

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ОДЕСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНОЛОГІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

*Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису*

МЕДУШЕВСЬКИЙ ЄВГЕН ВОЛОДИМИРОВИЧ

УДК: 621.59:661.93(043)

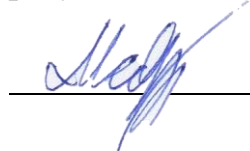
ДИСЕРТАЦІЯ

**ОПТИМІЗАЦІЯ ЕКСПЛУАТАЦІЙНИХ ПАРАМЕТРІВ В
НИЗЬКОТЕМПЕРАТУРНИХ УСТАНОВКАХ ДЛЯ ОТРИМАННЯ
ІНЕРТНИХ ГАЗІВ**

Спеціальність 142 – Енергетичне машинобудування

Подається на здобуття наукового ступеня доктора філософії

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідні джерела.



Є. В. Медушевський

Науковий керівник
Симоненко Юрій Михайлович
доктор технічних наук, професор

Одеса –2023

АННОТАЦІЯ

Медушевський Є.В. Оптимізація експлуатаційних параметрів в низькотемпературних установках для отримання інертних газів. Кваліфікаційна наукова робота на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 142 " Енергетичне машинобудування ". Одеський Національний Технологічний Університет, Одеса, 2023. Дисертацію присвячено дослідженню процесів управління при отриманні інертних газів з використанням низькотемпературних технологій.

Сімейство інертних газів включає речовини, що входять до восьмої групи періодичної системи елементів. При цьому криптон, ксенон і неон відносять до рідкісних газів, тому що їх добувають з повітря, в якому сумарний вміст цих речовин не перевищує 0,002%. Інерти та особливо рідкісні гази знайшли застосування у багатьох наукомістких галузях. Основними споживачами таких речовин є медицина, лампова промисловість, напівпровідникова галузь, ракетно-космічна техніка. Обсяги виробництва рідкісних газів обмежені ресурсами металургійних комбінатів, у яких витягують концентрати рідкісних газів у процесі одержання кисню з повітря. Україна протягом десятиліть була провідним виробником рідкісних газів. Нині, через зупинення низки металургійних виробництв, експортний потенціал країни у газовій сфері суттєво знижено. Найважливішим резервом шляху розширення випуску інертів являється вдосконалення комплексної переробки газових концентратів шляхом енерго- і ресурсозберігаючих технологій. У зв'язку з цим актуальною являється завдання розробки сучасних принципів управління технологічними процесами. Впровадження у виробництво нової техніки сприятиме підвищенню ступеня вилучення цільових компонентів, і, як наслідок, зниження собівартості цих унікальних продуктів.

У процесі вирішення поставленого завдання систематизовано інформацію про склад газових концентратів та їх потенційних постачальників. Показано, що основним джерелом інертних газів залишається атмосфера, з якої одержують

інерти у вигляді побічних продуктів у процесі сепарації криогенної повітря. Існують альтернативні технології отримання аргону, криптону та ксенону на підприємствах хімічного комплексу. Важливим резервом збільшення обсягів рідкісних газів, особливо Kr та Xe, є їх рециклінг, тобто. утилізація сумішей, що утворюються після використання цих цінних речовин. Збагачення та газових концентратів та вилучення цільових продуктів у чистому вигляді здійснюють у кілька етапів переважно в умовах криогенних температур. Аналіз потенційних постачальників сировини для вилучення інертів показав, що склад побічних компонентів первинних концентратах, одержуваних із різних джерел, різко відрізняється. У деяких випадках для сепарації багатокомпонентних сумішей потрібне створення нетрадиційних схемних рішень. Звісно, у разі необхідно розробити ряд принципово нових систем управління.

Другий етап досліджень присвячений автоматизації процесів переробки потоків на основі легких інертних газів (Ne та He). Первинне збагачення концентрату здійснюють шляхом конденсації азотної флегми при температурах 68 ... 78 К. Реалізація цього процесу в умовах реального виробництва найчастіше супроводжується технологічними складнощами. Вирішено ряд приватних завдань управління, спрямованих на підвищення ефективності та надійності роботи ступінчастих дефлегматорів. Серед них: узгодження витрат і тисків потоків, що подаються до загального дефлегматора від кількох різнотипних установок повітря; підтримання рівнів криогенних рідин у азотних ваннах, азотному паровідділювачі та збірнику конденсату. Крім системи на базі диференціальних датчиків тиску та програмованого логічного модуля, запропоновані пневмогідролічні регулятори рівнів. Дано розрахункові залежності, що спрощують проектування названих регуляторів з урахуванням геометричних характеристик елементів. Запропоновані технічні рішення апробовані на стендах, що імітують роботу промислового обладнання інтервалу тисків від 0,1 до 1,2 МПа.

При очищенні збагаченої суміші від N_2 використовується процес каталітичного гідрування, що протікає при температурі 670...720 К. Для цього в

потік концентрату вводиться певна кількість кисню. Підтримка стехіометричного співвідношення за допомогою дозаторів з ручним керуванням можлива лише у разі переробки сумішей зі стабільною витратою та складом компонентів. При зміні робочого режиму чи внаслідок переходу інший склад суміші оптимальне співвідношення $O_2 - H_2$ буде порушено. Внаслідок цього на виході з апарату, крім Ne-Ne суміші та водяної пари, з'явиться компонент, який не вступив у реакцію. Проскок H_2 порушить роботу комплексу, оскільки всі наступні щаблі очищення Ne і He здатні виділити з потоку водень. Надлишок O_2 загрожує серйозними наслідками, аж до детонації та руйнування вугільних адсорберів та масляних вакуумних систем. Розроблено та впроваджено в діючій установці систему автоматичного дозування кисню, яка враховує витрату суміші та кількість у ній водню. Пристрій забезпечує стабільне стехіометричне співвідношення реагуючих компонентів в інтервалі концентрацій H_2 0...5,5 % та витраті вихідної суміші до 50 н.м³/год.

У процесі ректифікації суміші легких інертів, крім неону, утворюється потік віддувки, який містить близько 80% гелію та 20% неону. Для забезпечення безвідходної технології запропоновано автоматизований комплекс, що включає мембранний модуль та адсорбери. В якості продукту на виході з адсорберів отримують гелій 99,999% та збагачений неон. При цьому витрата та концентрація неоновому потоку регулюються таким чином, щоб ця суміш була придатна для повернення та переробки в блоці ректифікації Ne. Крім ресурсозбереження, сукупна робота комплексу «мембрана-адсорбери» дозволяє знизити експлуатаційні витрати на переробку потоку віддувки. Це досягається за рахунок зниження навантаження на адсорбери, так як значна частина неону відокремлюється в мембрані і не надходить для поглинання адсорбери. Тривалість робочого циклу у своїй збільшується, а число перемикачів адсорберів знижується. На періодичну регенерацію та подальше охолодження витрачається менша кількість рідкого азоту. За рахунок цього собівартість легких інертів падає.

Третій етап досліджень спрямований на вдосконалення системи управління в установках для одержання криптону та ксенону. На всіх стадіях переробки концентратів важких інертів використовують процес сорбції. При цьому поряд з криогенними апаратами знаходять застосування адсорбери для поглинання продуктів реакції на рівні кімнатних температур. Серйозною технологічною проблемою є узгодження роботи адсорберів періодичної дії з апаратами конденсаційного поділу (ректифікаційні колони, дефлегматори, фазові сепаратори). Для забезпечення безперервної подачі в техніці практикують паралельне включення двох адсорберів, в яких робочі процеси та регенерація зрушені фазою. Однак стосовно систем отримання особливо чистих рідкісних газів до якості регенерації пред'являються жорсткі вимоги. Через тривалість зазначеного процесу не завжди вдається узгодити роботу адсорберів, вчасно завершити регенерацію та підготувати до роботи черговий адсорбер, у той час, коли в активному апараті вже досягається проскок домішок. У ході аналізу робочого циклу адсорбера сформульовані умови, за яких у двоапаратній схемі гарантовано отримання чистого цільового продукту. Розроблено алгоритм керування адсорбційним блоком очищення. Повний цикл включає робочу фазу (накопичення домішок), регенерацію шляхом підвищення температури (зниження тиску) та охолодження до робочих температур. Для зниження експлуатаційних витрат запропоновано як гріючий газ при регенерації подавати в адсорбер непрямий потік газоподібного азоту (використаний як холодоагент). Розроблений алгоритм управління блоком адсорберів реалізований на практиці в діючій дослідно-промисловій установці азоту. За рахунок цього собівартість легких інертів падає.

При ректифікації в колоні з азотним охолодженням відносно висококиплячих криптону та ксенону не виключається замерзання одного з названих компонентів. Для запобігання цього небажаного явища криогенне забезпечення насадкової колони здійснювалося з використанням ступінчастого конденсатора-термосифону. Такий апарат містить додаткову порожнину, заповнену проміжним компонентом з температурою кипіння вище за азот, але

нижче Хе (Kr). Для автоматичного підтримання тиску колоні використано принцип PID-регулювання в керуючому контурі зі зворотним зв'язком. Для PID-контролера вхідний сигнал $e(\tau)$ є різницею (помилкою) між фактичним поточним тиском у колоні $P_K(\tau)$ та цільовим параметром P_{OK} (середнім тиском сформованим протягом певного часу).

Розроблен проект автоматизованої установки для переробки багатокомпонентних сумішей на основі криптону та ксенону. Початкові стадії технологічної послідовності орієнтовані на видалення домішок рівня менше 0,0001%. На заключному етапі передбачено поділ очищеної Kr-Xe-суміші. Установка також забезпечує вилучення цільових продуктів із вторинних сумішей, які накопичуються у процесі переробки. Схема установки включає наступні блоки: 1) адсорбційної очистки; 2) збагачення та поділу; 3) хімічної очистки; 4) одержання чистих продуктів.

Конструктивно блоки представляють собою комплекс апаратів, компресорів і допоміжного обладнання, з'єднаних трубопроводами з необхідною арматурою. Частина апаратів, що працюють при низькій температурі, поміщена в кожух із перлітною теплоізоляцією (блок збагачення та поділу, блок отримання чистих продуктів). Блоки можуть працювати незалежно один від одного, що зручно під час переробки суміші з різних джерел. Система контролю та управління установкою забезпечує можливість спостереження за технологічним процесом, переходу з режиму на режим, зміни робочих параметрів, управління агрегатами та дистанційно керованою арматурою. Представлені приклади контурів для подачі вихідної суміші контактний простір колоні. При різних варіантах доставки газових концентратів автоматизовані системи управління забезпечують безперебійну подачу сумішей до колоні ректифікації.

Наукові результати роботи:

- одержано аналітичні залежності для розрахунку параметрів пневмогідролічних регуляторів рівня криогенних рідин;

- запропонована методика розрахунку витратно-концентраційних характеристик для комплексу апаратів (ректифікаційний блок, баромембранний модуль, адсорбери утилізації віддування) для безвідходного отримання неону та гелію;

- обґрунтовано значення частки проникаючого потоку мембрани, при яких забезпечується оптимальна робота блоку RECTИФІКАЦІЇ отримання неону;

- проведено аналіз робочого циклу кріогенного адсорбера для поділу неонogільової суміші та сформульовані умови, за яких у двоапаратній схемі забезпечується отримання чистого цільового продукту;

- розроблені математичні моделі контурів, що дозволяють гарантувати безперебійну подачу бінарних сумішей в колону RECTИФІКАЦІЇ при різних варіантах подачі газових концентратів.

Практичне значення роботи:

- запропоновано схему та спосіб узгодження витратних характеристик при підключенні кількох повітророзподільчих установок до єдиного дефлегматора для збагачення Ne-Ne-суміші;

- розроблено та випробувано комплекс, що включає мембранний модуль та адсорбери, що забезпечує безвідходне вилучення цільових компонентів в установці для переробки Ne-Ne-суміші;

- реалізовано принцип регулювання складу потоку на виході з мембранного модуля при поділі Ne-Ne-суміші на неоновий та гелієвий концентрати;

- апробовано засоби підтримки рівнів рідких кріопродуктів у дефлегматорах та азотних ваннах адсорберів та жителів;

- випробувано ресурсозберігаючий алгоритм управління адсорбційним блоком, що забезпечує регенерацію апаратів з використанням непридатних парів холодоагенту (азоту);

- реалізована система дозування газових потоків на вході в апарати каталітичного гідрування, що дозволяє забезпечити стабільне стехіометричне співвідношення компонентів, що реагують.

Апробація результатів дисертації. Результати роботи у вигляді технологічних схем, алгоритмів управління, ескізних проектів використано на підприємствах електронної та газової галузей у рамках госпдоговору «Розробка низькотемпературних установок, забезпечених системами автоматичного управління для технологій очищення інертних газів» між Одеським національним технологічним університетом (ОНТУ) та ТОВ «CryoIn Engineering», а також тристороннього договору між ОНТУ, «CryoIn Engineering» та корпорацією «KLA» (США, Каліфорнія, Мілпітас). Експериментальне дослідження дослідно-промислових зразків нової техніки проведено за участю представників виробництва на лабораторній базі кафедри кріогенної техніки ОНТУ, оснащеної унікальним обладнанням газового аналізу та сучасними засобами кріогенного забезпечення у широкому інтервалі температур.

Ключові слова: Інертні гази. Неонгелієва суміш. Криптоно-ксенонова суміш. Дефлегматор. Адсорбція. Енергоефективність. Холодоагент. Клапани газорозподілу. Автоматизована система. Моделювання робочого циклу. Модернізація системи. Конденсатор. Відпрацьовані гази. Кріогенний цикл.

ABSTRACT

Medushevsky E.V. Optimization of operational parameters in low temperature plants for obtaining inert gases.

The thesis for the degree of Doctor of Philosophy on specialty 142 “Power Engineering”. Odesa National University of Technology, Odesa, 2023. The thesis is devoted to the study of control processes in the production of inert gases using low-temperature technologies.

The family of inert gases includes substances included in the eighth group of the periodic element system. At the same time, krypton, xenon and neon are classified as rare gases, since they are extracted from the air, where the total content of these substances does not exceed 0.002%. Inert and especially rare gases have found application in many high-tech industries. The main consumers of such substances are medicine, the lamp industry, the semiconductor industry, and rocket and space technology. The production volumes of rare gases are limited by the resources of the integrated iron-and steel works, which process rare gas concentrates in the production of oxygen from atmospheric air. Ukraine has been a leading producer of rare gases for decades. Currently, due to the shutdown of a number of metallurgical production facilities, the country's export potential in the gas sector has been significantly reduced. The most important resource for expanding the inert gases production is the improvement of complex processing of gas concentrates using energy- and resource-saving technologies. In this regard, the task of developing modern principles of technological process control seems relevant. The introduction of new technology into production will help increase the degree of extraction of target components, and, as a result, reduce the cost of these unique products.

In the process of solving the set task, information on the composition of gas concentrates and their potential suppliers was systematized. It is shown that the main source of inert gases remains the atmosphere, where the inert gases are produced in the form of by-products in the process of cryogenic air separation. There are alternative technologies for producing argon, krypton and xenon at chemical enterprises. An important resource for increasing the used volumes of rare gases, especially Kr and

Xe, is their recycling, i.e. recycling of mixtures formed after the use of these valuable substances. Enrichment of gas concentrates and extraction of target products in pure form is carried out in several stages, mainly under cryogenic temperature conditions. The analysis of potential feedstock suppliers for the inert gases extraction showed that the composition of by-products in initial concentrates from various sources differs sharply. In some cases, the separation of multicomponent mixtures requires the creation of non-conventional circuit solutions. Naturally, in each case, it is necessary to develop a number of fundamentally new control systems.

The second section is devoted to the automation of processes for refining flows based on light inert gases (Ne and He). The initial enrichment of the concentrate is carried out by condensation of nitrogen reflux at temperatures of 68...78 K. The implementation of this process in real production conditions is often accompanied by technological difficulties. A number of particular control tasks aimed at increasing the efficiency and reliability of step reflux condensers have been solved. The following are among them: coordination of flow rates and pressures of flows supplied to a shared reflux condenser from several different types of air separation units; maintenance of cryogenic liquids levels in nitrogen baths, nitrogen vapour separator, and condensate collector. In addition to a system based on differential pressure sensors and a programmable logic module, pneumohydraulic level controllers are proposed. The calculation dependencies are given, simplifying the design of these regulators, taking into account the geometrical characteristics of the elements. The proposed technical solutions are tested on benches simulating the operation of industrial equipment in the pressure range from 0.1 to 1.2 MPa.

When purifying the enriched mixture from H_2 , a catalytic hydrogenation process is used, which occurs at a temperature of 670...720 K. For this purpose, a certain amount of oxygen is supplied into the concentrate flow. Maintaining the stoichiometric ratio using manually controlled proportioners is only possible in the case of processing mixtures with a stable flow rates and composition of components. When the operating mode is changed or due to a transition to a different mixture composition, the optimal $O_2 - H_2$ ratio will be disrupted. As a result, at the outlet of the unit, in addition to the

Ne-He mixture and water vapour, a component that has not reacted will appear. H₂ breakthrough will disrupt the operation of the complex, since all subsequent stages of Ne and He purification are not capable of separating hydrogen from the flow. O₂ excess is dangerous with serious consequences, including detonation and destruction of carbon adsorbers and oil vacuum systems. An automatic oxygen dosing system has been developed and implemented in the operating unit, which takes into account the mixture flow rate and the amount of hydrogen in it. The device provides a stable stoichiometric ratio of the reacting components in the H₂ concentration range of 0...5.5% and an initial mixture a flow rate up to 50 Nm³/h.

In the process of rectification of a light inert mixture, in addition to neon, a blow-off flow is formed, which contains about 80% helium and 20% neon. To ensure non-waste technology, an automated complex including a membrane module and adsorbers has been proposed. Helium 99.999% and enriched neon are produced as a product at the outlet of adsorbers. In this case, the flow rate and concentration of the neon flow are adjusted so that this mixture is suitable for return and processing in the Ne rectification unit. In addition to resource saving, the combined operation of the membrane-adsorber complex allows reducing the operating costs of the blow-off flow processing. This is achieved by reducing the load on the adsorbers since a significant part of the neon is separated in the membrane and does not get absorbed in adsorbers. The duration of the operating cycle increases, and the number of adsorber switching operations decreases. Less liquid nitrogen is used for periodic regeneration and subsequent cooling. Due to this, the production cost of light inert gases decreases.

The final stage of research is aimed at improving the control system in units for the production of krypton and xenon. At all stages of processing of heavy inert concentrates, the sorption process is used. At the same time, along with cryogenic apparatuses, adsorbers are used to absorb reaction products at room temperatures. A serious technological problem is the coordination of the operation of periodic adsorbers with condensation separation devices (distillation columns, reflux condensers, phase separators). In order to ensure continuous supply, it is practiced in technology to switch on two adsorbers, in which the working processes and

regeneration are shifted in phase. However, in relation to systems for producing extremely pure rare gases, strict requirements are imposed on the quality of regeneration. Due to the duration of this process, it is not always possible to coordinate the operation of the adsorbers, to complete regeneration in time and prepare the next adsorber for operation, at the time when the impurity breakthrough has already been achieved in the process. In the course of the analyzing the adsorber operating cycle, the conditions were formulated under which the production of a pure target product is guaranteed in a two-device scheme. The control algorithm of the adsorption purification unit has been developed. The full cycle includes the operating phase (accumulation of impurities), regeneration by temperature increase (pressure reduce), and cooling to operating temperatures. In order to reduce operating costs, it is proposed to supply the adsorber with a waste flow of nitrogen gas (used as a refrigerant) as a heating gas during regeneration. The developed algorithm for controlling the adsorber unit is implemented in practice in an operating pilot plant.

During rectification in a nitrogen-cooled column of relatively high-boiling krypton and xenon, freezing of one of these components cannot be excluded. To prevent this undesirable phenomenon, the cryogenic supply of the packed column was carried out using a stepped thermosiphon condenser. Such a unit contains an additional cavity filled with an intermediate component with a boiling point higher than nitrogen, but lower than Xe (Kr). The principle of PID control in a feedback control loop is used for automatic column pressure maintenance. For the PID-controller, the input signal $e(\tau)$ is the difference (error) between the actual current pressure in the column $P_K(\tau)$ and the target parameter P_{OK} (average pressure generated over a certain time).

The design of an automated unit for processing of multicomponent mixtures based on krypton and xenon has been developed. The initial stages of the technological sequence are focused towards removing the impurities to a level of less than 0.0001%. The final stage provides the separation of the purified Kr-Xe mixture. The unit also provides the recovery of target products from secondary mixtures, which are accumulated during the processing. The unit design includes the following blocks: 1)

adsorption purification; 2) enrichment and separation; 3) chemical purification; 4) pure product production.

Structurally, the blocks are a complex of devices, compressors and auxiliary equipment connected by pipelines with the necessary fittings. Some of the devices operating at low temperatures are placed in a perlite heat-insulated enclosure (enrichment and separation unit, pure products unit). The blocks can operate independently of each other, which is convenient when processing mixtures from different sources. The monitoring and control system of the unit provides the ability to monitor the technological process, switch from mode to mode, change operating parameters, control units and remotely controlled valves. Examples of circuits for supplying the initial mixture into the contact space of the column are presented. For various options of gas concentrates delivering, automated control systems ensure uninterrupted mixtures supply to the rectification column.

Scientific results of the work:

- analytical dependencies for the parameters calculation of pneumohydraulic level controllers of cryogenic liquids are obtained;

- the methodology of flow and concentration characteristics calculation for a complex of devices (rectification unit, baromembrane module, blow-off recovery adsorbers) for non-waste production of neon and helium is proposed;

- the values of the membrane permeating flow fraction, at which optimal operation of the rectification unit for neon production is ensured, are proved;

- the operating cycle of a cryogenic adsorber for the neon-helium mixture separation has been analyzed and the conditions has been formulated, under which a pure target product is produced in a two-device scheme;

- mathematical models of circuits are developed allowing to provide uninterrupted supply of binary mixtures to the rectification column with various options for gas concentrates supply.

Practical significance of the work:

- the scheme and method for coordinating flow characteristics when connecting several air separation units to a single reflux condenser for Ne-He mixture enrichment is proposed;

- the complex including a membrane module and adsorbers, providing non-waste target components recovery in the unit for Ne-He mixture processing, is developed and tested;

- the principle of the flow control at the membrane module outlet when separating Ne-He mixture into neon and helium concentrates is implemented;

- the means of maintaining levels of liquid cryogenic products in reflux condensers and nitrogen baths of adsorbers and liquefiers are tested;

- a resource-saving algorithm for control of the adsorption unit providing the regeneration of devices using waste refrigerant vapours (nitrogen) is tested;

- a system for dosing gas flows at the inlet of catalytic hydrogenation apparatuses, which provides a stable stoichiometric ratio of the reacting components, is implemented.

Approbation of the thesis results. The results of the work in the form of flow diagrams, control algorithms, and preliminary designs are used at the electronic and gas industry enterprises within the framework of the economic agreement “Design of low-temperature plants equipped with automatic control systems for inert gas purification technologies” between Odesa National Academy of Food Technologies (ONAFТ) and “Cryoin Engineering” Ltd., as well as a trilateral agreement between ONAFТ, “Cryoin Engineering” and “KLA” Corporation (USA, California, Milpitas). An experimental study of prototypes of new equipment was carried out with the participation of production representatives at the laboratory base of the Department of Cryogenic Engineering of ONTU, equipped with unique gas analysis equipment and modern means of cryogenic support in a wide temperature range.

Keywords: Inert gases. Neon-helium mixture. Krypton-xenon mixture. Deflegmator. Adsorption. Energy efficiency. Refrigerant. Gas distribution valves. Automated system. Operating cycle simulation. System modernization. Condenser. Waste gases. Cryogenic cycle.

СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Статті у наукових фахових виданнях України

1. Бондаренко В.Л., **Медушевський Є.В.**, Симоненко Ю.М. Розділення неонгелієвої суміші в комбінованій установці // Холодильна техніка та технологія. 2021., вип. 2 Т. 57. С. 68-73. *Автором виконано візуалізацію та узагальнення результатів дослідження*

2. **Медушевський Є.В.**, Симоненко Ю.М. Дослідження багатоцільової промислової установки для отримання криптону та ксенону високої чистоти // Холодильна техніка та технологія. 2022., вип. 1 Т. 58. С. 21-30. *Автором виконано адміністрування, дослідження, формальний аналіз, візуалізація, програмне забезпечення.*

3. **Медушевський Є.В.** Системи регулювання рівня рідких кріопродуктів у дефлегматорах неонгелієвої суміші // Холодильна техніка та технологія. 2022., вип. 2 Т. 58. С. 21-30.

