциал предприятий Украины и России по выпуску инертных газов составляет 10⁶ нм³ неонгелиевого и около 10⁵ нм³ криптонксенонового концентрата (в расчёте на целевые продукты). Реальный объём получаемых продуктов ниже этих показателей из-за несовершенства встроенных в ВРУ узлов извлечения тяжёлых и лёгких газов, а также отсутствия таковых узлов на некоторых установках. Реальной возможностью повышения объёмов Ne-He и Kr-Xe является переработка бедных концентратов во внешних аппаратах за пределами контуров ВРУ.

Для извлечения криптона и ксенона из низкопотенциальных смесей перспективно использовать адсорбционные системы со стационарным и подвижным слоем поглотителя. С их помощью удаётся получать дополнительно до 5 % Kr-Xe. Создание установок конденсационного обогащения лёгких редких газов и их внедрение на блоках КАр-15, КтА-16/18, КдАд-15/12

позволит увеличить суммарное производство неона и гелия на 10...15 %.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Бондаренко В.Л., Симоненко Ю.М.** Криогенные технологии извлечения редких газов. — Одесса: ПО «Изд. центр», 2009. — 232 с.
2. **Головкин Г.А.** Криогенное производство инертных газов. — Л.: Машиностроение, Ленингр. отд., 1983. — 416 с.
3. **Петухов С.С., Давыдов И.А., Писарев Ю.Г.** Извлечение неона-гелиевой смеси из воздуха на воздухоразделительных установках// Тр. НПО «Криогенмаш». Криогенная техника. — Вып. 16. — 1975. — С. 3-10.
4. **Светлов С.В.** Технология получения высококонцентрированной неона-гелиевой смеси из воздуха в промышленных условиях// Холодильная техника. — 1998. — № 3. — С. 26-27.
5. Получение 98 %-ой неона-гелиевой смеси на крупных установках разделения воздуха/ **В.Ф. Густов, В.К. Орлов, В.А. Гарин и др.**// Сб. научных докладов III Всесоюзной научно-технической конференции по криогенной технике «Криогенная техника-82». — Ч.1. — 1983. — С. 83-85.
6. **Бондаренко В.Л., Симоненко О.Ю.** Криогенные технологии производства легких инертных газов. Резервы и перспективы сырьевого комплекса// Proc. 11 Int. Conf. «Cryogenics 2010», Братислава. — С. 124-129.
7. **Лосяков И.А.** Анализ работы установки получения ксенон-азотной смеси из первичного криптонового концентрата методом низкотемпературной адсорбции// Холодильная техника и технология. — 2007. — № 3(107). — С. 5-12.
8. Модернизация адсорбционной установки получения

ксеноноазотной смеси из первичного криптонового концентрата/ **В.Л. Бондаренко, Н.П. Лосяков, А.П. Графов и др.**// Технические газы. — 2007. — № 6. — С. 35-39.

9. Патент № 2132720 РФ. 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**// Бюллетень изобретений. — 1999. — № 19.

10. 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.

11. Патент №2134387 РФ. Способ выделения ксенона (варианты) и установка для его осуществления/ **В.Л. Бондаренко, Ю.М. Симоненко**// Бюллетень изобретений. — 1999. — № 22.

12. Конденсационные системы обогащения Ne-Ne-смеси и опыт их внедрения на Нижнетагильском металлургическом комбинате/ **В.Л. Бондаренко, А.А. Лушник, А.Г. Андреев и др.**// Технические газы. — 2009. — № 6. — С. 66-70.

13. **Архаров А.М., Бондаренко В.Л., Симоненко Ю.М.** Обогащение Ne-Ne смеси в ступенчатых дефлегматорах// Вестник МГТУ. Сер. «Машиностроение». Спецвыпуск «Холодильная и криогенная техника, системы кондиционирования и жизнеобеспечения». — 2010. — С. 84-96.

14. **Бондаренко В.Л., Дьяченко Т.В.** Предварительное обогащение неонгелиевого концентрата// Зб. тез доповідей щорічної наук.-техн. конф. студ., асп., молодих вчених «Сучасні проблеми холодної техніки і технології», Одеса. — 2010. — С. 81.



ВНИМАНИЮ РУКОВОДИТЕЛЕЙ ПРЕДПРИЯТИЙ, ВЫПУСКНИКОВ ТЕХНИКУМОВ И ТЕХНИЧЕСКИХ КОЛЛЕДЖЕЙ!



- получение высшего образования без отрыва от производства за 4 года;
- зачисление без экзаменов сразу на 3-ий курс Одесской государственной академии холода по направлению Украинской ассоциации производителей технических газов «УА-СИГМА»;
- специальность — 7.090507 «Криогенная техника и технология»;
- форма обучения — заочная контрактная;
- завершение учебы — защитой дипломного проекта;
- диплом Министерства образования и науки Украины признается в странах СНГ.

Условия приёма по контактному тел./факсу: +38 (048) 777-00-87