Статті у наукових виданнях інших держав, що включені до бази даних Scopus:

4. Bondarenko V. , Simonenko Y. , Chyhrin A. , **Medushevsky E.** Energy-Saving Technologies in Industrial Neon Production Plants // Chemical and Petroleum Engineering. 2022.№ 58. P. 33-41. *Дисертантом виконано візуалізацію та узагальнення результатів дослідження*

Публікації апробаційного характеру:

5. **Медушевський Є.В.** Особливості комплексної очистки багатокомпонентних сумішей на основі ксенону. *Всеукраїнська науково-технічна конференція молодих вчених, аспірантів та студентів “Сучасні проблеми холодильної техніки і технології”*, м. Одеса, Україна, 27-28 листоп. 2020 р. С. 148–150. *Автором виконано адміністрування, дослідження, формальний аналіз, візуалізація, програмне забезпечення*

6. Бондаренко В.Л., **Медушевський Є.В.**, Чигрін А.О., Биканов О.М. Автоматизована установка для отримання ксенону шляхом низькотемпературної дистиляції. // *Збірник тез доповідей 80 наукової конференції викладачів*

академії ОНАХТ. Одеса, Україна, 7-8 трав. 2020 р. С. 270–271. Автором проведено ряд експериментів з дослідження процесу отримання ксенону

7. Симоненко Ю.М., Меркулов М.Ю., Чигрін А.О., **Медушевський Є.В.** Промислові установки для отримання Kr та Xe з концентрованих сумішей / *Сучасні проблеми холодильної техніки та технології*: Зб. тез доп. XII Всеукр. науково-техн. конф., м. Одеса, Україна, 27-28 верес. 2019 р. С. 139–140. *Автором виконано адміністрування, дослідження, формальний аналіз, візуалізація, програмне забезпечення*

8. Бондаренко В.Л., Симоненко Ю.М., **Медушевський Є.В.** Бондаренко В., Симоненко Ю., Медушевський Є. Комбінована установка для отримання гелію високої чистоти. *Матеріали 81 наукової конференції викладачів академії ОНАХТ*, м. Одеса, Україна 27-30 квіт. 2021 р. *Автором проведено ряд експериментів з дослідження процесу отримання гелію високої чистоти.*

9. Бондаренко В.Л., Симоненко Ю.М., **Медушевський Є.В.** Технології енергозбереження в виробництві рідкісних газів. // *XIII всеукраїнська науково-технічна конференція «Сучасні проблеми холодильної техніки і технології»*, м. Одеса, Україна, 23 верес. 2021 р. С. 162. *Дисертантом виконано візуалізацію та узагальнення результатів дослідження*

10. Бондаренко В.Л., Симоненко Ю.М., Тишко Д.П., **Медушевський Є.В.** Використання перепаду тиску в безмашинних кріогенераторах // *Наукова конференція науково-педагогічного складу університету*, м. Одеса, Україна 26-29 квіт. 2022 р. С. 264–265. *Автором розглянуто механізм безмашинних кріогенераторів*

ЗМІСТ

	Стор.
ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ ТА СКОРОЧЕНЬ	5
ВСТУП	6
РОЗДІЛ 1. МЕТОДИ ВИЛУЧЕННЯ ТА УТИЛІЗАЦІЇ ІНЕРТНИХ ГАЗІВ	11
1.1. Сфери використання інертних газів	11
1.1.1. Застосування інертів у наукомістких технологіях	11
1.1.2. Стабільні ізотопи інертних газів	14
1.1.3. Суміші на основі інертних газів	15
1.2. Технології вилучення інертних газів	16
1.2.1. Одержання газових концентратів при розділі атмосферного повітря	16
1.2.2. Послідовність збагачення Ne-Ne-суміші	20
1.2.3. Виробництво криптону та ксенону	22
1.3. Альтернативні способи одержання криптоно-ксенонової суміші	26
1.3.1. Одержання криптоно-ксенонової суміші з фракції безпеки ПРУ	26
1.3.2. Одержання криптоно-ксенонової суміші з побічних газових продуктів аміачного виробництва.	29
1.3.3. Вилучення цільових продуктів із сумішей, утворених в результаті використання Kr та Xe	31
1.4 Висновки к першого розділу.	33
Список використаних літературних джерел до першого розділу	34
РОЗДІЛ 2. ЗАВДАННЯ УПРАВЛІННЯ В УСТАНОВКАХ ДЛЯ ОТРИМАННЯ НЕОНУ ТА ГЕЛІЮ	41
2.1. Оптимізація процесів попереднього збагачення неонгелієвого концентрату при $T = 64 \dots 78 \text{ K}$	41
2.1.1. Узгодження витратних характеристик при живленні	41

	дефлегматора від кількох повітророздільних установок (регулятор тиску «до себе»)	
	2.1.2. Будова та принцип роботи ступеневих апаратів конденсаційного очищення	46
	2.1.3. Розробка та створення системи стабілізації рівнів кріогенних рідин у порожнинах дефлегматора	53
	2.1.4. Електромеханічні клапани в регуляторах рівня дефлегматорів для збагачення Ne-Ne-суміші.	62
	2.2. Удосконалення процесів очищення та поділу Ne-Ne-суміші	64
	2.2.1. Підтримка оптимального складу суміші перед апаратами каталітичного гідрування	64
	2.2.2. Схема ректифікаційної установки для отримання рідкого та газоподібного неону	73
	2.2.3. Принцип сепарації в мембранах	77
	2.2.4. Автоматизація мембранного поділу віддуючого потоку	83
	2.3. Адсорбційний поділ неонгелієвої суміші при температурах 66...78 К	87
	2.3.1. Концептуальний дизайн та розробка дослідно-промислової установки для отримання спектрально чистого гелію.	87
	2.3.2. Циклограма роботи блоку періодичної адсорбції	95
	2.3.3. Алгоритм управління адсорбером	97
	2.4. Висновки до другого розділу.	106
	Список використаних літературних джерел до другого розділу	107
РОЗДІЛ 3. АВТОМАТИЗАЦІЯ ПРОЦЕСІВ РОЗДІЛЕННЯ СУМІШЕЙ НА ОСНОВІ КРИПТОНУ ТА КСЕНОНУ		112
	3.1. Технології очищення важких інертних газів	112
	3.1.1. Обґрунтування послідовності переробки газових концентратів	112

	3.1.2. Підтримка робочих параметрів у процесі хімічного поглинання побічних компонентів	116
	3.1.3. Алгоритм керування адсорбційним блоком очищення	117
	3.2. Автоматизація ректифікаційних колон для остаточного очищення Kr та Xe	125
	3.2.1. Кріогенне забезпечення насадочних колон з використанням ступеневого конденсатора-термосифону	125
	3.2.2. PID-регулювання тиску в ректифікаційній колоні	131
	3.2.3. Застосування пневморегуляторів в якості технологічних та захисних елементів	135
	3.3. Багатоцільова промислова установка для отримання криптону та ксенону високої чистоти	145
	3.3.1. Розробка схеми установки	145
	3.3.2. Режими роботи та призначення обладнання	153
	3.3.3. Процес очищення криптоноksenонової суміші	153
	3.3.4. Процес очищення азотно-ксеноннової суміші	159
	3.3.5. Процес очищення азотно-криптонової суміші	164
	3.3.6. Концептуальний дизайн промислової установки.	164
	3.4. Висновки дотретього розділу	167
	Список використаних літературних джерел до третього розділу	168
	ВИСНОВКИ	171

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ ТА СКОРОЧЕНЬ

<i>ПРУ</i> –	Повітророздільна установка
<i>n.м³</i> –	Нормальні метри кубічні газу (наведені до тиску $P_0 = 0,1013$ МПа та температури $T_0 = 273$ К)
<i>R</i> –	Універсальна газова постійна, Дж/(кмоль·К)
<i>M</i> –	Молекулярна маса речовини, кг/кмоль (г/моль)
<i>m</i> –	Маса, кг
<i>V</i> –	Витрата інертних газів, м ³ /год
<i>P</i> –	Тиск, МПа
<i>[p]</i> –	Максимально допустимий тиск, МПа
<i>T</i> –	Абсолютна температура, К
<i>v</i> –	Питомий об'єм, м ³ /кг
<i>ρ</i> –	Густина, кг/м ³
<i>δ</i> –	Товщина стінки, мм
<i>y</i> –	Об'ємний, молярний вміст компонента в суміші, %
<i>μ</i> –	Молекулярна маса
<i>D, d</i> –	Діаметр, м
<i>L, l</i> –	Лінійний розмір, м
<i>F</i> –	Площа, м ²
<i>α</i> –	Фактор селективності компонентів суміші Ne-He= 0,22
<i>a_{пр}</i> –	Коефіцієнт адсорбції сорбенту, м ³ /кг
<i>H</i> –	Рівень рідини в апараті, м
<i>τ</i> –	Час, с
<i>φ</i> –	Відношення тисків у мембрані
<i>Δτ</i> –	Тривалість фази
<i>G</i> –	Масова витрата речовини, кг/с
<i>θ</i> –	Відносна витрата пермеатного потоку

ВСТУП

Актуальність теми. Рідкісні гази знаходять широке застосування у різних сферах. Без них немислимий прогрес у кріогеніці, ракетно-космічній техніці, атомній галузі, електроніці та інше. Неон, криптон і ксенон видобуваються як побічні продукти кисневих установок на металургійних підприємствах. В якості альтернативних джерел інертів розглядаються продукти аміачних виробництв, рециклінгу інертних газів, які раніше застосовувалися на виробництвах напівпровідників.

Інертні гази все більше використовуються як у традиційних сферах застосування (електролампова та електронна промисловість тощо), так і в нових наукомістких технологіях: виробництво плазмових панелей (PDP) та напівпровідників, вимірювальна техніка, будівельні технології, медицина. У зв'язку з цим зростає попит на інерти та випереджаючими темпами збільшується їхнє виробництво щодо зростання обсягів переробки повітря. Актуальним також є завдання підвищення коефіцієнта вилучення інертів як на діючих виробництвах, так і на створюваних нових установках. Крім цього, постійно виявляється інтерес до проблеми отримання інертних газів на повітророздільних установках (ПРУ), неоснащених вузлами первинного концентрування криптону.

Нові сфери споживання пред'являють все більш високі вимоги до якості газів та зниження вмісту в них мікродомішок. Це визначає необхідність пошуку та дослідження перспективних технологічних і технічних рішень при створенні нових ПРУ та реконструкції старих з метою отримання газів високої (99,999% про.) та особливо високої (99,99995% про.) чистоти.

Зв'язок роботи з науковими програмами. Під час виконання дисертації враховувалися керівні документи: «Основні положення енергетичної стратегії України на період до 2030 р.», затверджені Кабінетом Міністрів України від 15.03.06; Закон України: 15.03.06; Закон України «Про Енергозбереження» за № 74/94-ВР від 01.07.94.

Представлені в дисертації матеріали також використовувалися у науково-дослідних роботах, що виконалися в рамках договору про співпрацю між ОНАХТ, Cryoin Engineering та корпорацією «KLA-Tenor» (США, Каліфорнія, Мілпітас).

Спільні дослідження проводилися на лабораторній базі кафедри кріогенної техніки, оснащеної новітніми зразками техніки.

Мета та завдання дослідження полягають у вдосконаленні систем управління в низькотемпературних установках для отримання інертних газів. При реалізації наміченої мети особлива увага приділялася вирішенню наступних **завдань**: систематизація даних про концентрацію інертних газів, які одержуються з різних джерел на підприємствах України; розробка схемних рішень та технологій збагачення та поділу інертних газів при переробці газових продуктів; аналіз проблем і недоліків у системах управління існуючими апаратами отримання інертних газів різної чистоти; експериментальне дослідження процесів збагачення та очищення інертних газів.

Об'єктами дослідження є створені автором автоматизовані системи нового покоління для виробництва Ne-Ne- та Kr-Xe- сумішей з низьким вмістом домішок та подальшого отримання з них перерахованих компонентів з високою та особливо високою чистотою.

Предмет дослідження: удосконалення схем та апаратів, які дозволяють після цього досягати в нових і старих ПРУ високих значень коефіцієнтів вилучення інертних газів.

Методи дослідження: розрахунково-теоретичні з використанням математичних моделей систем та розроблених численних програм та алгоритмів; експериментальні, що проводяться на окремих апаратах та системах.

Наукова новизна отриманих результатів:

- створена методика регулювання складу потоку на виході з мембрани при поділі Ne-Ne-суміші на неоновий та гелієвий концентрати;

- проведено аналіз системи підтримки рівнів рідкого азоту у дефлегматорах; викладені варіанти виконання систем, що підтримують рівні та в інших апаратах;
- розроблено алгоритм управління адсорбційним блоком, виходячи з циклограми його роботи;
- споруджена система, що дозволяє отримувати Ne-Ne-суміші та на їх основі гелій спектральної чистоти;
- створена універсальна система, що дає можливість виробляти криптон та ксенон високої чистоти (99,999%) у рідкому та газоподібному вигляді з різних джерел.

Обґрунтованість та достовірність наукових результатів підтверджується коректною постановкою вирішених у дисертації завдань; великим обсягом експериментів, виконаних на діючих стендах та установках, а також регулярною повторюваністю на них результатів; задовільним збігом експериментальних та розрахункових даних.

Практична цінність одержаних результатів. Визначено загальний потенціал виробництв з випуску інертних газів. Проведено зіставлення продуктивності з інертів хімічних та металургійних підприємств промислового комплексу України.

Розглянуто концентрації цільових продуктів Kr і Xe в залежності від методу одержання сирих та утилізації вторинних сумішей, а також способи їх очищення та поділу.

Запропоновано використання ступеневого конденсатора-термосифона працюючого, при криогенних температурах у насадкових колонах.

Сформульовані рекомендації щодо вибору циклів та апаратів криогенного забезпечення процесів сепарації Kr і Xe.

Показано, як можна розширити чисельність сировинних джерел отримання інертів.

Запропоновано алгоритми управління адсорбційними блоками з одержання чистого гелію та очищення сумішей від домішок, що ґрунтуються на циклічності їх роботи.

Рекомендовані запропоновані експлуатаційні режими одержання концентрату Kr у насадкових колонах при $T=120\dots 170$ К.

Реалізація роботи сприятиме збільшенню експортного потенціалу України, який забезпечує від 30 до 60% світового обсягу виробництва інертних газів.

Використання результатів. Результати роботи у вигляді схемно-конструктивних рішень та рекомендацій щодо проектування виконані з використанням лабораторно-аналітичної бази ТОВ «CryoIn Engineering», м. Одеса. Комплекс експериментів і рекомендацій щодо підтримки робочих параметрів у процесі хімічного поглинання побічних компонентів, алгоритми управління адсорбційними блоками очищення та кріогенне забезпечення насадочних колон з використанням ступеневих конденсаторів-термосифонів успішно впроваджені, протестовані та використовуються у виробництві ТОВ «CryoIn Engineering» (див. Додаток).

Особистий внесок автора підтверджується підготовленими у співавторстві з науковим керівником науковими працями, опублікованими у спеціалізованих виданнях, затверджених ДАК МОН України. У дисертації наведено результати роботи, одержані здобувачем самостійно або з використанням консультацій наукового керівника. В роботах у співавторстві здобувачеві належать основні результати з розробки математичних моделей, методів їх вирішення, створених програм та алгоритмів розрахунків, обладнання та установок для вилучення інертів з мінімально можливими витратами.

Апробація результатів дисертації. Основні результати роботи доповідалися та обговорювалися на: 80-ій науковій конференції викладачів академії (Одеса, ОНАХТ, 2020); конференції: «Сучасні проблеми холодильної техніки та технології»: Збірник тез доповідей XII Всеукраїнської науково-технічної конференції (Одеса, ОНАХТ, 2019); 81-ій науковій конференції викладачів академії (Одеса, ОНАХТ, 2021); XIII всеукраїнській науково-

технічній конференції «Сучасні проблеми холодильної техніки та технології» (Одеса, ОНАХТ, 2021) та інших.

Публікації. За темою дисертаційної роботи опубліковано 11 наукових праць, у тому числі 4 статті у наукових спеціалізованих виданнях, що входять до переліку, затвердженого ДАК МОН України (3 статті входять до спеціалізованих наукометричних баз, 1 – Scopus), 7 доповідей та тез на науков -технічні конференції.

Структура та обсяг роботи. Дисертація складається із вступу, трьох розділів та висновків до них, списку використаної літератури з 96 найменувань і містить 160 сторінок основного тексту, у тому числі 25 таблиць, 63 рисунки та додаток до основної роботи.

Бібліографія містить 99 найменувань.

РОЗДІЛ 1

МЕТОДИ ВИЛУЧЕННЯ ТА УТИЛІЗАЦІЇ ІНЕРТНИХ ГАЗІВ

1.1. Сфери використання інертних газів

1.1.1. Застосування інертних газів у наукомістких технологіях. Інертні гази мають унікальні властивості. Низькі температури кипіння та плавлення зумовили використання неону, гелію, криптону та ксенону у кріогенних системах. Через малу хімічну активність ці речовини застосовують як захисні середовища у зварювальних технологіях, металургії, енергетиці та напівпровідникової промисловості. Інертні гази та їх стабільні ізотопи затребувані у низці наукомістких галузей, космонавтиці та медицині. Єдиним джерелом одержання практично всіх інертних газів у промисловому масштабі (табл. 1.1), за винятком гелію, є атмосферне повітря [1.1].

Таблиця 1.1

Склад атмосферного повітря

Компонент	Позн.	Густина при 0,1013 МПа та 293 К	Атомна (молекул.) маса	Вміст у повітрі, % (об.)
Азот	O ₂	1,165	28,01	78,09
Кисень	N ₂	1,331	32,00	20,95
Аргон	Ar	1,662	39,95	0,934
Неон	Ne	0,829	20,18	$1,82 \cdot 10^{-3}$
Гелій	He	0,1663	4,00	$5,24 \cdot 10^{-4}$
Криптон	Kr	3,493	83,80	$1,14 \cdot 10^{-4}$
Ксенон	Xe	5,497	131,3	$0,86 \cdot 10^{-5}$

Неон (Ne). До переваг рідкого неону як холодоагенту відноситься вибухобезпечність у порівнянні з воднем, а також відносно велика теплота випаровування. Цей показник на одиницю об'єму рідини у 3,2 рази вищий, ніж у водню і майже в 40 разів більший, ніж у гелію (табл. 1.2).

Інтерес до використання неону як робочого тіла з'явився в 50-х роках ХХ-го століття, у зв'язку з потребою в рефрижераторах на температурному рівні < 50 К. Неонові системи застосовуються для кріогенного забезпечення об'єктів

при 27...44 К. Вони потрібні при охолодженні приймачів інфрачервоного випромінювання, високотемпературних надпровідних пристроїв та конденсаційних панелей у системах кріовакуумного відкачування. На відміну від рідкого гелію дослідження при неонових температурах можна проводити в кріостатах без додаткового охолодження рідким азотом. При цьому тривалість кріостатування без поповнення холодоагенту збільшується у декілька разів [1.2].

Таблиця 1.2

Фізичні властивості рідких кріопродуктів при $P_{\text{HV}} = 0,1013 \text{ МПа}$

Параметр	Розм.	Гелій	Водень	Неон	Азот	Аргон	Кисень
Температура кипіння	К	4,2	20,4	27,1	77,4	87,3	90,2
Густина	кг/м ³	124,7	70,9	1207	806,1	1395	1141
Теплота випаровування	кДж/кг	20,8	448,7	85,8	199,2	161,1	213,1
	кДж/дм ³	2,60	31,8	103,6	160,6	224,7	243,1

Серед нових застосувань неону розвивається атомна оптика. Оперуючи методами атомної оптики з пучками нейтральних атомів, зокрема з неоном, фізикам вдається отримувати зображення на фоторезист з високою точністю деталей [1.3]. Введення молекул різних речовин у твердий неон дозволяє вивчати електронні переходи (міжатомні зв'язки) у «холодних молекулах». Іншим перспективним напрямом використання неону є іонна мікроскопія. Цей метод розроблено для вивчення тривимірної структури органічних сполук. У порівнянні з аргоном та гелієм неон менше руйнує випробувані зразки біологічних тканин. У стадії пошукових – дослідження використання іонів неону для витравлювання на поверхні графена різних структур [1.4].

Гелій (He) має найнижчі значення критичних величин, найменші температури кипіння, теплоту випаровування та плавлення. Не – найкращий серед газів провідник електрики та другий, після водню, провідник тепла [1.5, 1.6]. Багато сфер застосування гелію пов'язані з його інертністю та високою

проникністю, затребуваних при виробництві металів, що легко окислюються (урану, плутонію, цирконію, титану, літію та інших).

Великими областями застосування гелію є ядерна та криогенна техніка. Зокрема, рідкий гелій потрібен у МГД-генераторах, унікальних електродвигунах з надпровідними обмотками, надпровідних накопичувачах енергії для згладжування пікових навантажень. Гелієві температури використовують у магнітних томографічних детекторах інфрачервоного випромінювання.

Газоподібний гелій застосовують у газовій хроматографії та глибоководних зануреннях для приготування штучних дихальних сумішей. В атомній енергетиці особливо приваблива висока теплопровідність He та стійкість до різних радіаційних випромінювань [1.7, 1.8].

Криптон (Kr) при нормальному тиску та температурі 293 К у 2,9 рази важчий за повітря. Температура кипіння Kr дорівнює 120К. За рахунок відносно низької теплопровідності використання криптону дозволяє збільшити потужність та термін експлуатації джерел світла та зменшити їх розміри. Суміші на основі криптону та аргону застосовують у будівництві при заповненні склопакетів. У медичній практиці Kr в умовах підвищеного тиску використовується як анестетик та хід реабілітації пацієнтів [1.9]. Криптон є перспективним у якості робочого середовища ексимерних лазерів для точного травлення у фотолітографії, а також для тканинної терапії в біології та медицині. [1.10, 1.54].

Ксенон (Xe) – найрідкісніший і відносно висококиплячий компонент атмосфери ($T_{\text{кип}} = 165,1 \text{ K}$) [1.11]. Його застосовують у ламповій промисловості, потужних газорозрядних та імпульсних джерелах світла. Медичний ксенон використовують у кардіології, терапії та практично у всіх галузях сучасної хірургії (як ефективний та безпечний наркоз) [1.12, 1.13, 1.55].

Ксенон, поряд з криптоном, є ефективним робочим тілом в іонних та плазмових ракетних двигунах. Маючи відносно невелику тягу такі агрегати дуже економічні і незамінні для орієнтації супутників зв'язку на геостаціонарній орбіті [1.14].

1.1.2. Стабільні ізотопи інертних газів. Ізотопи мають той самий порядковий номер, але різну атомну масу з допомогою варіації нейтронів в ядрі атома. Неон має три ізотопи з атомною масою 20, 21 і 22. Ізотопні компоненти ^{20}Ne та ^{22}Ne формують активне середовище лазерних гіроскопів, що використовуються в навігації та ракетній техніці. Найбільш рідкісний з неонових ізотопів – ^{21}Ne використовується як альтернатива ізотопу ^3He при MRI-діагностиці легень [1.15].

У гелію два стабільні ізотопи: гелій-3 (^3He) та гелій-4 (^4He). Найбільш поширений у природі ^4He . Він зустрічається в атмосфері та в земних надрах у складі природного газу. Легких ізотоп гелію ^3He існує у природі у мізерно малих кількостях. Його об'ємна частка становить 0,000137 %. Застосування ізотопу ^3He дозволяє забезпечити рівень температур, близький до абсолютного нуля. Ефект охолодження до 0,02 К досягається за рахунок розчинення ізотопів ^3He в ^4He [1.16].

Значна частина ^3He використовується для виготовлення нейтронних детекторів, які застосовуються у пристроях виявлення ядерних матеріалів [1.17]. ^3He є єдиною речовиною, що дозволяє з у складі конденсаційних термометрів реєструвати температури <1 К [1.18]. В енергетиці майбутнього гелію-3 уготована роль палива в реакторах керованого термоядерного синтезу.

Природний криптон утворений сумішшю шести стабільних ізотопів. Їх вміст у криптоні вказана становить від 0,35% для ^{78}Kr до 56,9% для ^{84}Kr . Найважчий з ізотопів ^{86}Kr (червоно-оранжева лінія випромінювання з довжиною хвилі 605 нм) використовувався як зразок довжини. Визначався як 1 650 763,73 довжин хвиль ^{86}Kr . Ряд ізотопів криптону застосовується при налаштуванні маспектрометрів при дослідженнях складу планет, в ядерно-фізичних дослідженнях, газових лазерах і медичній практиці [1.6, 1.19].

Ксенон має сім стабільних ізотопів - найбільшу кількість серед інертних газів. Їхні атомні маси змінюються від 124 до 136. Найважчий і найлегший ізотопи ксенону 124-й та 136-й використовують при виготовленні стандартів у

хроматографії. У лазерній техніці та ядерній фізиці застосовуються чотири важкі ізотопи від ^{131}Xe до ^{136}Xe [1.19, 1.20].

1.1.3. Суміші на основі інертних газів. Після очищення інертні гази можуть формувати суміші, вміст та концентрація яких визначається технологічними потребами. Криптоно-аргонова суміш використовується для заповнення склопакетів. Ксеноно-кисневі суміші циркулюють в апаратах штучного дихання при переведенні пацієнта в стан анестезії. Захисні суміші зазвичай складають із кількох інертних газів. Сумішами на основі гелію, кисню та азоту заправлені балони водолазного та рятувального спорядження при зануренні на глибини понад 40 м. Неоногелієва суміш є робочим тілом криогенних систем в інтервалі температур від 24...27 К [1.2]. Газова суміш ізотопів неону ^{20}Ne та ^{22}Ne у співвідношенні 47:53 використовується в лазерах та лазерних гіроскопах [1.15]. Різний набір багатоконпонентних сумішей формує бібліотеку газових еталонів для хроматографії.

Склад газових сумішей зазвичай визначається об'ємною концентрацією. Для сумішей, близьких до ідеальних, наприклад, за нормальних умов об'ємна концентрація i -го компонента дорівнює мольній концентрації

$$y_i = \frac{V_i}{V_m} = \frac{N_i}{N_m} \quad (1.1)$$

де V_i й N_i — об'єм та кількість молей компонента у складі суміші;

V_m и N_m — об'єм та кількість молей усієї суміші.

Молекулярна маса n -компонентної суміші виражається співвідношенням:

$$\mu_m = \mu_1 \cdot y_1 + \mu_2 \cdot y_2 + \dots + \mu_n \cdot y_n \quad (1.2)$$

Відомі кілька прийомів одержання штучних сумішей. При манометричному методі використовують змішувальну камеру низького тиску з відомим об'ємом. У цю камеру, керуючись показаннями манометрів, по черзі подаються заздалегідь розраховані порції газоподібних компонентів. Отриману суміш компримують у продукційний балон та за необхідності повторюють процедуру до утворення необхідної кількості продукту.

Ваговий спосіб базується на послідовному зважуванні продукційного

балона при подав в нього окремих компонентів. Обов'язковою умовою процесу є використання високоточних ваг із абсолютною похибкою не більше ± 20 г.

Великі об'єми комбінованих газових продуктів одержують у потокових змішувачах. У таких апаратах компоненти дозуються безперервно, а їх витрата задається прохідним перерізом у кожному із каналів. Недоліком потокових апаратів є незадовільна точність підтримки концентрації та малий тиск продукту, близькі до атмосферного рівня [1.16].

1.2 Технології вилучення інертних газів

1.2.1. Одержання газових концентратів під час поділу атмосферного повітря. Невичерпним джерелом інертних газів являється атмосфера Землі. За винятком аргону, гази, що входять до VIII групи періодичної таблиці Д.І. Менделєєва, містяться у повітрі у кількості мільйонних часток. З цієї причини більшість інертів отримують як побічні продукти при поділі повітря. Сучасні повітродільні установки (ПРУ) здатні переробляти сотні тисяч кубічних метрів повітря за годину. У процесі криогенної сепарації одержують два переважаючі компоненти – азот та кисень [1.6, 1.21]. Висококиплячі інертні гази (криптон і ксенон) концентруються в кисні, температура кипіння якого при нормальному тиску на 13 К вище, ніж у азоту. Неон та гелій переходять в азотну фракцію та витягуються з нижньої колони ПРУ за окремою лінією. (Рис. 1.1).

Типовий блок ПРУ працює наступним способом. Стиснене охолоджене повітря надходить у нижню частину верхньої колони. У процесі тепло- і масообміну між потоком пари, що йде вгору, й холодною флегмою, що генерується в конденсаторі-випарнику, відбувається попередній поділ повітря. У зоні конденсатора відбирається азотна фракція, а кубова рідина збагачується киснем. Остаточний поділ відбувається у верхній колоні, у верхній частині якої одержують азот, а в кубовій секції – кисень.

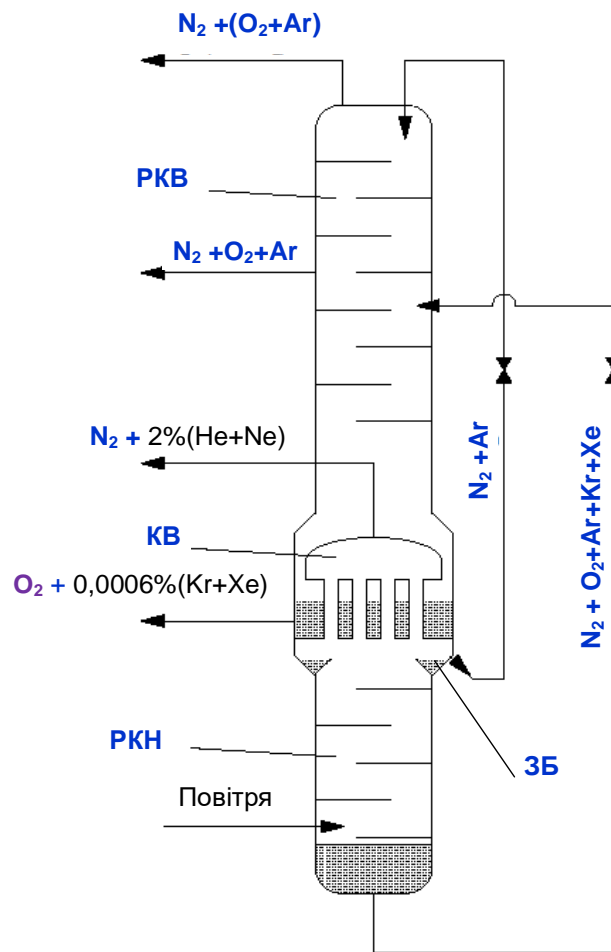


Рис. 1.1. Схема вузла поділу дворазової ректифікації повітророздільної установки: РКВ – верхня колона (низького тиску); РКН – нижня колона (високого тиску); КВ – конденсатор-випарник; ЗБ – збірник рідини

Аргон (Ar). Як випливає з таблиці 1.2 температура кипіння аргону знаходиться між киснем і азотом. З цієї причини в нижній колоні не спостерігається ефективної концентрації даного продукту та Ar виявляється у складі і азотної, і кисневої фракцій. Відносно багатий (10%) аргоний концентрат відбирається із середньої частини верхньої колони. Подальше збагачення та отримання аргону відбувається у колоні сирого аргону до 95...97%. Після хімічного очищення від кисню з аргону видаляються низькокиплячі компоненти (N_2 і H_2) методом ректифікації в колоні чистого аргону [1.16, 1.22, 1.23].

Неон та гелій. Температури кипіння Ne та He на десятки градусів нижчі, ніж умови в колонах ПРУ. Тому вони накопичуються у вигляді газової подушки під кришкою конденсатора в складі азотної фракції. Конденсатор призначений для перенесення тепла від нижньої колони до верхньої (від азоту, що конденсується, до киплячого кисню) [1.1, 1.22, 1.57]. Необхідний перепад температур забезпечується за рахунок підвищеного тиску нижньої колони (табл. 1.3).

Таблиця 1.3

Різниця температур у конденсаторі-випарнику ПРУ залежно від тиску

№	Тиск у <u>верхній</u> колоні, P_B , МПа	0,13	0,14	0,15
1.	Температура кипіння кисню, T_B , К	92,6	93,4	94,1
2.	Температура конденсації азоту в нижній колоні при тиску в ній $P_H = 0,55$ МПа	$T_H = 95,2$ К		
3.	Температурний напір, $\Delta T = (T_H - T_B)$, К	2,6	1,8	1,1
4.	Температура конденсації азоту в нижній колоні при тиску в ній $P_H = 0,6$ МПа	$T_H = 96,4$ К		
5.	Температурний напір, $\Delta T = (T_H - T_B)$, К	3,7	3,0	2,3

Для нормальної роботи ПРУ необхідний перепад у конденсаторі-випарнику як мінімум 2,2 К. Як впливає з табл. 1.3 при зменшенні тиску в нижній колоні всього на $\delta P_H = 0,05$ МПа температура конденсації азоту підвищується на $\delta T_H = 1,2$ К. При цьому в ряді режимів $P_B > 0,14$ МПа нормальне перенесення тепла між колонами стає неможливим. Згадане зниження перепаду температур може статися й при постійному тиску в нижній колоні. Причиною такого явища стане падіння парціального тиску азоту у разі накопичення в конденсаторі-випарнику Ne та He. Для появи ефекту, представленого в строчці 3 таблиці 1.3, достатньо отримати парціальний тиск неконденсованих компонентів $P^*_{(Ne+He)} = 0,05$ МПа. При тиску суміші $(N_2+Ne+He)$ $P_H = 0,6$ МПа падіння парціального тиску та температури конденсації азоту настане у разі концентрації інертних газів $y = P^*_{(Ne+He)}/P_H = 8\%$. Щоб виключити порушення у роботі ПРУ концентрацію неонгелієвої віддувки підтримують не вище 3%. Для цього потік

з-під кришки конденсатора відводиться постійно навіть у випадку, коли легкі інертні гази не планується надалі використовувати, наприклад, у ПРУ щодо невеликої продуктивності. Неонгелієву суміш зазвичай отримують у промислових кількостях на ПРУ з витратою повітря, що переробляється, більше 100 000 м³/год. Навіть у великотоннажних установках продуктивність неонгелієвої суміші становить лічені м³/год (табл. 1.4). Причиною цього є мала сумарна концентрація легких інертів (табл. 1.1) та відносно низький коефіцієнт вилучення цільових продуктів.

Як впливає з таблиці 1.4. на стадії вилучення сумішей інертних газів в ПРУ втрачається більше половини (Ne+He) [1.3, 1.6].

Таблиця 1.4.

Продуктивність ПРУ з інертних газів в м³/год (з розрахунку на 100% суміш). V_1 – витрата інертних газів у складі повітря, що переробляється; V_2 – витрата інертів на виході (з розрахунку на 100%-ю суміш); $K_B = V_2 / V_1$ - коефіцієнт вилучення [1.16, 1.45]

Тип ПРУ	Витрата повітря	Аргон			Неон+гелій			Криптон+ксенон		
		V_1	V_2	K_B	V_1	V_2	K_B	V_1	V_2	K_B
КТ-70	350 000	3 269			8,2	3,82	0,47	0,43	0,26	0,61
КтК-35	180 000	1 681			4,2	1,5	0,36	0,22	0,14	0,65
КАр-30	180 000	1 681	580	0,34	4,2	1,6	0,38	0,22	0,15	0,68
КААр-32	180 000	1 681	500	0,30	4,2			0,22		
АКАр-40/35	180 000	1 681			4,2	2	0,47	0,22	0,11	0,50
АКАр-40/20	101 000	943			2,4			0,12	0,08	0,65
КААр-15	85 000	794	300	0,38	2,0			0,10		

Криптон та ксенон. Як показано на рис. 1.1, у вузлі поділу концентрація неону та гелію збільшується з 0,0023% (у повітрі) до 2...3%, тобто приблизно на три порядки. На відміну від легких інертних газів, рівень концентрування Kr та Xe в колонах ПРУ обмежена. У кисні на виході з верхньої колони вміст криптону та ксенону лише в 5 разів більший, ніж їх вміст в атмосфері. Подальше збагачення досить бідного концентрату проводять у кілька стадій (див. п. 1.2.3). Складність переробки кисню, що містить Kr та Xe, полягає в тому, що в цьому продукті одночасно з інертами концентруються вуглеводні. З цієї причини

якісний та регулярний газовий аналіз виконує не лише технологічне навантаження. У процесі збагачення кисню висококиплячими компонентами, у тому числі й C_mH_n , це стає невід'ємною умовою безпеки та серйозно регламентується.

1.2.2. Послідовність збагачення Ne-Ne-суміші. Як зазначено в п. 1.2.1, неонгелієва суміш з концентрацією 2...3% постійно відбирається у верхній частині конденсатора-випарника для запобігання накопиченню газової подушки, зниження парціального тиску N_2 , що конденсується, і порушення теплопередачі [1.57]. Подальше збагачення неонгелієвої суміші здійснюється методом фазової сепарації в дефлегматорі. Такі апарати розміщуються безпосередньо на ПРУ та забезпечуються рідким азотом, що отримується безпосередньо з неї, який з мінімальними витратами використовується для кріогенного забезпечення процесу (рис. 1.2) [1.6]. За рахунок охолодження трубок дефлегматора киплячим N_2 з потоку виділяється у вигляді конденсату близько половини азоту та суміш збагачується цільовими продуктами (Ne+He) до десятків відсотків [1.3, 1.24].

У додатковому дефлегматорі, який охолоджується рідким азотом, що кипить під вакуумом, забезпечуються більш сприятливі умови фазової рівноваги, недосяжні у вузлі ректифікації ПРУ. Концентрація азоту в концентраті у такому апараті може бути знижена до 8...10%.

Практично повне видалення висококиплячих домішок відбувається у кріогенних адсорберах. Необхідність адсорбційної очистки на комбінатах виникає при значному віддаленні їх від підприємств централізованої переробки суміші. Ступінь збагачення та очищення газових концентратів визначається на підставі техніко-економічного аналізу та залежить від обсягів суміші, географічного розташування ПРУ, вартості оренди складських приміщень та способу доставки балонів. Фактично процес переробки концентратів легких інертних газів складається з двох макроетапів – отримання концентрату та збагачення у місцях отримання та остаточна переробка на підприємствах (зазвичай віддалених), які замикаються на кількох джерелах сировини.

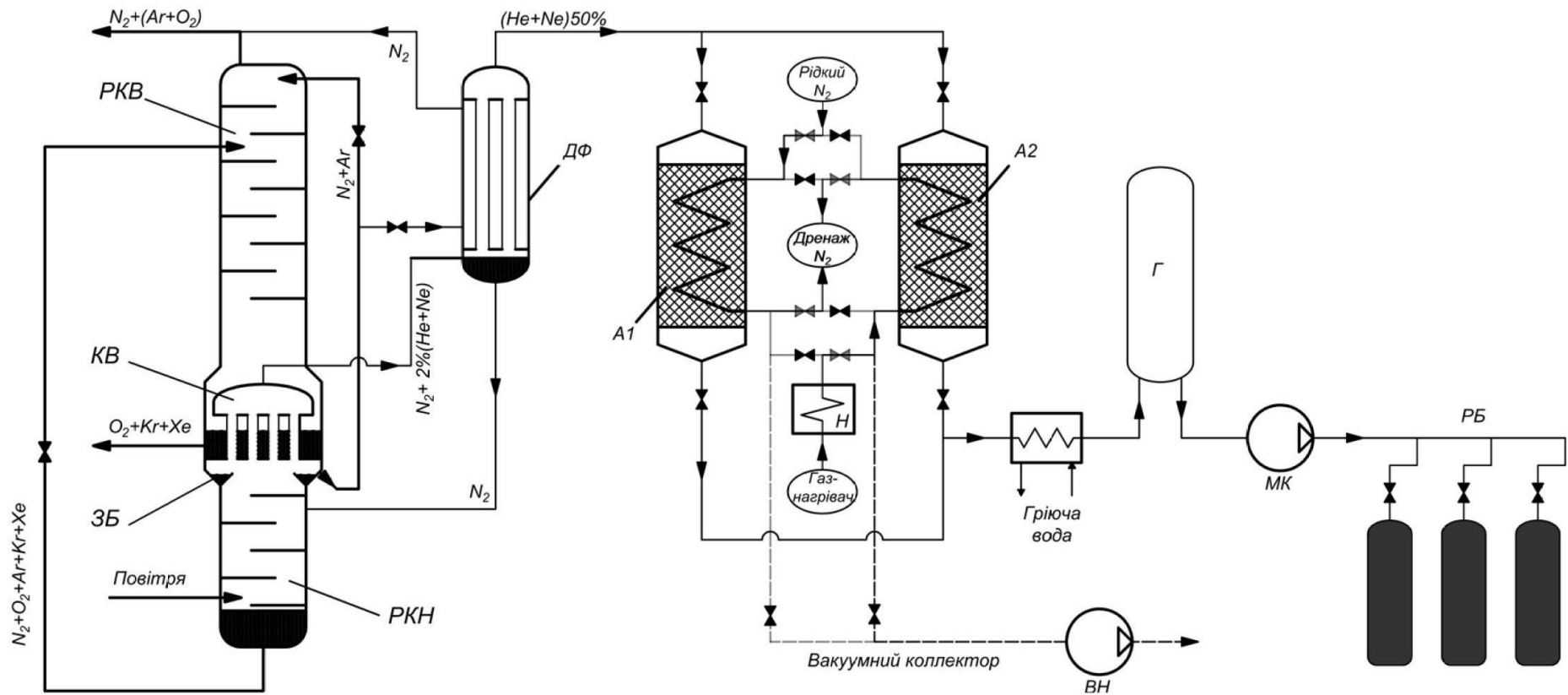


Рис. 1.2. Типова схема вилучення, збагачення та очищення неонгелієвої суміші: ДФ – дефлегматор; А1 та А2 – адсорбери; ВН – вакуумний насос; Г – газгольдер; МК – мембранний компресор; РБ – балонна рампа.

Позначення елементів вузла ректифікації відповідають рис. 1.1

При централізованій переробці суміші також практикують процеси збагачення у «вакуумному» дефлегматорі. Це зумовлено тим, що робочий тиск на таких підприємствах щонайменше вдвічі перевищує тиск в сепараторах у складі ПРУ. Як зазначено в п. 1.2.1 (табл. 1.3) тиск в дефлегматорах первинного збагачення визначається умовами в нижній колоні та становить $P_H = 0,55 \dots 0,6$ МПа.

1.2.3. Виробництво криптону та ксенону. У п. 1.2.1 зазначено, що після вузла ректифікації ПРУ вміст (Kr+Xe) у криптоновій фракції не перевищує 0,0006%. (Ця величина не набагато більша за концентрацію гелію в атмосфері). Для перетворення дуже бідного продукту на чисті криптон та ксенон потрібно кілька стадій. Умовно процес збагачення сирової криптоно-ксенонової суміші та отримання кожного з продуктів у чистому вигляді можна розділити на наступні етапи:

- 1) вилучення первинного концентрату (ПКК) із вмістом 0,1...0,2% (Kr+Xe);
- 2) збагачення ПКК шляхом видалення вибухонебезпечних домішок C_mH_n та отримання чистої ККС;
- 3) поділ цієї суміші та виробництво чистого криптону та ксенону.

Первинне концентрування бідної суміші проводять у спеціальній криптоновій колоні у складі ПРУ. На рис. 1.3 показана технологічна схема колони криптонового концентрату з обладнанням, що відноситься до неї.

Характерною особливістю криптонової колони є значне збільшення в кілька сотень разів концентрації криптону та ксенону [1.1, 1.6, 1.21]. У цьому процесі ректифікації, поруч із збагаченням інертів до 0,1...0,2% (Kr+Xe), спрямовано на отримання невеликої кількості технічного кисню чистотою 99,5% [1.25, 1.26]. У процесі вилучення важких інертних газів у криптоновій колоні втрачається від 30 до 50% цільових продуктів (див. табл. 1.4).

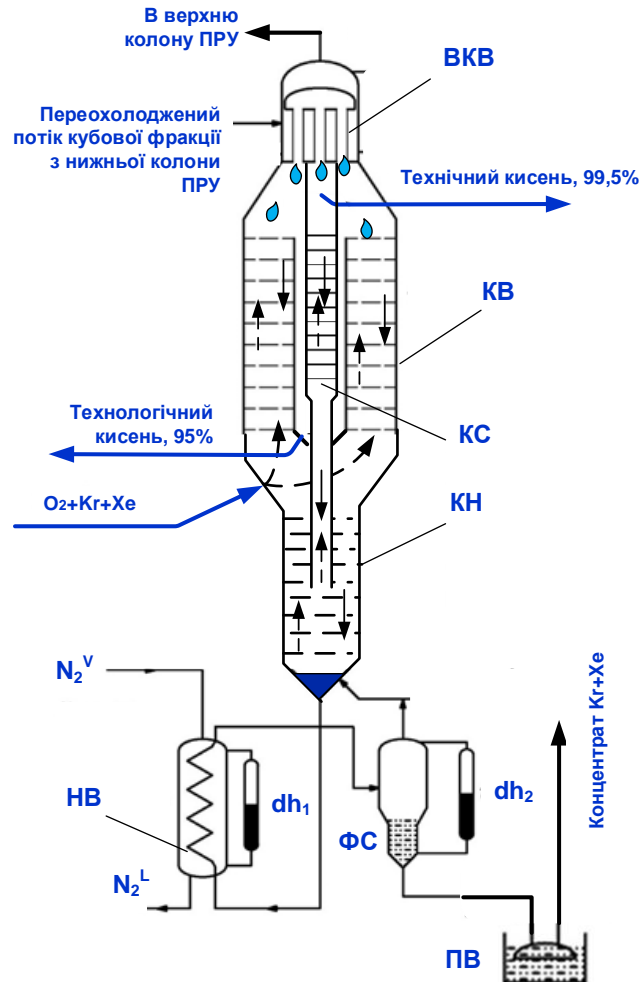


Рис. 1.3. Технологічна схема криптонової колони первинного концентрування та допоміжних апаратів: KB, KC та KH – верхня, осьова та нижня секції колони; VKV – верхній конденсатор-випарник; NB – нижній випарник; PB – продукційний випарник; FC – фазовий сепаратор (відділювач рідини); dh_1 , dh_2 – показники рівня; N_2^V – азот з нижньої колони ПРУ; N_2^L – двофазний потік азоту у верхню колону ПРУ

В якості початкового потоку в колону подається весь технологічний кисень (95% O_2), який отримується в ПРУ. Газоподібний потік проходить через тарілки верхньої секції KB. За рахунок охолоджуючої кубової рідини під верхнім конденсатором-випарником VKV формуються два потоки флегми.

Більша частина флегми проходить в протитоці з початковим киснем у зовнішньому кільцевому каналі, з масообмінними тарілками. Під конденсатором з газу відбирається основна витрата технологічного кисню. Цей потік значною мірою позбавлений висококиплячих домішок і має концентрацію 95% O_2 . В осьовій зоні розташовані апарати КС для одержання технічного кисню (99,5% O_2). В них відбувається масообмін між парою з нижньої секції КН і частиною флегми з верхнього конденсатора ВКВ.

Обидва потоки флегми (периферійний та внутрішній) потрапляють на тарілки нижньої секції КН та продовжують насичуватися криптоном, ксеноном та вуглеводнями. Кубова фракція майже повністю випаровується в нижньому апараті НВ, а парорідинна суміш, що утворилася, розділяється у фазовому сепараторі ФС. Газоподібний кисень повертається до колони, а рідка фаза газифікується в продукційному випарнику ПВ й надходить в установку вторинного концентрування. Процес збагачення на першому етапі обмежують рівнем $<0,2\%$ ($Kr+Xe$), оскільки у криптоновій колоні, одночасно з криптоном і ксеноном відбувається різке підвищення концентрації вуглеводнів [1.27, 1.28].

В якості прикладу на рис. 1.4 показано схему установки вторинного збагачення. Спочатку з потоку кисню видаляються горючі компоненти C_mH_n .

Процес в апараті 4 багато в чому близький до процедури каталітичного гідрування (п. 1.2.2), але як продукти реакції, крім водяної пари, з'являється вуглекислота. Ці речовини уловлюються в адсорберах 6. Після очищення від висококиплячих домішок криптоновий концентрат проходить через зміювик куба колони ректифікації 15, де охолоджується до температури 140К за рахунок випаровування кубової рідини. Після охолодження в теплообміннику 16 концентрат дроселюється в середню частину колони 15. Пара концентрату, піднімаючись вгору по колоні, промивається флегмою, що стікає з конденсатора. Після відмивання криптону кисень високої концентрації

повертається по лінії, а криптон до колони первинного концентрування. З куба колони відбирають багатий продукт із концентрацією 99,5-99,7% (Kr+Xe).

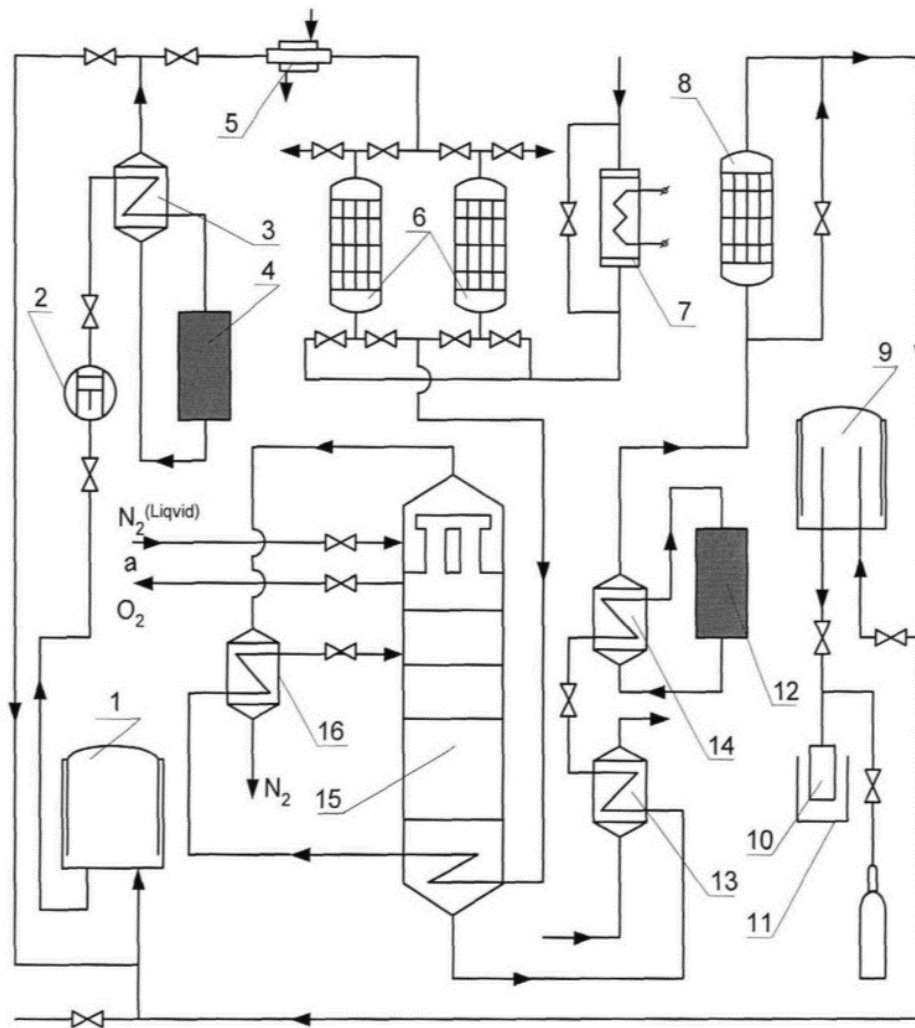


Рисунок 1.4. Принципова схема установки вторинного концентрування типу УСК-1М: 1, 9 – газгольдери; 2 – компресор; 3, 13, 14, 16 – теплообмінники; 4, 12 – контактні печі (реактори); 5 – холодильник; 6, 8 – адсорбери; 7 – нагрівач регенеруючого газу; 10, 11 – газифікатор; 15 – колона вторинного концентрування

1.3. Альтернативні способи одержання криптоно-ксенонової суміші

1.3.1. Отримання Kr та Xe суміші з фракції безпеки ПРУ. Описана у п.1.2.3 технологія базується на методі ректифікації. Однак частина сучасних ПРУ не обладнана криптоновими колонами. На таких об'єктах вміст криптону та ксенону в кисневому потоці вимірюється сотими частками відсотка й отримувати продукт, придатний для вторинного концентрування неможливо [1.11, 1.29]. У цій ситуації ксенон можна вилучати з так званої «фракції безпеки», в якій може міститися 0,01...0,02% важких інертів (табл. 1.5). На рис. 1.5 представлена спрощена схема адсорбційної установки одержання Kr-Xe суміші з потоку «брудного» кисню. Цей потік формується в результаті циркуляції рідкого кисню, що відбирається з куба верхньої колони з метою запобігання накопиченню вуглеводнів. Кисень проходить через один з адсорберів, наприклад, АД1, в якому, крім C_mH_n , накопичуються криптон та ксенон. У процесі регенерації (адсорбер АД2) одержують кисень зі слідами Kr та Xe.

Таблиця 1.5

Порівняльний склад криптоноксенонових сумішей (%) [1.30]

Компонент	Концентрат на виході колони первинного збагачення	«Брудний» кисень, що відбирається з ПРУ КАр-15 з витратою 50 нм ³ /год
Криптон	0,2	0,01...0,02
Ксенон	0,015	0,004...0,006
Метан	0,2...0,4	0,01...0,03
Етан	0,01	0,001...0,003
CO ₂	0,001	0,0001
Азот	1,7	0,1
Кислород	≈98%	≈99,8%

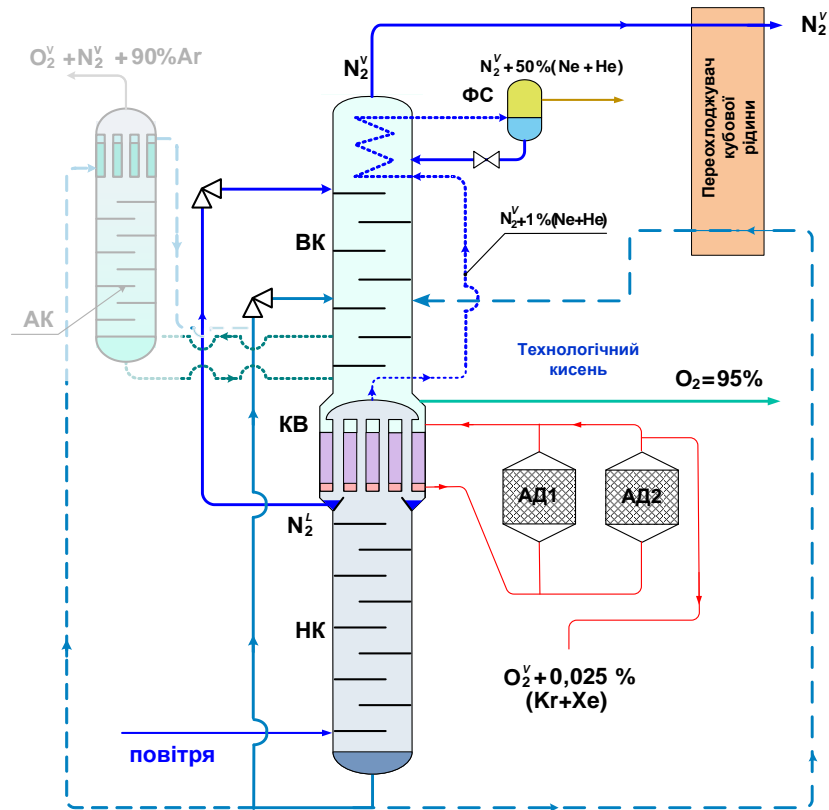


Рис. 1.5. Схема відбору "Брудного" кисню з ПРУ:

ВК – верхня колона; НК – нижня колона; КВ – конденсатор-випарник;

ФС – фазовий сепаратор Ne-He-суміши; АК – аргонівая колонна;

АД1, АД2 – адсорбери очищення «фракції безпеки».

Для отримання важких інертів з бідних сумішей практикують переважно адсорбційні методи [1.26, 1.31, 1.32]. Спрощену схему адсорбційного блоку показано на рис. 1.6. Крім утилізації криптону (ксенону) адсорбери здатні виконувати найважливіше завдання – замінити кисень азотом. Таке рішення дозволяє спростити наступні стадії переробки та забезпечити відносну безпеку процесу. У процесі регенерації в адсорбері можна отримати частковий поділ суміші, що десорбується, на криптонову і ксенонову фракції [1.1, 1.22, 1.33-1.40, 1.44].

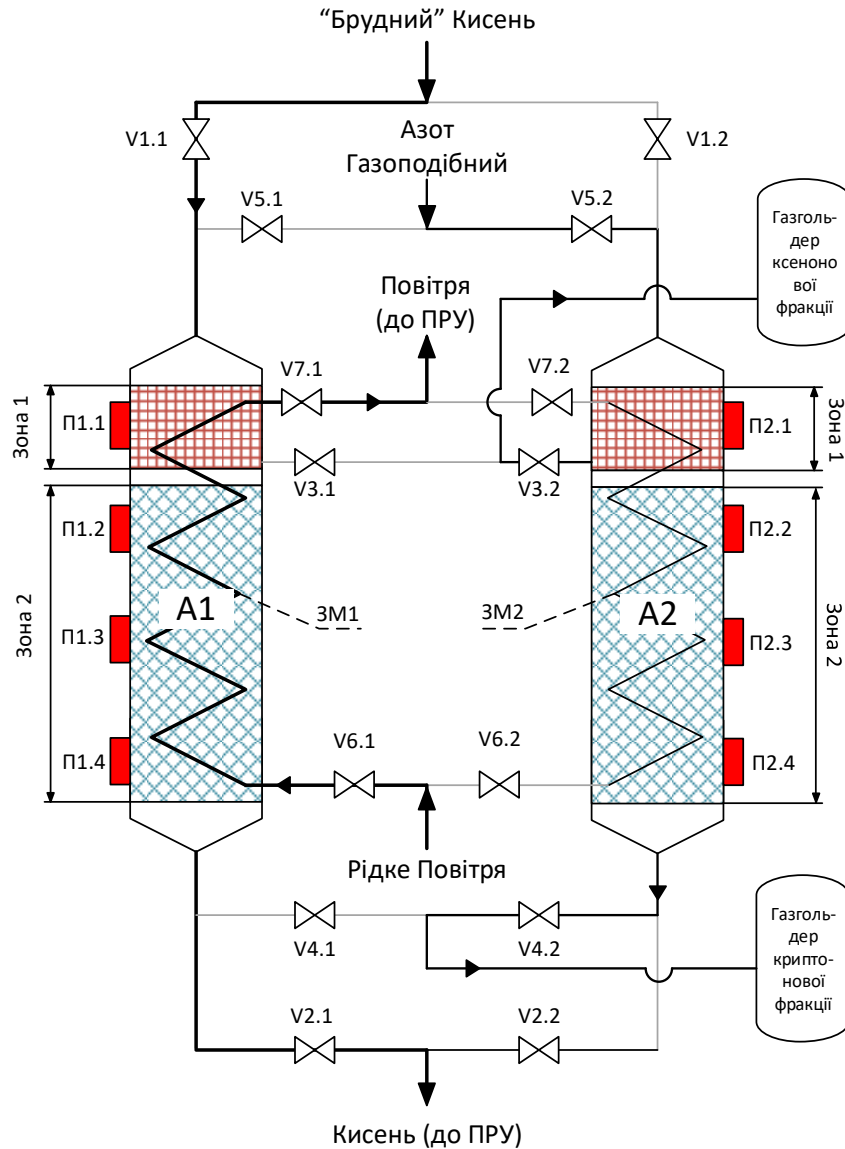


Рис.1.6. Схема установки адсорбційного збагачення Kr-Xe суміші:
 A1, A2 – адсорбери; ЗМ1, ЗМ2 – змійовики; V1.1-V7.2 – клапани;
 П1.1-П2.4 – електродігрівачі

Блок адсорберів складається з двох апаратів, що поперемінно працюють, заповнених силікагелем. Для охолодження використовується кубова рідина із нижньої колони ПРУ. Холодоагент проходить через змійовики ЗМ1 та ЗМ2 у шарі сорбенту. При проходженні суміші через охолоджений адсорбер проявляється ефект хроматографічного розшарування. Швидкість переміщення

адсорбційної хвилі Хе виявляється у десятки разів меншою за швидкість переміщення фронту Кг. За рахунок цього ксенонова зона 1 (рис. 1.6) формується у верхній частині адсорбера та з'являється можливість відбирати окремо при десорбції ксенонову фракцію. Аналогічно з нижньої частини адсорбера отримують криптоновий продукт (зона 2). Через менший вміст в атмосфері та через високий коефіцієнт адсорбції ксенону, зона 1 в кілька разів менше криптонового прошарку (зона 2) [1.56].

У процесі регенерації через адсорбери продувають газоподібний азот, який «вимиває» цільові продукти та витісняє практично весь кисень. Таким чином отримують суміші на основі азоту із вмістом важких інертів від кількох до 20-ти відсотків%. Переробку таких концентратів та одержання чистих продуктів проводять у маловитратних колонах після повного вилучення вуглеводнів.

1.3.2 Одержання криптоно-ксенонової суміші з побічних газових продуктів аміачного виробництва. У технології отримання аміаку беруть участь величезні витрати атмосферного повітря та газу. В установці одержання аміаку, крім компонентів синтез-газу (H_2 та N_2), накопичуються побічні продукти, у тому числі аргон, криптон та ксенон. Ці інертні гази не беруть участь у реакції та відбираються з циклу у вигляді потоків, що віддуваються [28, 41-43]. У процесі вилучення аргону важкі інертні гази переходять у рідку фазу та концентрується у метановій фракції колони КМ (рис. 1.7).

Таблиця 1.6

Склади віддувочної суміші та кубового продукту метанової колони (%)

	Основний компонент	Аргон	Криптон	Ксенон	Важкі вуглеводні
Віддувочний потік	Водень	5	0,0007	0,00005	0,07
Метанова фракція	Метан	<1	0,005	0,0004	0,52

У метані відбувається накопичення як криптона і ксенону (таблиця 1,6), так й важких вуглеводнів (етану, пропану, бутану тощо). Їх температура кипіння вище ніж метану, а концентрація – значно більше, ніж $Kr+Xe$. Криптоно-ксеноновий концентрат (1...20% $Kr+Xe$) можна отримувати в результаті ректифікаційного збагачення метану, що відбирається над дзеркалом рідини з метанової колони (КМ) подібно до того, як це виробляється на ПРУ низького тиску з продукційного газоподібного кисню [1.27, 1.45, 1.46]. Подальше збагачення та поділ суміші $Kr-CH_4$ можна проводити як ректифікаційним, так і адсорбційним методами (або їх поєднанням).

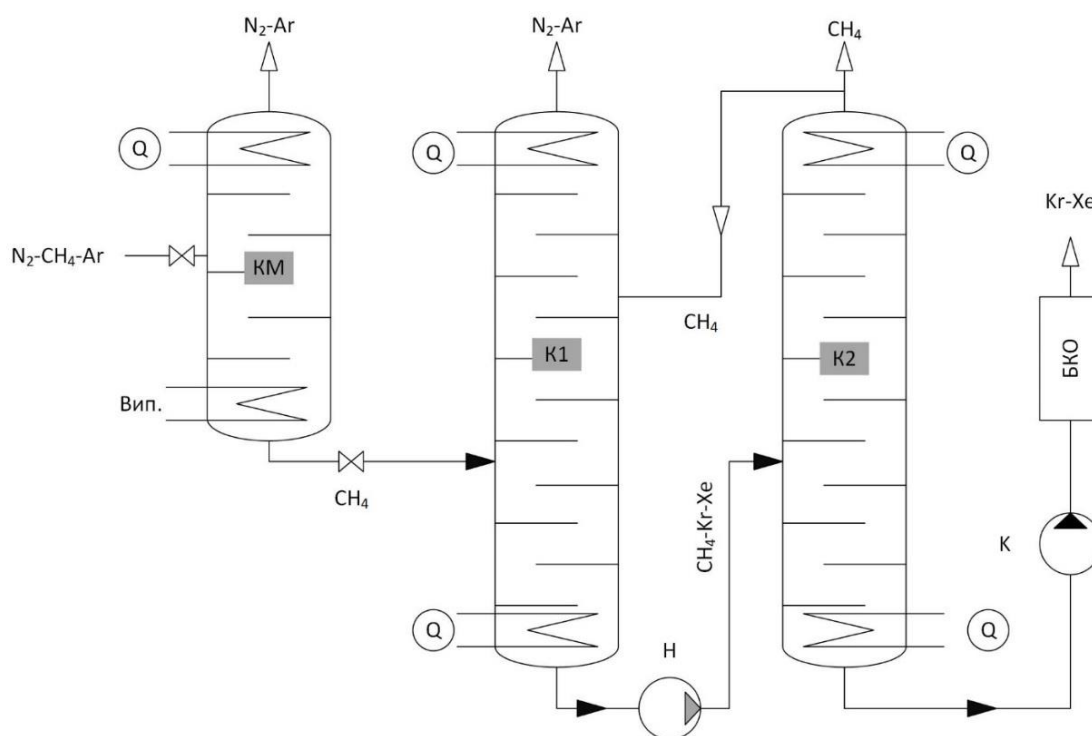


Рис. 1.7. Фрагмент схеми комплексної переробки віддувочних газів аміачного виробництва: КМ – метанова колона; К1 – колона первинного концентрування; К2 – колона відгону метану; Н – циркуляційний насос CH_4 ; К – компресор; БКО – блок комплексного очищення; (N_2-CH_4-Ar) – початкова суміш після попередньої сепарації; CH_4 – метанова фракція; $(CH_4-Kr-Xe)$ – первинний криптоновий концентрат.

Відповідно до [1.52], метанова фракція колони КМ, що містить криптон та ксенон надходить до колони ректифікації К1, де відділяється азот та об'ємна частка інертних газів досягає 8% (Kr + Xe). Далі збагачена суміш прямує до колони К2, в якій відганяється метан та концентрація інертних газів досягає 60%. Частина метану, що відходить з колони К2, повертається в контур для підживлення флегми в колоні К1 [1.28, 1.43, 1.47-1.49,]. Процес подальшого очищення Kr-Xe концентрату не відрізняється від технології УСК (п. 1.2.3).

1.3.3. Вилучення цільових продуктів із сумішей, утворених в результаті використання Kr та Xe. У процесі використання важких інертних газів у виробництві напівпровідників, освітлювальній техніці, медичній практиці та інших сферах утворюються суміші з досить великим вмістом цінних продуктів. У таких газах вміст криптону та ксенону становить від часток до десятків відсотків. Для забезпечення переробки інертних газів з метою вторинного використання необхідно організувати утилізацію сумішей у місцях використання продуктів [1.51, 1.52]. Залежно від концентрації та наявного простору використовують два способи зберігання відпрацьованих сумішей (рис. 1.8). Потік, що містить Xe (Kr), надходить в охолоджений адсорбер, в якому поглинаються висококиплячі компоненти, у тому числі важкі інертні гази. Після насичення адсорбер нагрівають та в результаті десорбції конденсують цільові продукти в охолодженому балоні, а побічні домішки вловлюють в патроні очищення.

Зібрані в балонах суміші містять масу побічних продуктів. Низькокиплячі зазвичай представлені компонентами атмосферного повітря (N_2 та O_2), а серед висококиплячих переважають CO_2 , H_2O та вуглеводні – пари технічних олив. Отримання криптону та ксенону з таких сумішей можливе внаслідок комплексного очищення у кілька стадій. Таку процедуру здебільшого проводять на спеціалізованих підприємствах. У разі віддаленості таких підприємств

доцільно організувати переробку біля споживача Kr та Xe, тобто безпосередньо в місцях утворення сумішей після їх використання. Домішки вловлюють в патроні очищення.

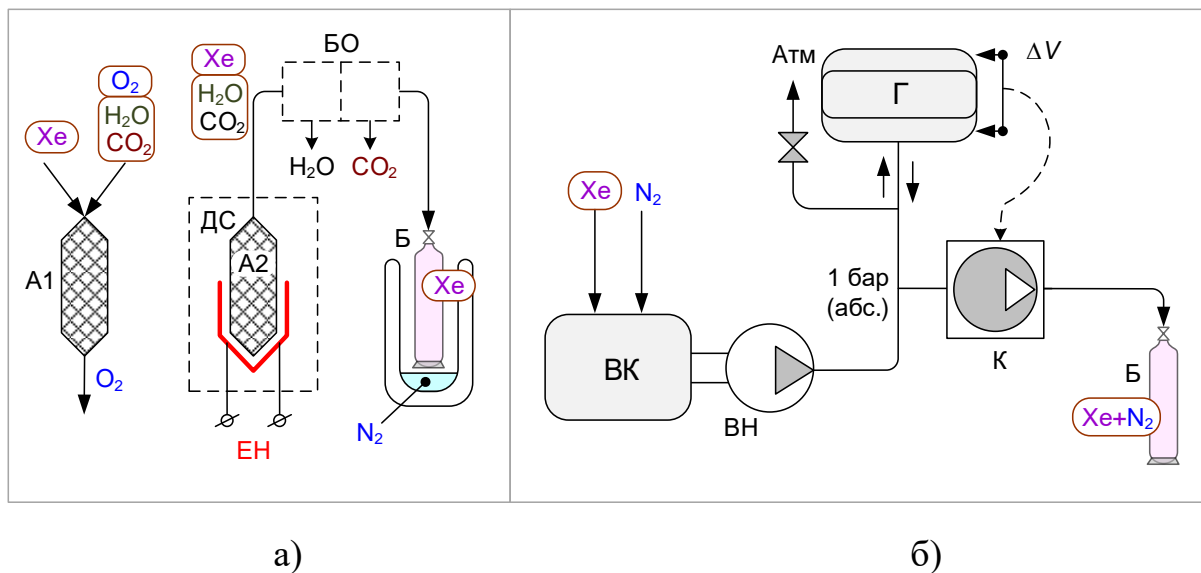


Рис. 1.8. Варіанти утилізації сумішей, що містять важкі інертні гази:

- а) – на основі процесів адсорбції та виморожування (десублімації), [3];
 б) – з використанням компресора [1.53];. А1, А2 – адсорбери; ДС – десорбер;
 ЕН – електронагрівач; Б – балон із продуктом; БО – блок очищення/осушки;
 ВК – вакуумна камера для іонно-променевого травлення напівпровідників;
 ВН – вакуум-насос; Г – газгольдер; К – компресор; ΔV – індикатор рівня
 наповнення газгольдеру

Перевагами такої схеми рециклінгу являється зниження транспортних витратів та витрат на зберігання непродуктивних запасів продукту. Однак при розміщенні ділянки для переробки сумішей споживача рідкісних газів виникають додаткові капітальні витрати. Слід враховувати, що глибоке очищення криптону та ксенону можливе лише криогенними методами та для обслуговування власних сепараторів споживачеві потрібні додаткові кадрові

ресурси. При цьому для допуску до роботи на низькотемпературних установках будуть потрібні професіонали-апаратники високої кваліфікації.

Одним із шляхів вирішення проблеми може стати повна автоматизація процесу переробки суміші та можливість тривалої роботи без обслуговування фахівцями.

Висновки до першого розділу.

1. Основним джерелом інертних газів залишається атмосфера. Отримання газових концентратів відбувається паралельно з виробництвом переважаючих компонентів повітря переважно у великих ПРУ.

2. Комплексна переробка повітря, що супроводжується отриманням з нього гелію, неону, аргону, криптону та ксенону, підвищує економічність повітродільних установок та знижує собівартість N_2 та O_2 .

3. Через малий вміст Kr, Xe, Ne та He в первинній суміші їх вилучення можливе в результаті послідовності процесів, більшість з яких протікає в умовах криогенних температур.

4. На стадії первинного концентрування може губитися від 30 до 50% цільових продуктів.

5. Для отримання та поділу сумішей на основі інертних газів використовують переважно фазову сепарацію в дефлегматорах та ректифікаційних колонах, а також адсорбцію.

6. Поглинання висококиплячих домішок (CO_2 та H_2O) відбувається при кімнатній температурі з відведенням тепла сорбції проточною водою, а низькокиплячих домішок – переважно в адсорберах, що охолоджуються рідким азотом.

7. Для забезпечення сприятливих умов фазової рівноваги фінішні ступені дефлегматорів охолоджуються за рахунок кипіння азоту під вакуумом.

8. Через обмежену кількість великих ПРУ та зростання попиту на інертні гази для отримання концентратів починають використовуватися установки середньої продуктивності. У цьому випадку через відносно малі витрати цільових продуктів рентабельне виробництво сумішей вимагає автоматизації систем первинного збагачення.

9. Повна автоматизація є невід'ємною вимогою апаратів рециклінгу важких інертних газів при їх вилученні з багатокомпонентних сумішей безпосередньо в місцях використання Kr та Xe.

10. Створення надійних та автоматизованих установок у технологіях інертних газів дозволить знизити собівартість їх отримання та сприятиме розширенню сфери використання цих унікальних продуктів.

Список використаних літературних джерел до першого розділу:

1.1 Фастовский В.Г, Ровинский А.Е, Петровский Ю.В. Инертні гази. 2-ге вид. Москва : Атомиздат, 1972. 353 с.

1.2 Дросельний рефрижератор для плазмових досліджен / Батраков А. Б. та ін. // ВАНТ. 2015.№ 6. С. 137-140..

1.3 Graphene engineering by neon ion beams / Vighter I. et al. // Nanotechnology. 2016., No. 12 Vol. 27. 125302. DOI 10.1088/0957-4484/27/12/125302.

1.4 Patrick Philipp, Lukasz Rzeznikand, Tom Wirtz. Numerical investigation of depth profiling capabilities of helium and neon ions in ion microscopy // Beilstein J. Nanotechnol. 2016. №7. P. 1749-1760. DOI: 10.3762/bjnano.7.168.

1.5 William Nuttall, Richard Clarke, Bartek Glowacki. The Future of Helium as a Natural Resource / editor. by Routledge. Abingdon, UK: 1st Edition, 2012. 376 p.

1.6 Фінкельштейн Д.Н. Інертні гази. 2-ге вид. М.: Наука, 1979. 200 с;

1.7 Arkharov A. M. History of its discovery, technology of its liquefaction, areas of its application // Chemical and Petroleum Engineering. 1995.№ 31. P. 50-60. URL: <https://doi.org/10.1007/BF01147374>.

1.8 Carlos J Berganza, John H Zhang. The role of helium gas in medicine // Medical Gas Research volume. 2013.№ 3. P. 18.

1.9 Застосування криптону або ксенону в якості противірусного засібу : пат. WO 2011/081612 A1 Україна : A61K33/00 (2006.01). № PCT/UA2010/000012 ; заявл. 06.04.2010 ; опубл. 07.07.2011. 21 с.

1.10 Jancaitis K. S. Kinetic Modelling of Krypton Fluoride Laser Systems : thesis for a scient. degree DOCTOR OF PHILOSOPHY : uCRL—5 3 465 : graduation 01.11.1983 / BERKELEY: UNIVERSITY OF CALIFORNIA. 227 p.

1.11 Легасов В. А., Соколов В. Б. Ксенон / editor. by И. Л. Кнунянц. Москва: Даффа—Меди, 1990 Vol. 2: Хімічна енциклопедія : в 5 т. 617 p.

1.12 Inhaled Xenon Attenuates Myocardial Damage in Comatose Survivors of Out-of-Hospital Cardiac Arrest: The Xe-Hypotheca Trial / Olli A. et al. // Journal of the American College of Cardiology. 2017., No. 21 Vol. 70. P. 2652-2660. DOI: 10.1016/j.jacc.2017.09.1088.

1.13 Method for anesthesia : patent 5099834 United States : A61M 15/00. Applied on 31.07.1991 ; published on 31.03.1992..

1.14 Danish Parvez, Manish Kumar. Advanced electric propulsion systems wuth xenon as a propellant // International Journal of Advance Engineering and Research Development. 2018., No. 4 Vol. 5. P. 592-598.

1.15 Separation of Neon Isotopes by Stepwise Fractionation at 28 K / Bondarenko V. et al. // Chemical and Petroleum Engineering. 2016.№ 51. P. 749-754.

1.16 Roland Dobbs. Helium Three: international Series of Monographs on Physics. New York: Oxford University Press, 2000. 1057 p.

1.17 Liquid scintillator-based neutron detector development / Laviertes A. et al. // conference material / IEEE Nuclear Science Symposium and Medical Imaging Conference Record (NSS/MIC). Anaheim, CA, USA, 2012. P. 4340.

1.18 Кресин В. З. Надпровідність та надплинність. Москва: Наука, 1978. 192 с.

1.19 Andreev B. , Zel`venskiy Ya. , Katal`nikov S. Razdelenie stabil`nykh izotopov fiziko-khimicheskimi metodami. Moskva: Enerhoatomizdat, 1982. 205 s.

1.20 Фіалков Ю. Застосування ізотопів у хімії та хімічній промисловості. Київ: Техніка, 1975. 240 с.

1.21 Matveev S. , Smorodin A. Assessment of maximum capabilities of air separation plants with additonal production of special-purity products // Chemical and Petroleum Engineering . 2000.№ 36. С. 429-431.

1.22 Головка Г. Криогенне виробництво інертних газів: 2-ге вид., перероб. та дод. Ленінград: Машинобудування, 1972. 247 с.

1.23 Alekseev V. , Poberezkin A. , Los` V. . Oborudovanie dlya proizvodstva arhona. Moskva: Mashinostroenie, 1972. 247 s.

1.24 Густов В., Орлов В., Гарин В. Отримання 98% неонгелієвої суміші на великих установках. «Кріогеніка-82» : Збірник наукових доповідей III Всесоюзної науково-технічної конференції, м. Балашиха. 1983. С. 82–85.

1.25 Бродянский В.М., Меерзон Ф.И. Виробництво кисню: 2-ге вид. М.: Металургія, 1970. 384 с

1.26 Pat. 121094 Rumania, MKI B 01 D 53/14. Procedeu de obtinere a concentratului xenonic / M. Savinov, V. Bondarenko, A. Arkharov et al. - Applied on 08.09.2007 ; published on 28.02.2008.

1.27 Високоєфективна установка “Хром-3” для одержання криптонової суміші / Бондаренко В. та ін. // Технічні газети. 2005. № 2. С. 31-35.

1.28 Акулов Л. Установки для поділу газових сумішей. Л.: Машинобудування, 1983. 215 с.

1.29 Experimental studies of the process of adsorption deposition of xenon during its low-temperature extraction from tail streams of air-fractionating plants. Chemical and Petroleum Engineering / Arkharov A. et al. // Chemical and Petroleum Engineering. 2007. № 43. P. 474-480 URL.: <https://doi.org/10.1007/s10556-007-0084-y>.

1.30 Нові технології вилучення концентратів рідкісних газів / Бондаренко В. та ін. // Технічні газети. 2011. № 1. С. 42-52.

1.31 Спосіб отримання криптону : пат. 1338523 А СРСР : F 25 J 3/04, 3/08. № 3934136 ; заявл. 31.05.1985..

1.32 Спосіб поділу криптону та ксенону : пат. 1369771 А1 СРСР: В 01 D 53/02. № 3987851/23-26 ; заявл. 11.12.1985 ; опубл. 30.01.1988, Бюл. № 4.

1.33 Спосіб одержання ксенонового концентрату : пат. 43466 : В01D 53/00, F25J 3/04. № 2000105874 ; заявл. 20.04.1999 ; опубл. 17.12.2001, Бюл. № 11. 6 с.

1.34 Verfahren zur Gewinnung von Krypton und/oder Xenon durch Tieftemperaturzerlegung von Luft : patent DE10000017A1 Germany : F25J3/04963. No. 495513 ; applied on 28.06.1999 ; published on 10.04.2000.

1.35 Спосіб одержання ксенонового концентрату: пат. 12352 Казахстан, МПК: F25J 3/04, В01D 53/00, С01В 23/00, F25J 3/00. №и 98107061 ; опубл. 16.01.2006 , бюл. №1. 8с.

1.36 . Екльцев Н.В. Основы адсорбционной техники. М.: Химия, 1976. 511 с.

1.37 Спосіб розділення криптоно-ксенонового концентрату і пристрій для його здійснення : пат. 78383 Україна. : МПК (2006) B01D 3/14, F25J 3/02, B01D 53/00. № 2002130600; заявл. 15.07.2007; опубл. 15.03.2007, бюл. № 3. 7с.

1.38 Method for Extracting Xenon : patent WO 99/61853 Germany : F 25 J 3/04. No. 19823526.7 ; applied on 26.05.1998 ; published on 02.12.1999.

1.39 Спосіб поділу криптону та ксенону : пат. 1745313 A2 СРСР : В 01 D 53/02. № 4805815/26 ; заявл. 26.03.1990 ; опубл. 07.07.1992, Бюл. № 25.

1.40 Тчанникова К. Отримання криптоно-ксенонової суміші. *«Процеси та апарати криогенної технології та кондиціювання»* : Межвуз. сб. научн. тр., м. Ленінград. 1985. С. 41–45..

1.41 Промислові установки для отримання Кг та Хе з концентрованих сумішей / Ю.М. Симоненко та ін. *Сучасні проблеми холодильної техніки та технології* : : Зб. тез доп. XII Всеукр. науково-техн. конф., м. Одеса, 27-28 верес. 2023 р. Одеса, 2019. С. 139–140.

1.42 Перспективи одержання рідкісних газів із віддувних потоків виробництва аміаку / Бондаренко В. та ін. // *Холодильна техніка та технологія*. 2007. № 2. С. 5-9.

1.43 Бондаренко В.Л., Симоненко О.Ю., Дьяченко О.В.. Вилучення концентрату гелію з побічних продуктів аміачного виробництва // *Холодильна техніка і технологія*. 2007. № 4. С. 18-26..

1.44 Установка для виділення криптон-ксенонової суміші з віддування аміачного виробництва / Архаров А.М. та ін. // збірник тез конференції: *Кріогеніка* / Прага, 2000. С. 122-125.

1.45 Головки Г.А. Установки для виробництва інертних газів. Ленінград: Машинобудування, 1974. 383 с.

1.46 Malkov M.П. *Spravochnik po fiziko-tekhnicheskim osnovam krioheniki* : izdanie tret`e, pererabotannoe i dopolnenoe. Moskva: Enerhoatomizdat, 1985. 432 s..

1.47 Спосіб комплексного поділу продувних та танкових газів синтезу аміаку : пат. 1774144 А1 СРСР : F 25 J 3/06. № 4801868/06 ; заявл. 13.03.1990 ; опубл. 07.11.1992, Бюл. № 41.

1.48 Спосіб вилучення інертних домішок із циркуляційного газу : пат. 431098 А1 СРСР : С 01 С 1/02. № 1382473.23-26 ; заявл. 02.12.1969 ; опубл. 05.06.1974, Бюл. № 21.

1.49 Циглеев В.Б, Мартыненко В.В. Виробництво діоксиду вуглецю з продуктів конверсії природного газу, що використовуються для отримання азотоводородної суміші // Технічні газу. 2005. № 4. С. 29-35.

1.50 Arkharov A., Bondarenko V., Savinov M. dynamics and Prospects of Rare Gases Market. *Cryogenics 2006* : Proc. 9 Int. Conf, Praha. 2006. P. 243–246.

1.51 Технічне забезпечення ксенонових медичних технологій / Дабахов С.І. та ін. // Технічні газу. 2010. № 6. С. 44-49.

1.52 Очищення ксенону від низькотемпературних домішок методом ректифікації / Бондаренко В.Л. та ін. // Технічні газу. 2017. № 6. С. 22-38.

1.53 Бондаренко В., Симоненко Ю., Меркулов М. Рециклінг рідкісних газів у наукомістких виробництвах. Матеріали 77-ї конференції науково-методичного складу ОНАПТ, м. Одеса. 2017. С. 286-287.

1.54 Design and performance characteristics of a krypton chloride ($\lambda = 222$ nm) excimer laser / Venerji N.S. et al. // *Pramana* . 2014.№ 82. P. 165-171. URL: <https://doi.org/10.1007/s12043-013-0657-6>.

1.55 RAWLIN V., PATTERSON M., GRUBER R. Xenon ion propulsion for orbit transfer. *21st International Electric Propulsion Conference*, Orlando,FL, 18 July 1990. Orlando,FL, 1990. P. 30.URL: <https://doi.org/10.2514/6.1990-2527>.

1.56 Лавренченко Г.К. Скарби атмосфери: як і кому їх «добувати» і як ефективно використати? // Технічні газу. 2003.№ 2. С. 2-8.

1.57 Дьяченко Т.В. Автоматизація дослідно-промислового апарату первинного збагачення технологічних сумішей, що містять неон // Радіоелектронні і комп'ютерні системи. 2015.№ 1. С. 14-20.

РОЗДІЛ 2

ЗАВДАННЯ УПРАВЛІННЯ В УСТАНОВКАХ ДЛЯ ОТРИМАННЯ НЕОНУ ТА ГЕЛІЮ

2.1. Оптимізація процесів попереднього збагачення неонгелієвого концентрату при $T = 64...78\text{ K}$

Загальносвітова тенденція скорочення енерговитрат та збільшення споживання чистого неону та гелію призвела до необхідності підвищити продуктивність та енергетичне удосконалення існуючого комплексу систем попереднього очищення неонгелієвої суміші. Головним способом вирішення даної проблеми є використання систем автоматичного керування циклами по отриманню чистих неону та гелію, що дозволить підвищити їхню продуктивність або підвищення ступеня очищення.

Теоретичне дослідження процесів, що протікають при очищенні та сепарації неонгелієвої суміші, дозволяє визначити можливі шляхи впровадження автоматизації у існуючі комплекси з виробництва чистих неону та гелію.

Даний розділ присвячений вивченню деяких способів, які можуть бути використані під час впровадження автоматизації у технологічні процеси. У розділі розглядаються вдосконалення процесів очищення та поділу Ne-Ne суміші, системи первинного концентрування, системи збагачення віддувних потоків, методики та алгоритми управління системами отримання неону та гелію з ПРУ.

2.1.1. Узгодження витратних характеристик при живленні дефлегматора від кількох повітророздільних установок (регулятор тиску «до себе»). В якості сировинних джерел Ne-Ne суміші все частіше

використовуються ПРУ, які часто не обладнані концентраторами неону та гелію. При цьому ПРУ можуть бути від різних виробників. Так на одному підприємстві можуть працювати кілька сучасних установок разом зі старими установками, яким понад 30 років. Ці установки можуть відрізнятися габаритами, призначенням, енергоспоживанням, чистотою та кількістю продукту, що видається, робочим тиском у колоні високого тиску. [2.1].

Аналіз потенційних джерел неонгелієвої сировини показав, що в країнах СНД експлуатується значна кількість установок (АКт-30; КАр-15, БР-2), не обладнаних первинними концентраторами. В них неонгелієва суміш видається зі складом не 50...60%, а в десятки разів бідніше (на рівні кількох відсотків). (Таблиця 2.3)

При цьому відбір неонгелієвої суміші проводиться двома способами:

- 1) Скачування суміші з високим вмістом азоту в балони;
- 2) Попереднє очищення суміші від азоту, з подальшим скачуванням у балони.

Таблиця 2.1

Продуктивність великих ПРУ за легкими інертними газами (з розрахунку на 100%-й продукт) [2.2]

Тип установки, виробник	«Кріогенмаш»			Linde	Air Liquide
	КТ-70	КТК- 35	КАр- 30		
Витрата перероблююмого повітря, тис. нм ³ /год	350	180	180	320	310
Теоретично можливий вихід неон-гелієвої суміші, нм ³ /год	8,1	4,2	4,2	7,4	7,3
Отримувана Не-Не суміш, нм ³ /год	3,8	1,5	1,6	3,4	3,0

Перший варіант можна реалізувати установкою ресиверів для збору суміші на виході з блоків ПРУ, з подальшим скачуванням у балони. Такий варіант не ефективний, так як азот буде займати близько 90% об'єму в суміші та знадобиться установка ресиверів великого об'єму. Крім цього, черговість завантаження суміші з кожного ресивера компресором в балони призводить до постійних пускових навантажень, та й різниця тисків в ресиверах кожного блоку може призвести до швидкої поломки вузлів компресора.

Другий варіант, з використанням попереднього конденсаційного очищення суміші, набагато кращий, оскільки вміст азоту в суміші після неї не перевищує 60%.

У цьому випадку відомо два схемні рішення:

- 1) Установка дефлегматора на кожен блок.
- 2) Установка єдиного дефлегматора для всіх блоків.

У разі використання схеми з підключенням до кожного блоку окремого дефлегматора основними перевагами є:

- робота кожного дефлегматора при тиску рівному (або менше) робочому в блоці ПРУ;
- можливість встановки дефлегматора у безпосередній близькості до ПРУ, що вирішує багато питань забезпечення працездатності дефлегматора;
- індивідуальний підбір схемного рішення компанування дефлегматора.

До недоліків даного схемного рішення можна віднести:

- ресурсозатратність (металоємність);
- неефективність дефлегматора у разі малої витрати Ne-Ne суміші з блоку;
- ускладнення, що виникають при неможливості подачі рідкого азоту з блоку, на який зав'язаний дефлегматор;

- складнощі, що виникають при управлінні декількома дефлегматорами, особливо якщо вони знаходяться на значних відстанях один від одного;
- необхідність у великій кількості обслуговуючого персоналу, якщо дефлегматори знаходяться на значних відстанях один від одного.

Схемне рішення із установкою єдиного дефлегматора для кількох блоків, показано на рис.2.1, становить більший інтерес, оскільки частіше використовується. Такий варіант був коротко описаний авторами у статті [2.3].

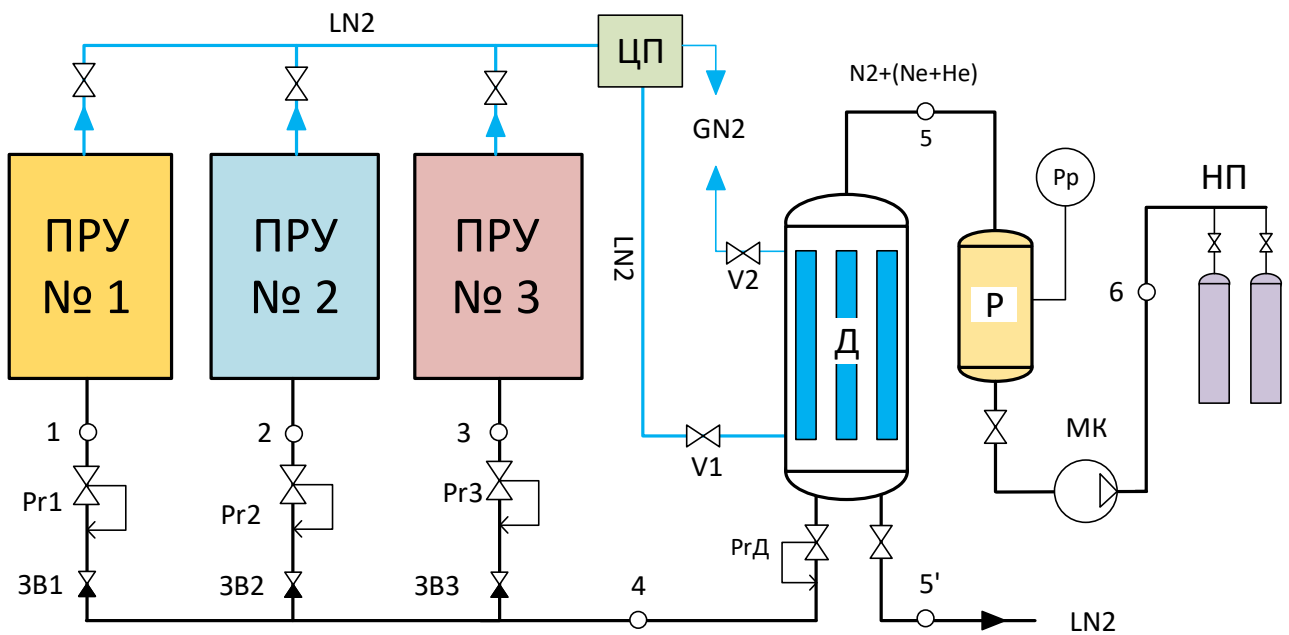


Рис. 2.1 – Схема підключення дефлегматора до комплексу ПРУ (кількість блоків може бути більшою): ПРУ №1, ПРУ №2, ПРУ №3 – повітродільні установки (блоки ПРУ); Pr1, Pr2, Pr3 – регулятори тиску; PrД – регулятор тиску «до себе»; ЦП – централізований паровідділювач азотної магістралі; Д – дефлегматор; Р – ресивер; МК – мембранний компресор; ЗВ1, ЗВ2, ЗВ3 – зворотній клапан; НП – наповнювальна рампа; V1, V2 – малі клапани входу та виходу азоту; Pr – манометр

Оскільки робочі тиски суміші з блоків ПРУ (т.1, т.2 і т.3) можуть відрізнитися, виникає необхідність у вирівнюванні тиску Ne-Ne суміші, що виходить із блоків у загальний колектор (т. 4). Це необхідно для запобігання перетіканню суміші з блоку з більш високим тиском в блок з нижчим тиском (нехай на схемі має позначення ПРУ №3, кількість блоків може бути більше), що може призвести до втрати теплового зв'язку між нижньою та верхньою колоною блоку ПРУ. Щоб уникнути подібних випадків, необхідно встановити на виході з блоку №3 зворотний клапан (ЗВЗ). Другим варіантом захисту є встановлення регуляторів тиску «після себе» на виході з кожного блоку (Pr1, Pr2, Pr3).

Тиск у дефлегматорі виставляється рівним (або меншим) блоку ПРУ з найменшим тиском. Регулювання робочого тиску в дефлегматорі проводиться регулятором тиску «до себе» (PrД).

Другою проблемою з якою стикаються при використанні єдиного дефлегматора для кількох блоків ПРУ – підживлення дефлегматора рідким азотом, що надходить із одного з блоків. Щоб уникнути втрат, пов'язаних з випаровуванням рідкого азоту в трубопроводі, рекомендується встановлювати дефлегматор якомога ближче до блоку ПРУ, з якого подаватиметься рідкий азот в дефлегматор через малий клапан V1. Рішенням зниження інтенсивності випаровування азоту в трубопроводі може бути застосування вакуумного трубопроводу, проте це досить дорога технологія й потребує регулярного обслуговування

У разі виведення з роботи живильного блоку підживлення дефлегматора може здійснюватися з іншого блоку. Для відокремлення парів азоту від рідини на лінії встановлюється центральний паровідільник (ЦП).

Після дефлегматора встановлений ресивер (Р), в якому накопичується суміш для наступного скачування в балони. Завантаження збагаченої суміші в балони проводиться мембранним компресором МК при досягненні певного

тиску P_r в ресивері. Завантаження можливе як у ручному, так і в автоматичному режимі.

2.1.2. Будова та принцип роботи ступеневих апаратів конденсаційного очищення. Як зазначалося в розділі 1.2.1, первинне збагачення неонгелієвої суміші, після ПРУ здійснюється методом низькотемпературної сепарації.

Оскільки процес дефлегмації відбувається в окремому апараті від колони ПРУ [2.4, 2.5], параметри роботи дефлегматора задаються незалежно від колони. Це дозволяє задавати кращі умови роботи дефлегматора, для додаткового вилучення азоту з суміші. Наприклад, за допомогою зниження температури. На рисунку 2.2 точками 3 та 4 показані стани суміші при її охолодженні киплячим азотом при тиску $P = 0,5$ МПа, а для досягнення температури в точці 4 потрібно застосувати вакуумування азоту нижче 0,03 МПа (таблиця 2.2). Або для конденсації азоту можна підвищити тиск роботи в дефлегматорі (точки 2К-4К при тиску 1 МПа). Залежність температури киплячого азоту від тиску показано у таблиці 2.2 [2.6, 2.37] та рисунку 2.2 [2.37, 2.41].

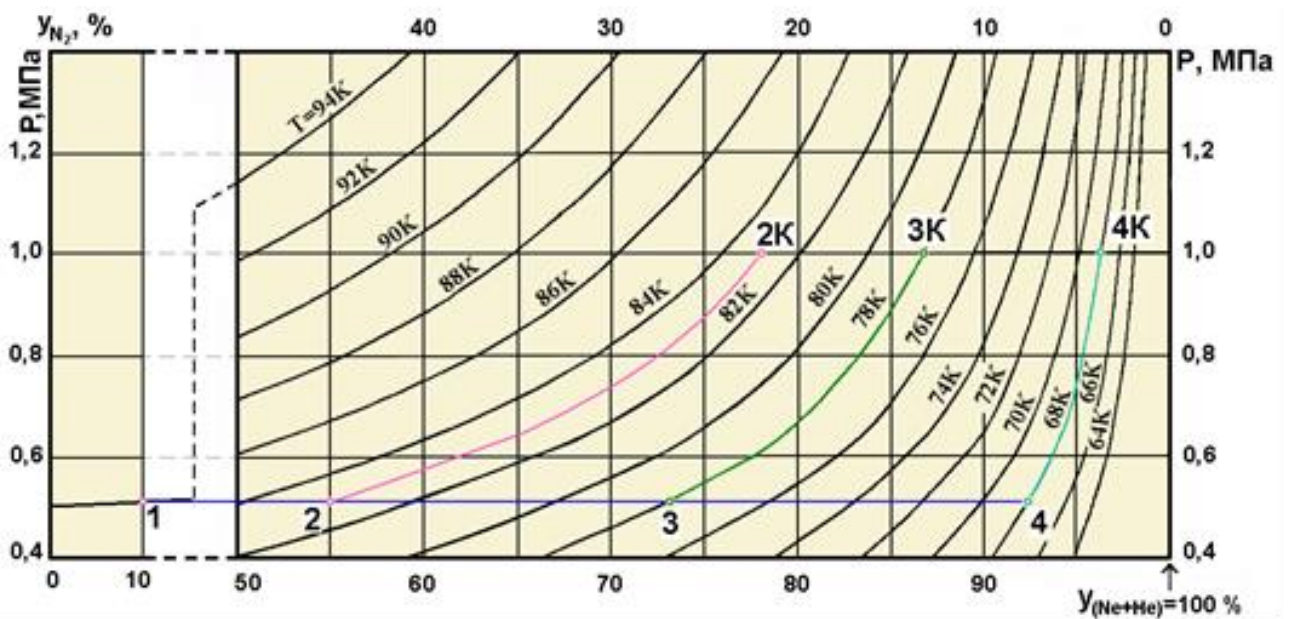


Рис. 2.2 – Ізотерми фазової рівноваги суміші $N_2-(Ne+He)$

Справжня температура фазової рівноваги на кілька градусів вище, ніж значення T_{N_2} , зазначені у таблиці 2.2. Для зменшення різниці температур між киплячим азотом та сумішшю, що збагачується, слід збільшити поверхню теплообміну або зменшити теплове навантаження на вихідний ступінь. Останній прийом досягається за рахунок розподілу апарату на декілька секцій, залежно від умов експлуатації обладнання. [2.7, 2.8, 2.16]

Таблиця 2.2

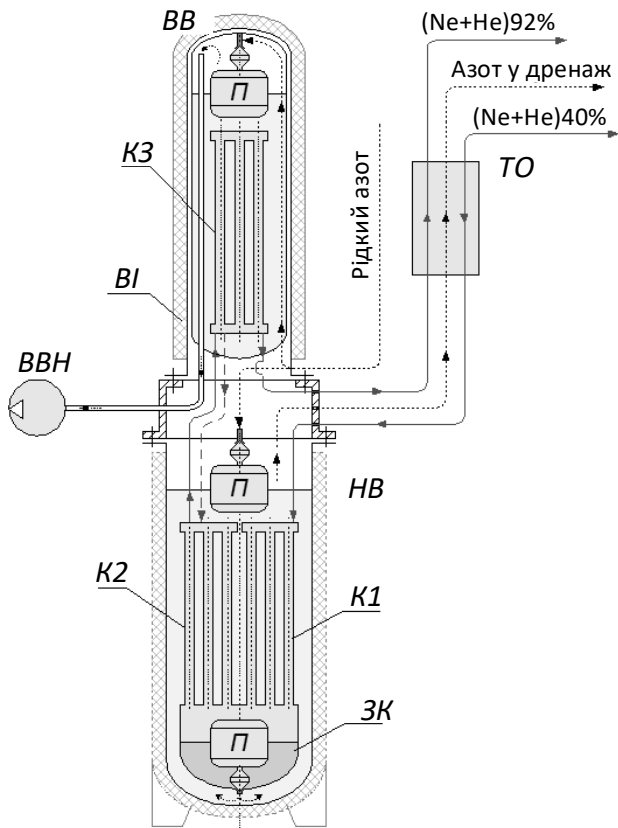
Температура насичення азоту в залежності від тиску

		Вакуумування парів азоту							
Тиск	P_{N_2} , МПа	0,137	0,1	0,067	0,051	0,039	0,029	0,021	0,015
Температура	T_{N_2} , К	80	77,4	74	72	70	68	66	64

Серед специфічних особливостей, які враховуються при виборі системи збагачення, являються: вартість рідкого азоту, кількість блоків живлення, величина наявного майданчика та її віддаленість від ПРУ, склад сировини та інше. У більшості випадків основною складовою експлуатаційних витрат дефлегматора є витрати на азотне охолодження. Тому при виборі схемного рішення ступеневого дефлегматора в першу чергу враховується вартість рідкого азоту. Так, наприклад, при вартості рідкого азоту >160 \$/т стають виправданими використання проміжних ступенів та високовакуумної теплоізоляції. [2.9]

На рисунку 2.3 показана модифікація дефлегматора, в якому споживання рідкого азоту менше ніж 3 кг на 1 м³ чистої Ne-Ne суміші [2.10]. Особливістю моделі є використання модифікованих вузлів серійного кріостата КГ-15/150 в якості азотних ванн. У нижній ванні (НВ) працюють протиточні один від одного ступені К1 та К2 при температурі $T = 78$ К. Вони сконструйовані у вигляді єдиного блоку, співвісного збірника конденсату СК. У верхній ванні (ВВ) розташовані теплообмінник ТО та ванна ВВ з конденсатором К3, в якому

кипить азот при температурі $T = 66...68$ К. Обидві ванни ізольовані від теплоприпливів ефективною високовакуумною ізоляцією ВІ.



а)

б)

Рис. 2.3 – Схема (а), зовнішній вигляд та пристрій (б) триступеневого дефлегматора із вакуумною ізоляцією: ТО – теплообмінник; НВ – нижня азотна ванна (з кипінням N_2 при атмосферному тиску); ВВ – верхня (вакуумна) ванна; ВІ – високовакуумна ізоляція; К1, К2 и К3 – перший, другий і третій ступені конденсації; ЗК – збірник конденсату; П – поплавкові регулятори рівня рідкого азоту; ВВН – водокільцевий вакуум-насос.

Недоліком дефлегматора являються обмежені розміри ванни ВР та ВН. Тому такий апарат здатний переробляти потоки суміші з витратою не більше 6 м³/год, а відстань до джерела рідкого азоту має бути мінімальною. Другий

недолік – низька ремонтпридатність поплавкових регуляторів рівня П верхньої ванни ВР та збірника конденсату СК, оскільки вони приховані у герметичних відсіках.

Зазначені недоліки частково усунуті у дефлегматорі, показаному на рисунку 2.4. Ступені конденсації $K1 \rightarrow K2 \rightarrow K3$ мають не тільки певну технологічну послідовність, а й конструкційне компонування.

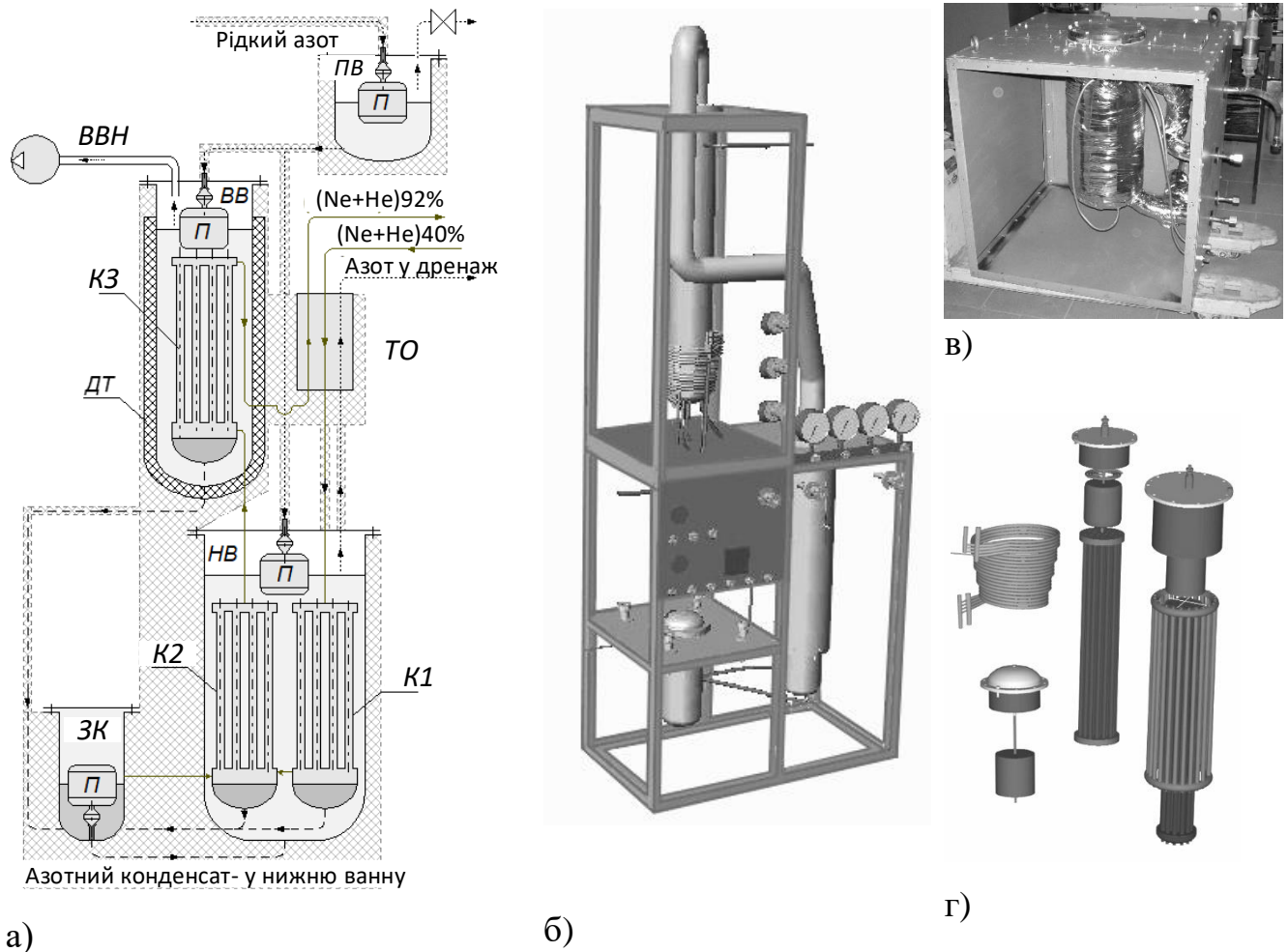


Рис. 2.4 – Схема (а), розташування в просторі азотних ванн та збірника конденсату (б), паровіддільник (в) та основні вузли (г) триступеневого дефлегматора з перлітною ізоляцією; Позначення відповідають рис.2.2:

ПВ – паровіддільник; ДТ – додаткова теплоізоляція верхньої ванни.

Апарат сформований у вигляді чотирьох зміщених блоків (ЗК-НВ-ВВ-

ПВ). Таке рішення дозволяє, після відігріву установки, отримати доступ до будь-якого з чотирьох поплавкових регуляторів рівня П. Четвертим, найвищим блоком у складі цієї компановки є автоматичний паровіддільник ПЗ. Таке розташування дозволило підвищити стабільність роботи поплавкових регуляторів П при видаленні апарату від джерела рідкого азоту.

Дефлегматор, показаний на рисунку 2.5, має перлітну ізоляцію. Для запобігання конденсації повітря (азоту) з перлітного простору на стінках вакуумної ванни ВВ встановлено додатковий захисний шар теплоізоляції ДТ. Конденсація повітря є паразитним навантаженням з боку зовнішньої поверхні ванни, що призведе до перевитрати холодоагенту та зростання навантаження на вакуумний насос ВВН. У свою чергу зниження вакууму та підвищення температури у ванні ВВ негативно позначиться на степені збагачення суміші.

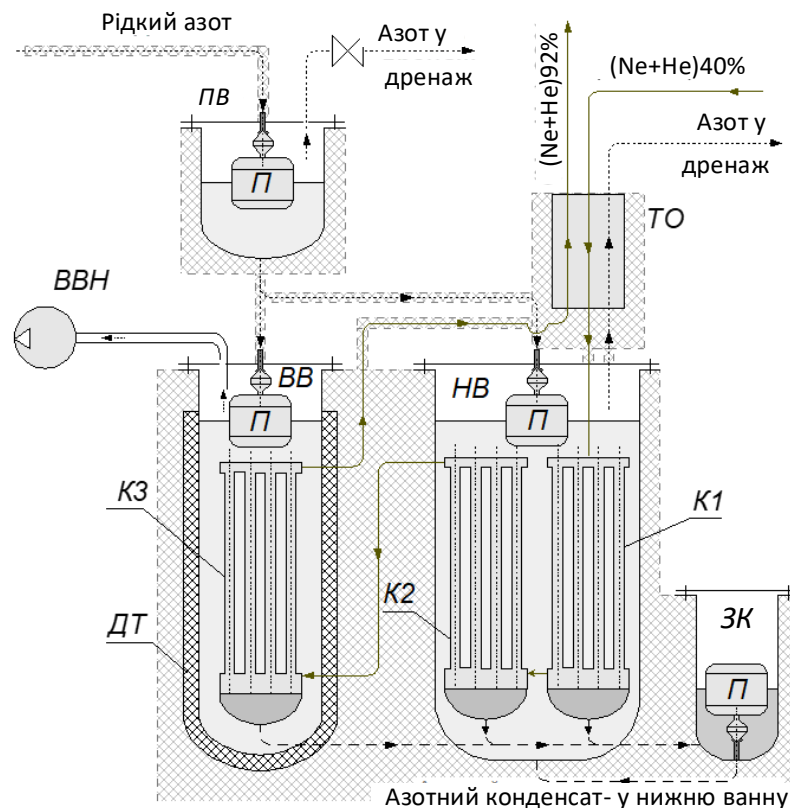


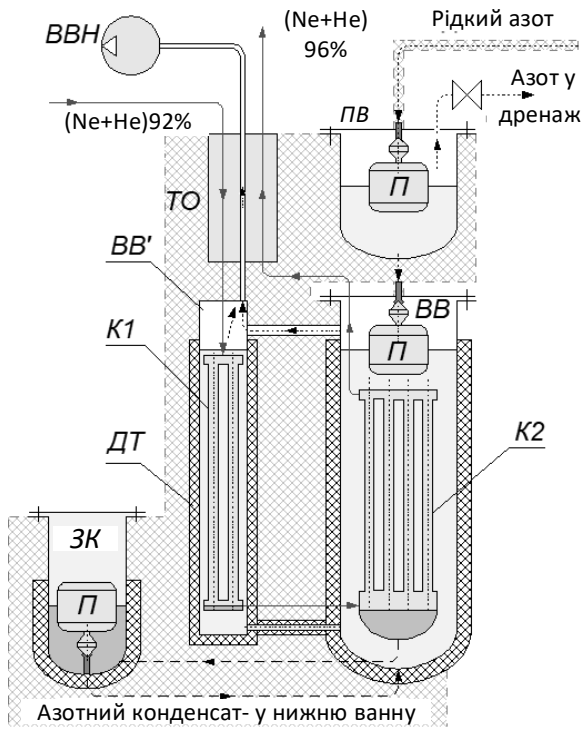
Рис.2.5. – Треступеневий дефлегматор із горизонтальним компонуванням азотних ванн. Позначення відповідають рис.2.4.

Поява у складі дефлегматора окремого паровіддільника ПВ на азотній лінії призвела до збільшення вертикального габариту, що дещо ускладнює доступ до арматури та фланцевих вузлів знімних поплавкових регуляторів рівня. Тому було використано горизонтальне компонування основних вузлів у пристрої, показаному рисунку 2.5 [2.11]. Для зниження вертикального розміру пропонується розмістити паровіддільник на одному рівні з фланцевими вузлами азотних ванн НВ та ВВ.

Крім автономних установок для збагачення сировини, дефлегматори працюють у складі адсорбційних блоків остаточного очищення Ne-Ne суміші [2.12]. В них додаткові ступені конденсаційного збагачення необхідні для додаткового зниження частки азоту з 8% до 4%, при підтримки в них підвищеного робочого тиск понад 1 МПа. Це дозволяє підвищити час робочого періоду адсорберів [2.13]. При живленні дефлегматорів збагаченим продуктом, необхідність роботи ступенів за температури $T = 78 \text{ K}$ відпадає. Навіть при $P = 1 \text{ МПа}$ в них не досягаються умови для ефективної конденсації азоту з потоку суміші.

Тому у схемі на рис. 2.6 передбачені лише вакуумні ступені. Головна (протиточна) К2 розташована у вакуумній азотній ванні ВВ з температурою $T = 66...68 \text{ K}$.

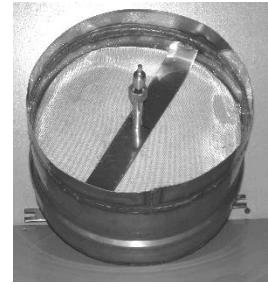
На вході в К2 включено допоміжний прямоточний ступінь К1, що працює за тих самих умов. Для забезпечення підтримання в апаратах однакових рівнів киплячого азоту, ступінь К1 розташований у ванні ВВ', пов'язаної з основною ванною ВВ по рідині та по парі. Усі стінки азотних ванн та трубопроводи забезпечені додатковим шаром ізоляції ДТ. Як і в попередньому прикладі, зовнішня стінка верхньої ванни ВВ являється осередком конденсації повітря (азоту) з перлітного простору кожуха.



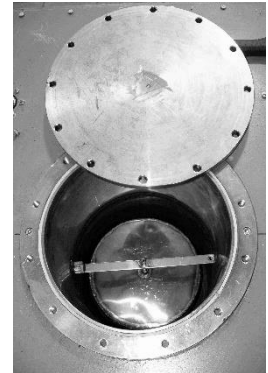
а)



б)



в)



г)

Рис.2.6 – Схема (а) й будова (б) двоступеневого дефлегматора з двома вакуумними ступенями ВВ та ВВ': г – вузол поплавкового регулятора рівня

У табл. 2.3. вказано характеристики моделей дефлегматора, схема якого дана на рис. 2.4. [2.14, 2.15]

Таблиця 2.3

Технічна характеристика дефлегматора (рис. 2.4)

Початкова суміш		Продукт		Азот рідкий	
Об'ємна витрата, м ³ /год		5...20	2...8	Витрата, кг/год	10...30
Склад, % (об.)	азот	50...60	6...8	Тиск, МПа	0,15...0,4
	водень	1,5...2,5	3...5	Маса установки: 800кг Габарити - 1,4x0,85x3,4 м	
	Ne+He	інше			

2.1.3. Розробка та створення системи стабілізації рівнів криогенних рідин у порожнинах дефлегматора. У розділі 2.1.1 відмічалось, що задану кількість рідкого азоту в ступенях дефлегматора підтримують за допомогою клапанів. Найбільш проблематичним являється підтримка рівня у збірнику конденсату (N_2 , що виділяється з потоку концентрату). У цьому випадку регулюючий клапан працює під тиском суміші, що дорівнює тиску нижньої колони ПРУ.

Схематично пристрій дефлегматора показано на рисунку 2.7. Апарат складається з кількох складальних вузлів: рекуперативного теплообмінника; паровіддільника на лінії холодоагенту (N_2); конденсатора, розміщеного ванні з киплячим азотом АВ; збірника конденсату СК [2.10]. Пристрій працює наступним чином. Рідкий азот відбирається в нижній колоні ПРУ та подається в якості холодоагенту з тиском 0,2 ... 0,4 МПа. У разі протяжної магістралі частина притоків N_2 може частково перейти в пару. Гідродари при потраплянні парорідинної суміші можуть порушити роботу поплавкових клапанів. Тому газова фаза холодоагенту відбирається з паровідділювача ПВ та в установку не потрапляє. Рівень рідини підтримується клапаном ПК1. Для зменшення тиску рідкого азоту перед клапаном ПК2 ванни АВ, у паровідділювачі підтримують тиск $P_{ПВ} = 0,2$ МПа за допомогою регулятора РД. При надмірній кількості рідкого холодоагенту поплавки спливає та клапан обмежує надходження рідкого N_2 . З нижньої частини паровідділювача рідкий азот надходить до охолоджуючої ванни АВ. Рівень рідини в АВ задається поплавковим клапаном ПК2.

Бідна N_2 -Ne-He-суміш відбирається під кришкою конденсатора-випарника ПРУ. Її тиск відповідає рівню у нижній колоні (0,55...0,60 МПа). Потік, охолоджений в теплообміннику ТО й паровідділювачі, надходить у трубки конденсатора К, що омивається киплячим холодоагентом. По мірі охолодження в суміші починається конденсація азоту, який рухається в протитоці та

збирається в нижній частині конденсатора К. Збагачений цільовий продукт (Ne+He) відводиться з верхньої точки К в компресор, що наповнює балони.

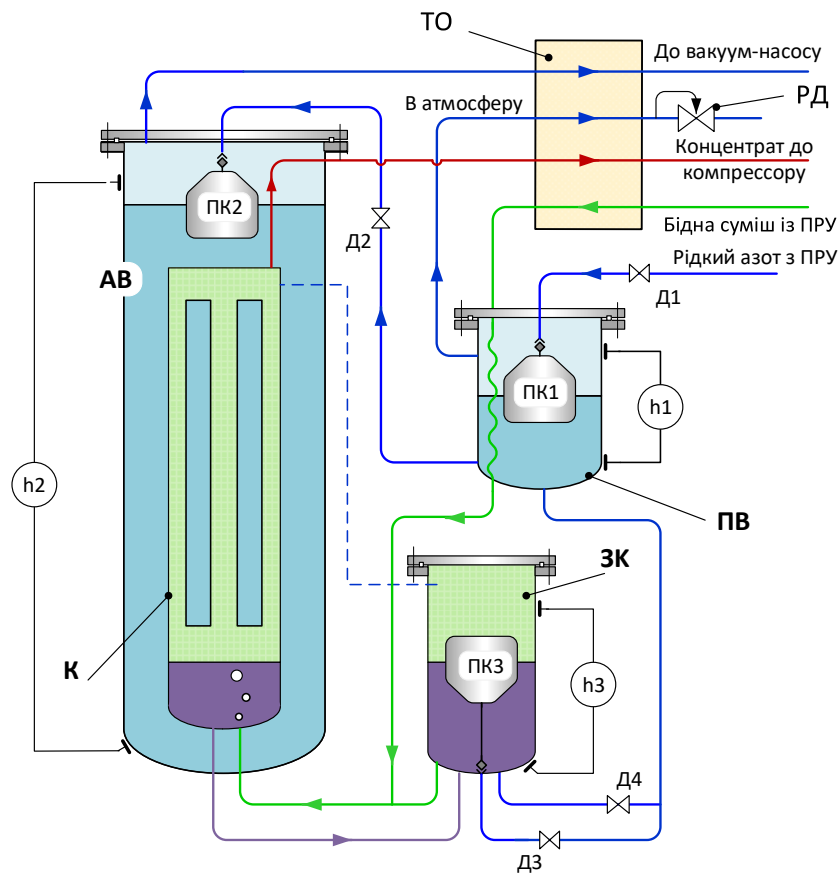


Рис. 2.7 – Спрощена схема дефлегматора для фазового збагачення бідної неону-гелієвої суміші: ПВ – аровідділювач; К – конденсатор; АВ – азотна ванна; ЗК – збірник конденсату (N_2); ТО – теплообмінник; Д1, Д2 – вентиля; РД – регулятор тиску; h1 ... h3 – датчики рівня рідкого азоту; ПК1 ... ПК3 – поплавкові клапани.

Збірник ЗК пов'язаний з апаратом К рідинної та парової ліній. За рахунок цього в апаратах К та ЗК рівні рідини однакові. У міру накопичення конденсату поплавков ПК3 спливає та надлишковий рідкий азот із збірника через відкритий Д3 скидається в паровідділювач, поповнюючи обсяг холодоагенту. У теплій зоні апаратів ПЗ, АВ та СК передбачені фланцеві роз'єми. За рахунок цього після

відігріву установки забезпечується доступ до поплавкових регуляторів для їх профілактики або заміни.

Таблиця 2.3

Наслідки порушення роботи поплавкових регуляторів рівня криогенних рідин (до рисунку 2.7)

Об'єкт	Розн.	Втрата плавучості поплавка	Заклинювання клапана
Регулятор рівня у паровідділювачі ПВ	ПК1	Відкритий клапан. Переповнення ПВ. Перехід у ручний режим подачі N ₂ (вентилем Д1)	Клапан закритий. Рідкий азот не надходить. Дефлегматор непрацездатний.
Регулятор рівня в азотній ванні АВ	ПК2	Відкритий клапан. Переповнення АВ. Перехід у ручний режим подачі N ₂ (вентилем Д2)	Клапан закритий. Рідкий азот не надходить. Дефлегматор непрацездатний.
Регулятор рівня у збірнику конденсату ЗК	ПК3	Клапан закритий. Переповнення ЗК. Перехід у ручний режим підтримання рівня конденсату (Д3)	Відкритий клапан. Конденсат повністю скинутий у ПВ. Втрата товару. Перехід у ручний режим підтримки рівня (Д4)

Поплавкові клапани – єдині рухомі вузли дефлегматора. Порушення їх працездатності загрожує втратами холодоагенту, продукційної суміші та позаштатними ситуаціями (табл. 2.3). У разі роботи поплавків в умовах невеликого надлишкового тиску або вакууму (ПК2, рис. 2.7) в якості матеріалу

поплавка допустимо використовувати жорсткі пінополіуретани марки ПУ-101 із густиною $100...250 \text{ кг/м}^3$ (рис. 2.8). Недоліком пінопластових матеріалів являється проникнення рідини в пори при підвищеному тиску і, як наслідок, можлива втрата плавучості. Також можливе пошкодження пінопласту при відігріванні апаратів гарячими парами азоту, він зруйнується та втратить форму, і, відповідно, втратить свою плавучість.

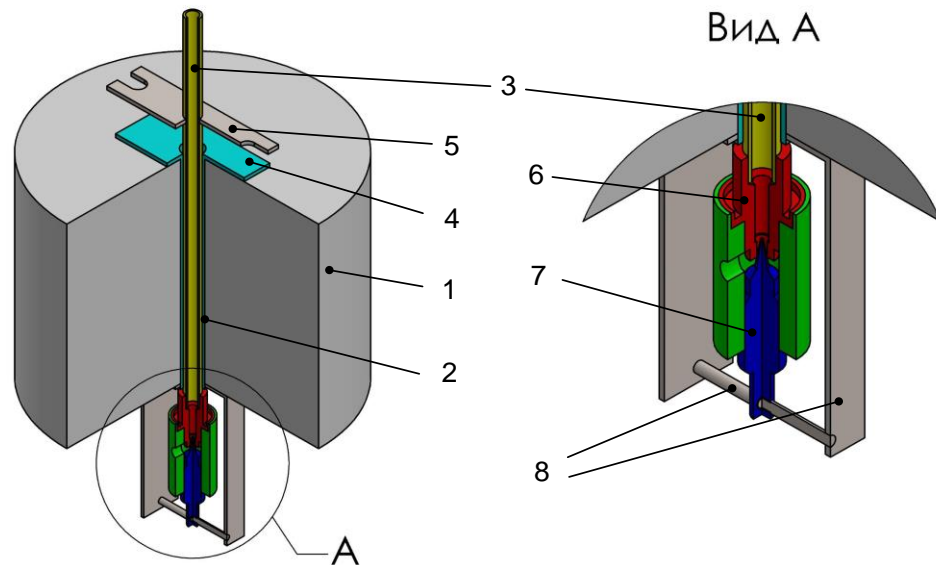


Рис. 2.8 – Регулятор рівня з пінопластовим поплавком:

1 – корпус поплавка (пінополіуретан); 2 – спрямовуюча втулка поплавка;
3 – лінія подачі рідини; 4 – центруюча пластина; 5 – обмежувач ходу; 6 – сідло клапану; 7 – запірний елемент (голка); 8 – сережки приводу клапанного вузла.

Архімедова сила поплавка може забезпечуватись за рахунок заповнення порожнини газом. У якості наповнювача в умовах температур $66...78\text{K}$, характерних для дефлегматорів, придатні речовини з низькою критичною температурою (неон, гелій або їх суміш). Корпус поплавка, показаного на рис.2.9,а має відкрите нижнє днище. Через канали в днищі неконденсований газ вільно перетікає в рідину, що оточує поплавок. Для забезпечення стабільної

плавучості за умов коливання тисків наддув поплавка повинен вестись постійно. Недоліком такого рішення являється витрата цільового продукту (Ne, He) у разі регулювання рівня паровідділювача (рис.2.7). Надлишковий газ, що залишає порожнину поплавка, буде втрачено у складі парів азоту, які скидаються з апарату (рис. 2.7) в атмосферу.

Недоліки регулятора, що має розвантажений поплавок з відкритим дном, виключені в клапані поплавка з герметичним корпусом (рис. 2.9-б). У ньому плавуча порожнина не потребує постійного наддуву газом, а конструкція близька до пристрою клапана з пінополіуретановим поплавком (рис. 2.8). При виборі товщини стінки δ герметичного поплавка слід враховувати два фактори – плавучість та стійкість до руйнування. Герметичний поплавок знаходиться під зовнішнім надлишковим тиском. Спочатку в процесі збирання плавучий обсяг заповнений атмосферним повітрям, абсолютний тиск якого при азотних температурах падає практично до нульового рівня.

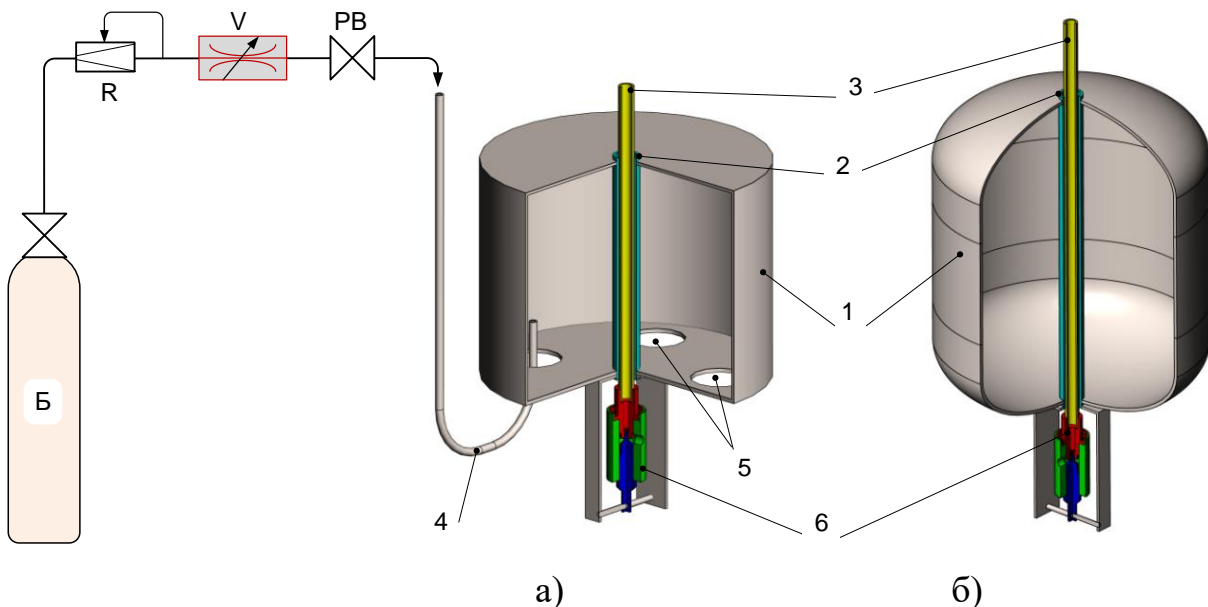


Рис. 2.9 – Регулятори рівня з порожніми поплавками. а) – типу «перевернута склянка» з наддувом сумішшю (Ne-He-N₂), що збагачується; б) – з герметичним корпусом: Б – балон із гелієм; R – редуктор; V – витратомір; PB – регулюючий вентиль. 1 – корпус поплавка;

2 – напруюча втулка поплавка; 3 – лінія подачі рідини; 4 – лінія наддувочного газу; 5 – отвори для випуску газу; 6 – клапан.

При розрахунках міцності прийняті два рівні зовнішнього тиску в збірнику конденсату $P_{CK1} = 0,6$ МПа та $P_{CK2} = 1,2$ МПа. Перше значення відповідає роботі дефлегматора, підключеного до нижньої колони ПРУ. Другий рівень характерний для апаратів, що використовуються в якості додаткових каскадів збагачення на централізованих підприємствах [2.9, 2.13].

В якості прикладу розглянуті поплавки діаметром $d_{Ц} = 1,0...2,5$ дм й співвідношенням діаметра та висоти $d_{Ц} : H_{П} = 1:1$, (рис. 2.10). Такі розміри характерні для керування клапанами у збірниках конденсату діаметром до 300 мм. При повному зануренні відповідно до Закону Архімеда максимальна сила, що виштовхує, в середовищі рідкого азоту обчислюється формулою

$$F_{Пmax} = V_{Пmax} \cdot \rho_{N_2} \cdot g, \quad (2.1)$$

де $V_{Пmax}$ – повний об'єм поплавка (об'єм витісненої ним рідини при $L = H_{П}$); $\rho_{N_2} = 0,73$ кг/дм³ – густина рідкого азоту у збірнику; $g = 9,81$ м/с² – прискорення вільного падіння.

У свою чергу, об'єм дорівнює

$$V_{П} = 2 \cdot v_{Д} + h_{Ц} \cdot \frac{\pi \cdot d_{Ц}^2}{4} \quad (2.2)$$

де $v_{Д}$ – об'єм одного сферичного днища; $h_{Ц}$ та $d_{Ц}$ – об'єм та висота циліндричної частини днища (рис. 2.10).

Для стійкого управління клапаном на компенсацію ваги металу ($m_{П} \cdot g = F_{П}$) допустимо «витрачати» лише частину максимальної сили, що виштовхує $F_{Пmax}$. Частина плавучості $\Delta f_{П} = (F_{Пmax} - F_{П})$ потрібна для забезпечення функціонального призначення поплавка – подолання сил тиску на клапан $d_{К}$ з боку рідкого конденсату в збірнику. Тоді виштовхувальна сила поплавка, частково зануреного в рідкий азот на глибину L , дорівнює

$$F_{\Pi} = \left(v_{\text{Д}} + L \cdot \frac{\pi \cdot d_{\text{Ц}}^2}{4} \right) \cdot \rho_{\text{N2}} \cdot g < F_{\Pi \text{max}} \quad (2.3)$$

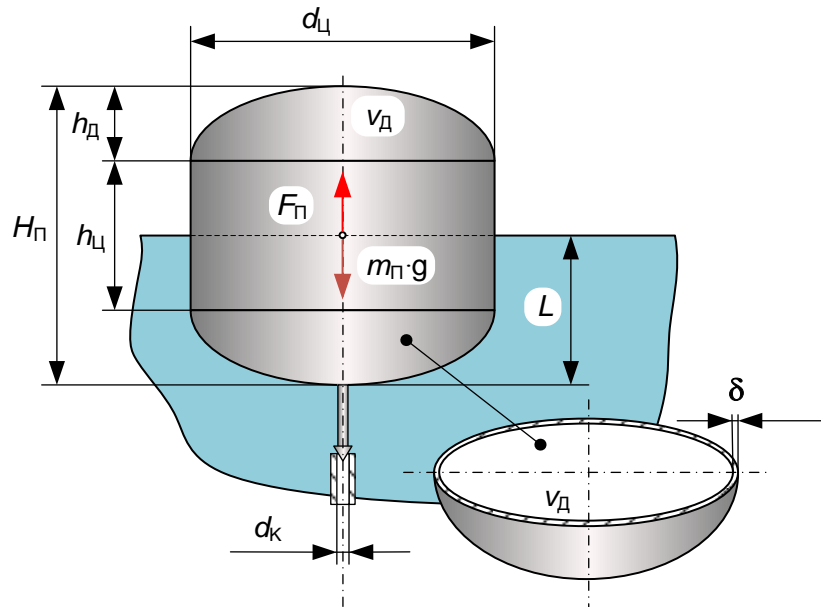


Рис. 2.10 – До розрахунку запасу плавучості поплавка з герметичним корпусом: L – глибина занурення; $m_{\text{П}}$ – маса корпусу поплавка; δ – товщина стінки.

Запас плавучості, що визначається об'ємом поплавка, що залишається над рідиною (при відсутності зовнішніх сил) повинен бути достатнім для подолання зусилля $F_{\text{К}}$, необхідного для відриву клапану від сідла діаметром $d_{\text{к}}$, (рис. 2.10)

$$F_{\text{К}} = \frac{\pi \cdot d_{\text{Ц}}^2}{4} \cdot (P_{\text{ЗК}} - P_{\text{ПВ}}) \leq \Delta f_{\text{П}}, \quad (2.4)$$

де $(P_{\text{ЗК}} - P_{\text{ПВ}})$ – перепад тиску в клапані.

Відповідно до схеми (рис. 2.7) із збірника конденсату ЗК з тиском $P_{\text{СК1}} = 0,6$ МПа скидання рідини відбувається в паровіддільник з тиском $P_{\text{ПО}} = 0,02$ МПа. Таким чином, при стандартному діаметрі клапану $d_{\text{к}} = 5$ мм зусилля відриву клапану, що визначає необхідний запас плавучості $\Delta f_{\text{П}}$, складе $F_{\text{К}} = 7,9$ Н = 0,77 кгс. В дефлегматорах середнього тиску, не пов'язаних із ПРУ

(додатковий каскад збагачення на централізованих підприємствах), $P_{СК2} = 1,2$ МПа зусилля відкриття клапана зростає до $F_K = 19,6$ Н = 1,92 кгс.

На верхньому фрагменті рисунка 2.11 представлена залежність запасу плавучості $\Delta f_{П}$ герметичних поплавків для діаметрів $d_{Ц} = 100 \dots 250$ мм та товщини стінки корпусу $\delta = 1 \dots 2,5$ мм. Результати розрахунку показують, що $\Delta f_{П}$ зростає зі збільшенням діаметра $D_{Ц}$ та зменшення товщини матеріалу δ . Горизонтальні штрихові лінії ілюструють запас плавучості, необхідний гарантованого відкриття клапана (рис. 2.10) при двох тисках у збірнику $P_{СК1} = 0,6$ МПа та $P_{СК2} = 1,2$ МПа.

На нижньому фрагменті дано графіки допустимого робочого тиску у збірнику конденсату ЗК (рис. 2.7), в якому розміщено регулятор рівня з герметичним поплавком (рис. 2.9-б). Тут залежність тиску від геометрії поплавка носить зворотний характер – при збільшенні діаметра $D_{Ц}$ та зменшенні товщини матеріалу δ стійкість поплавка проти зовнішнього $P_{СК}$ падає.

Отримана інформація дозволяє визначити інтервал розмірів поплавка з урахуванням його міцності при тиску $P_{СК}$ та здатності при зазначеному тиску відкривати клапан d_K (рис. 2.10). Проаналізуємо для прикладу потенціал поплавка з товщиною стінки $\delta = 1$ мм в якості поплавкового регулятора в дефлегматорі середнього тиску ($P_{СК1} = 0,6$ МПа). Точка «А» на верхньому графіку (на перетині лінії $\delta = 1$ мм із штриховою лінією) показує мінімальний діаметр поплавка $d_{Ц} = 120$ мм. Поплавки більшого діаметра забезпечують плавучість, достатню для відриву клапана $\Delta f_{П} = 0,77$ кгс. Переміщуємось по вертикалі на нижній графік. Точка «Б» розташована вище за штрихову лінію $P_{СК1} = 0,6$ МПа, тобто поплавок здатний витримати тиск вище необхідного ($0,82$ МПа $>$ $0,6$ МПа). Для прийнятих умов максимальний діаметр, обмежений міцністю, позначений точкою «В», а інтервал допустимих діаметрів дорівнює $\Delta d_{Ц} = 120 \dots 145$ мм.

Аналогічно для поплавка з товщиною стінки $\delta = 2$ мм у збірнику конденсату дефлегматора підвищеного тиску ($P_{СК2} = 1,2$ МПа). Мінімальний діаметр поплавка $d_{Ц} = 180$ мм (точка «А'» на верхньому графіку на перетині лінії $\delta = 2$ мм зі штриховою лінією). Поплавки більшого діаметра забезпечують плавучість, достатню для відриву клапана $f_n = 1,92$ кгс. Точка «Б» розташована вище штрихової лінії $P_{СК2} = 1,2$ МПа.

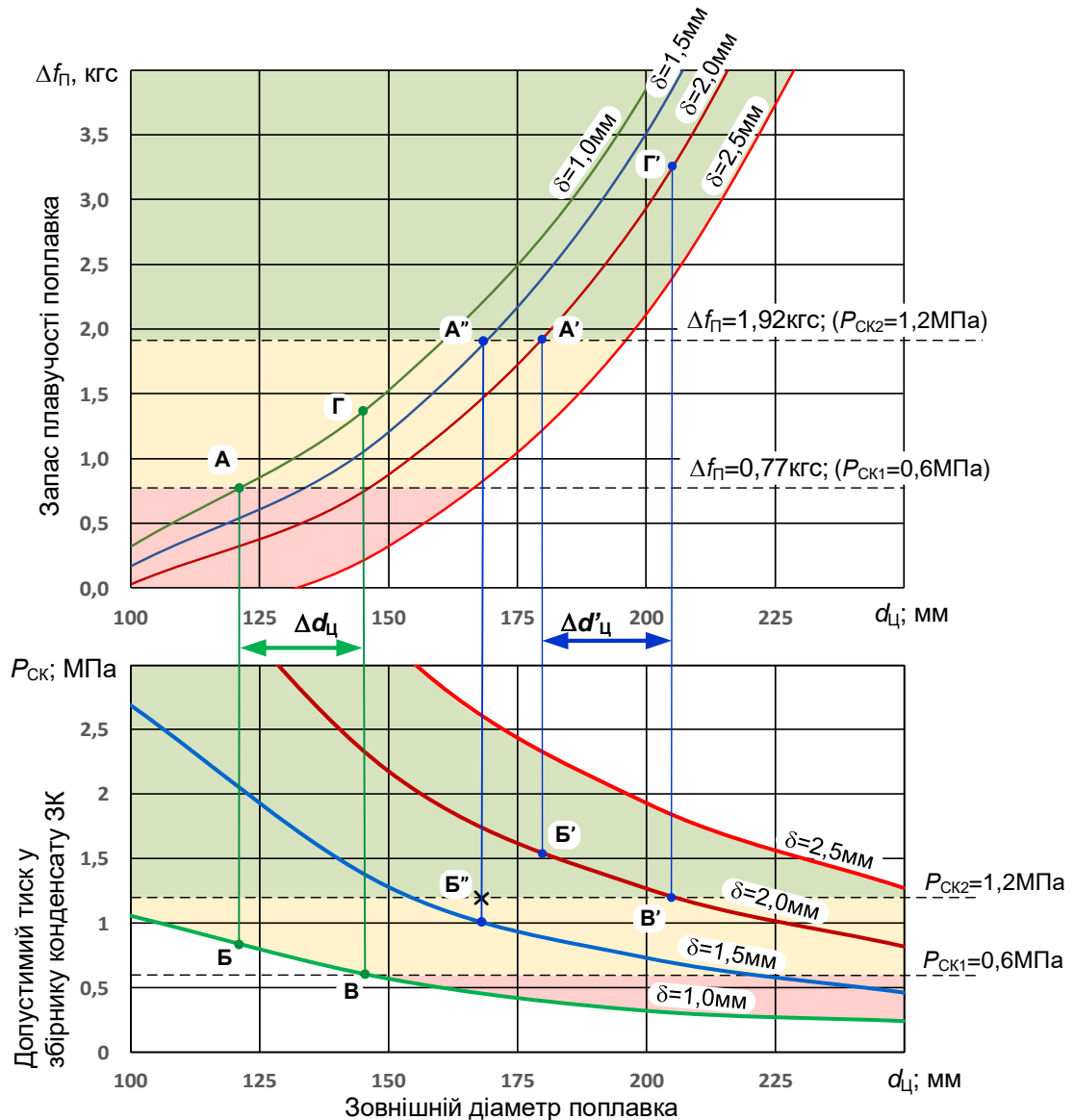


Рис. 2.11 – Запас плавучості $\Delta f_{П}$ поплавків з нержавіючої сталі та граничний зовнішній тиск на стінки поплавця $P_{СК}$ у збірнику конденсату СК.

Значить поплавок здатний витримати тиск вище за необхідний (1,52 МПа > 1,2 МПа). Максимальний діаметр, обмежений міцністю, позначений точкою «В'», а інтервал допустимих діаметрів дорівнює $\Delta d'_{\text{ц}} = 180 \dots 205$ мм.

Третій приклад (точка «А'») показує неприйнятність поплавків із товщиною стінки $\delta = 1,5$ мм для дефлегматорів другого рівня тиску $P_{\text{СК2}} = 1,2$ МПа. Дійсно, точка «Б'» на нижньому графіку розташована нижче верхньої штрихової лінії та умова міцності не виконується.

Слід зазначити, що стандарти сферичних днищ диктують дискретні розміри. Отримана інформація дозволяє спростити вибір їх розмірів в інтервалі допустимого сортаменту.

2.1.4. Електромеханічні клапани в регуляторах рівня дефлегматорів для збагачення Ne-Ne-суміші. Незважаючи на простоту поплавкових регуляторів вони не відрізняються достатньою надійністю. Для забезпечення стійкої роботи необхідно проводити періодичний відігрів та профілактику елементів у важкодоступних місцях. Зазначені експлуатаційні недоліки усунути у дефлегматорному блоці, у якому для підтримки рівня в апаратах використано клапани з електричним (пневматичним) приводом (рис. 2.12). Перевагами такого рішення являється використання стандартних елементів, розміщених за межами азотних ванн у доступному місці.

Блок управління клапанами обладнано логічним модулем, що обробляє сигнали, котрі надходять від диференціальних датчиків тиску $h_1 \dots h_3$ (пунктирні лінії рисунку 2.13). Логічний модуль програмується на три рівні рідини у відповідних апаратах: «Робочий рівень», а також «Нижній» та «Верхній» рівні. Показник «Робочий» характеризує нормальний процес, є основним параметром, що управляє, і формує сигнали, які відкривають (закривають) клапан. Два

останніх значення встановлені для сигналізації про позаштатну ситуацію, яка виникає у разі несправності арматури або збою в системі управління. Для оповіщення використовується світлозвукова сигналізація. Усі показники рівнів відображаються на індикаторах, встановлених на панелі шафи керування. Гнучка система контролю допускає переведення установки в ручний режим для проведення тестових та профілактичних процедур. [2.17].

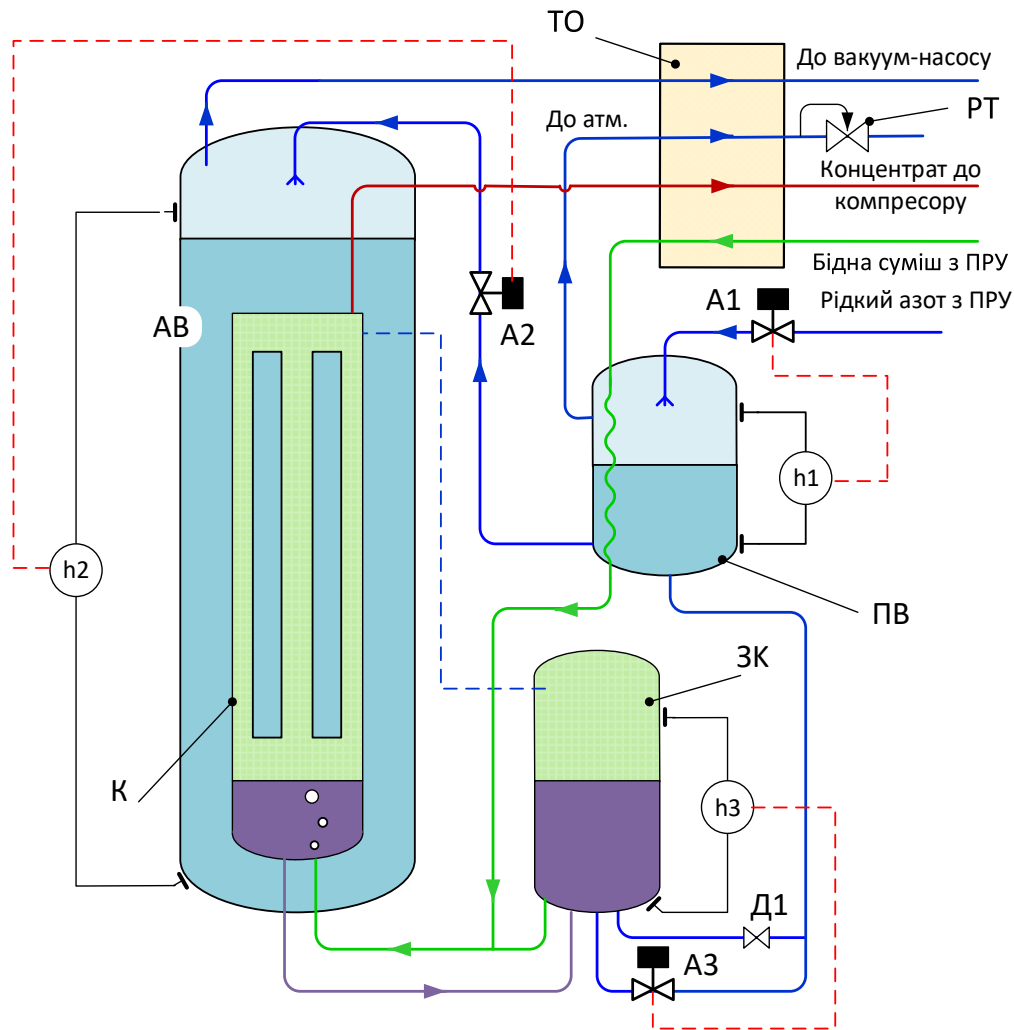


Рис. 2.12 – Спрощена схема дефлегматора для фазового збагачення Ne-Ne суміші з використанням автоматичних клапанів: ПВ – паровіддільник;

К – конденсатор; АВ – азотна ванна; ЗК-збірник конденсату (N_2);

ТО – теплообмінник; Д1 – ручний вентиль; РТ – регулятор тиску; h1 ... h3 – датчики рівня рідкого азоту; A1 ... A3 – автоматичні електромагнітні клапани

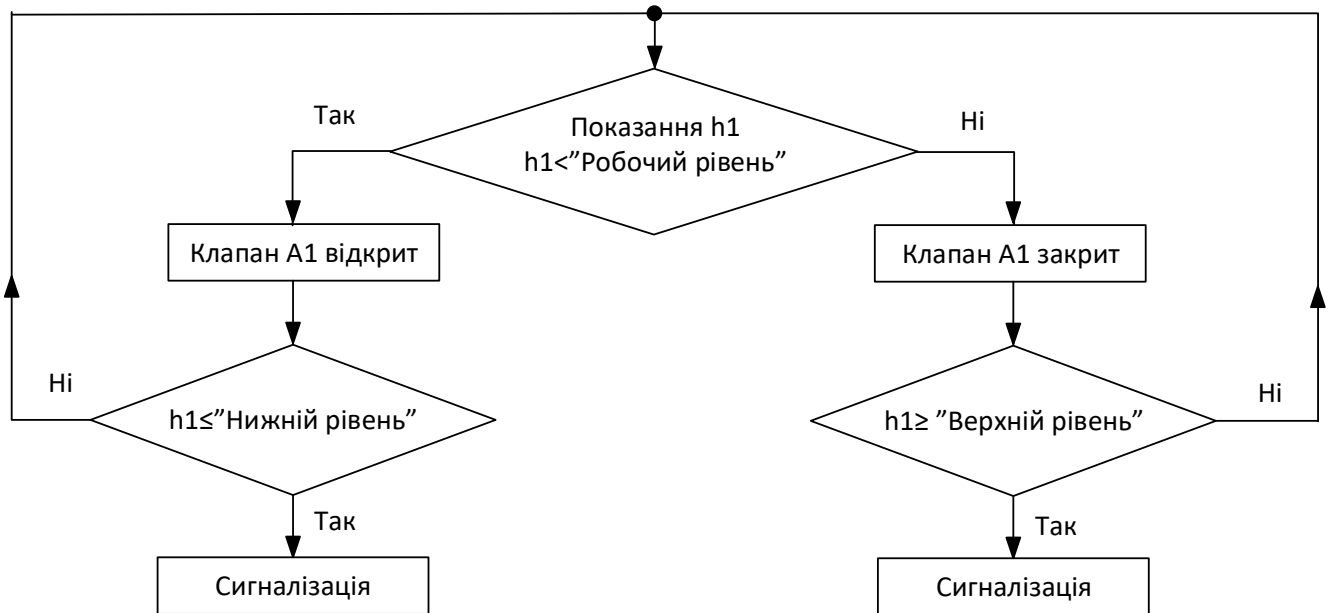


Рис. 2.13 – Блок-схема логіки керування автоматичними клапанами (на прикладі клапана А1 в збірнику конденсату СК)

2.2. Удосконалення процесів очищення та поділу Ne-Ne-суміші

2.2.1. Підтримка оптимального складу суміші перед апаратами каталітичного гідрування. На виході з більшості промислових дефлегматорів концентрація продукту (Ne + He) у суміші становить ~ 90 – 92 % об., в якій може бути від 1 до 5 % водню. Як впливає з таблиці 1.2 температура кипіння водню та неону відрізняються менш ніж на 7 К. З цієї причини проблематично отримати чистий неон в процесі ректифікації суміші Ne - H₂ - Ne. Тому переробка неонгелієвого концентрату починається з очищення його від водню [2.41].

Друга фаза переробки неонгелієвого концентрату здійснюється на спеціальних підприємствах, оснащених дорогим обладнанням та високоточними лабораторіями газового аналізу.

Оскільки водень є хімічно активною речовиною, його можна вилучити з суміші в процесі реакції гідрування



Для забезпечення процесу O_2 спеціально вводиться суміш у кількості 1:2 по відношенню до водню. Таке дозування забезпечує практично «безвідходний» перебіг реакції, в ході якої ці продукти перетворюються на водяну пару й легко поглинаються сорбентами при кімнатній температурі [2.18, 2.19].

Можливе також низькотемпературне очищення від водню (методом виморожування), але в більшості випадків це призводить до додаткових енерговитрат і підвищення вимог безпеки до кріогенних установок.

Конструктивно система очищення (представлена на рисунку 2.14) складається з комплексу апаратів, змішувачів, відділювачів рідини, адсорберів, допоміжного обладнання, з'єднаних трубопроводами з необхідною арматурою. Частина апаратів, що працюють при низькій температурі, поміщені в кожух із теплоізоляцією. Інші апарати та обладнання розташовуються окремо. Система пов'язана трубопроводами, арматурою та комунікаціями, та забезпечується за ними первинною неонгелієвою сумішшю та енергоносіями.

Система контролю та управління складається із показань датчиків температури, витратомірів, аналізу суміші на виході з адсорбера(ів). Вона забезпечує можливість спостереження за технологічним процесом та управління агрегатами та дистанційно керованою арматурою, а саме клапанами V1.1-V8.2.

Технологія очищення неонгелієвої суміші включає наступні стадії:

- очищення суміші від водню методом каталітичного гідрування при температурі 400-450 °С;
- очищення суміші від вологи, що утворилася при гідруванні, конденсаційно-адсорбційним методом при температурі близько 35 °С.

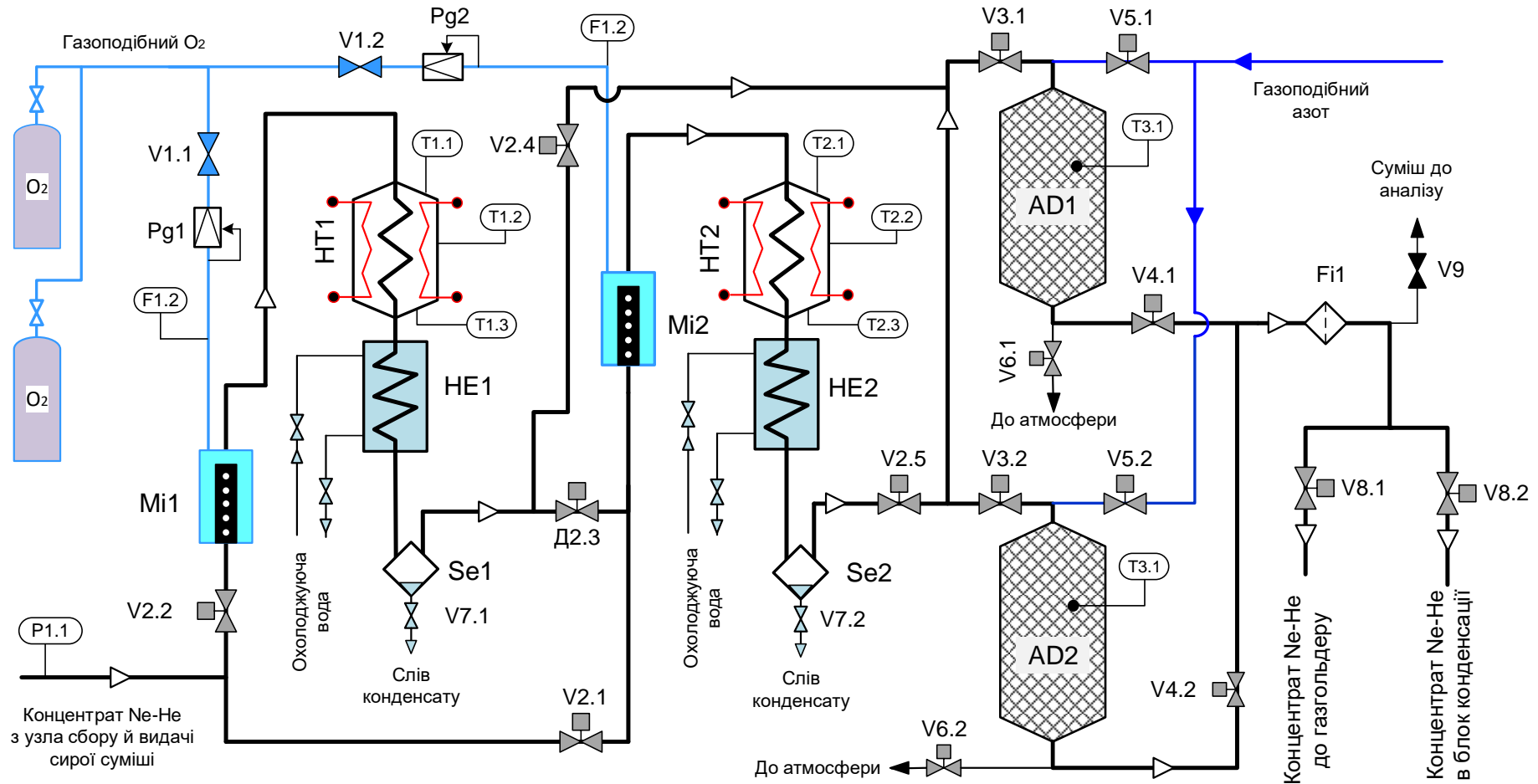


Рис. 2.14 – Схема блоку очищення Ne-He суміші від водню методом каталітичного гідрування:

Mi1, Mi2 – змішувачі; HT1, HT2 – печі випалювання (реактори); HE1, HE2 – холодильні машини;

Se1, Se2 – накопичувачі рідини; AD1, AD2 – адсорбери; Pg1, Pg2 – регулятори тиску; F1.1, F1.2 –

витратоміри; V1.1- V8.2 – автоматичні клапани; V7.1, V7.2, V9 – ручні клапани; Fi1 – фільтр очищення від води;

T1.1-T2.3 – датчики температури; O₂ – балони з киснем.

Розглянемо докладніше ці процеси. Сира неоногелієва суміш надходить у систему з балонів, при цьому знижуючи тиск за рахунок розширення до 1-1,2 МПа. Перед початком роботи реактор розігрівається зовнішнім (електричним) джерелом тепла. У процесі окислення починається інтенсивне виділення тепла та потреба в електронагріві відпадає.

Перед реакторами розташовані змішувачі Mi1, Mi2, в яких до суміші підмішується кисень у кількості достатній для подальшого зв'язування водню, що міститься в суміші. Змішувач складається з трубки з отворами та кожуха (рис.2.15), в результаті відбувається змішання суміші з киснем.

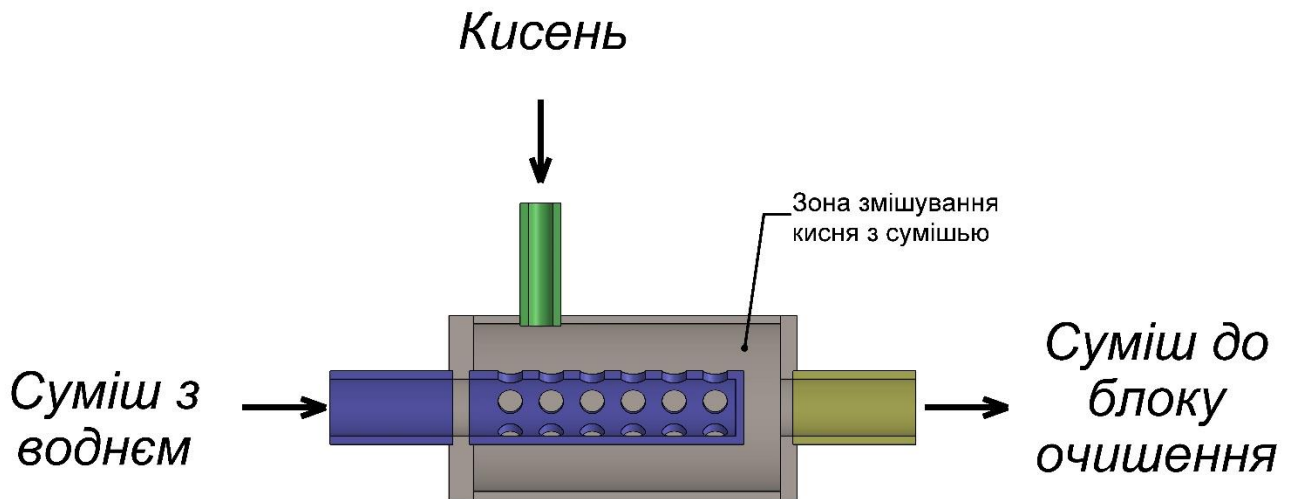


Рис. 2.15 – Спрощена модель змішувачу кисню

Кисень надходить у змішувач з балонів через регулюючі клапани V1.1, V1.2 та редуктори Pg1, Pg2. Кількість кисню, що подається, реєструється датчиками витрати F1.1 і F1.2. При запуску системи програма подачі кисню переходить в режим ручного управління з найбільш гнучким та незалежним контролем подачі кисню.

При вмісті водню в суміші менше або рівному 3% обсягу в роботу включається тільки другий реактор НТ2 з дозуванням кисню тільки змішувач Mi2. Суміш подається через автоматичний клапан V2.1 другого реактор НТ2,

при цьому клапан V1.1, V2.2, V2.3, V2.4 закриті. Одна піч здатна випалювати до 3% H_2 в суміші. Якщо вміст водню в суміші більше 3% до роботи, після досягнення температури на виході з другого ректора НТ2 400-450 °С, включається перший реактор НТ1 з дозуванням кисню змішувач М11. Регулювання та контроль температури в реакторі НТ2 проводиться за показаннями датчиків температури на вході Т2.1, у середині реактора Т2.2 та на виході Т2.3. А реактор НТ1 – показаннями датчиків температури Т1.1, Т1.2 та Т1.3 відповідно. При цій роботі частина водню випалюється у першому реакторі, що залишилася у другому.

В реакторах відбувається реакція гідрування і водень, що міститься в суміші, зв'язується з киснем, внаслідок чого утворюється водяна пара. При цьому в суміші залишається деяка кількість кисню (1-1,5% від об'єму суміші) за рахунок надлишкового дозування. Подальше очищення суміші від кисню відбувається у дефлегматорі, де він перетворюється в рідину разом із азотом.

Якщо кисню в суміші буде недостатньо, водень буде уходити з сумішшю в дефлегматор, що призведе до його накопичення в Ne-He суміші. У такому випадку дефлегматор та блок остаточного очищення Ne-He суміші зупиняються для відігріву та перезапуску.

Осушку суміші після каталітичного гідрування в реакторах проводять у два етапи. Попереднє вилучення вологи ведеться безперервним й продуктивнішим методом конденсації водяної пари. Після кожного реактора суміш охолоджується водою в холодильнику HE2 (HE1) до температури близько 35 °С. Частина вологи, що міститься в суміші, після HE, випадає у вигляді конденсату та накопичується в накопичувачі Se2 (Se1). Цей конденсат періодично скидається з накопичувачів холодильників через ручні клани V7.1 та V7.2, незалежно від того, знаходиться реактор у роботі чи ні. Далі суміш направляється на остаточне осушування через клапани V3.1 або V3.2 в один із

двох працюючих адсорберів AD2 (AD1), заповнених цеолітом NaX, де здійснюється процес адсорбції при температурі близько 35°C.

Після відпрацювання адсорбера в режимі осушки, відбувається процес його регенерації, а потік суміші перемикається на лінію подачі в інший адсорбер. Регенерація адсорбера здійснюється за допомогою подачі нагрітого до 200 °C азоту, що надходить через регулюючий клапан V5.2 (V5.1) та скидається в атмосферу через клапани V6.2 або V6.1. При цьому контроль температури регенеруючого газу, здійснюється показаннями датчика температури T3.1 (T3.2), який вбудован в адсорбер.

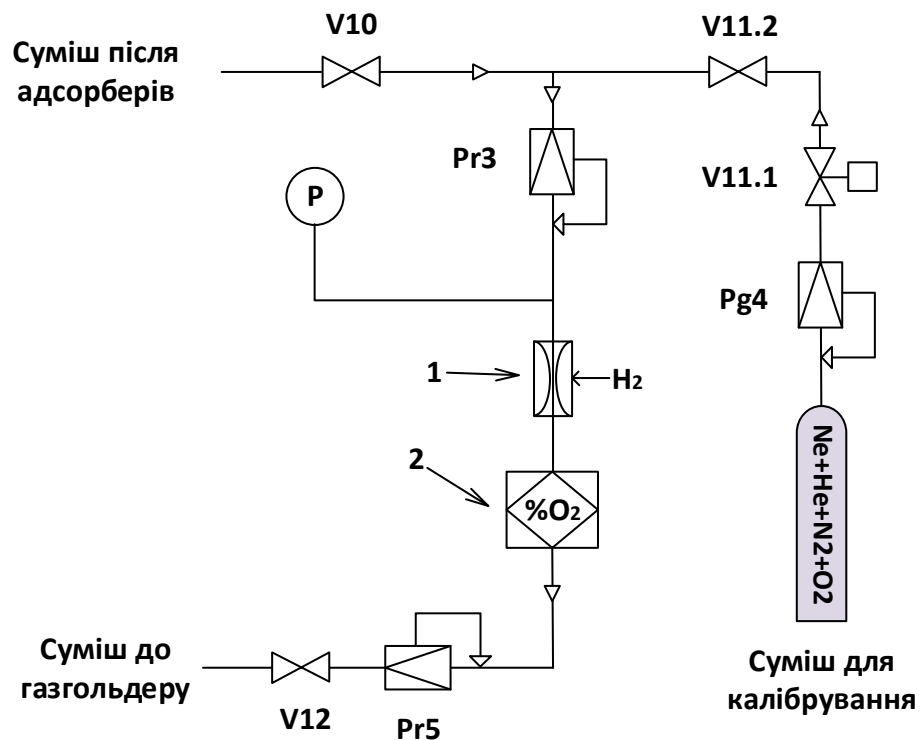


Рис. 2.16 – Аналітичний блок комплексу очищення Ne-He суміші від водню шляхом каталітичного гідрування: V10, V11.1, V12 – ручні клапани; V11.1 – автоматичний клапан; Pg3- Pr5 – регулятори тиску; P – датчик тиску; 1 – дифузійний аналізатор водню у суміші (%); 2 – аналізатор кисню у суміші (%)

Очищена від пилу сорбенту у фільтрі F11 суміш надходить в блок конденсації через клапан V8.2. Після очищення від водню та продукту реакції (H₂O) із суміші видаляють азот та кисень до залишкового їх вмісту менше 0,001%. Такий глибокий ступінь очищення диктується подальшою технологією переробки, оскільки ректифікаційне відділення неону від гелію відбувається при температурах близько 30 К. За цих умов усі побічні компоненти переходять у твердий стан. Кристали, що утворилися, можуть закупорити трубки й арматуру кріогенного блоку.

При цьому для контролю якості очищення, з основного потоку відбирається частина потоку через клапан V9 на аналітичний блок. Схема аналітичного блоку показано на рис. 2.16. Аналітичний блок складається з двох аналізаторів, а саме з дифузійного датчика водню та проточного датчика кисню. Калібрування датчиків проводиться шляхом подачі калібрувальної суміші із заздалегідь відомою концентрацією компонентів.

Програма управління подачі кисню працює в автоматичному режимі за принципом регулювання витрати кисню пропорційно витраті основної суміші:

$$F2=R \cdot F1 \quad (2.6)$$

Де F2 і F1 – витрата, SLM; R – коефіцієнт пропорційності, %. Програма здійснює калібрування параметрів вмісту кисню (у відсотках) на виході з адсорберу AD1 (AD2). Це значення являється по суті цільовим параметром (C2*).

Якщо значення витрат і концентрацій постійні в часі, з стехіометрії реакції взаємодії кисню можна вивести просте рівняння (наближене, але воно виконується з гарною точністю):

$$C2=K-0,5 \cdot C1 \quad (2.7)$$

Це рівняння може бути представлене як:

$$C1=2 \cdot (K-C2) \quad (2.8)$$

$$K=C2+0,5\cdot C1 \quad (2.9)$$

Тут $C2$ – відсоткова кількість кисню на виході з адсорбера після проходження реакції, $C1$ – вміст водню в суміші до печей.

Головним параметром роботи програми являється цільове значення концентрації кисню на виході теплового адсорбера $C2$. Цей параметр може змінюватись оператором під час роботи програми. Програма виводить поточне значення концентрації кисню. Оскільки параметр $C2$ може змінюватись у часі, виводиться усереднене значення за певним проміжком часу (семплімування). Поняття цільового значення концентрації $C2^*$ має сенс лише за калібрування й автоматичної роботи.

Передбачається, що водень спалюється повністю при надлишку кисню, тобто, ефективність печей дорівнює 100%.

В автоматичному режимі програма встановлює явно високі значення параметра R й вимірює концентрацію кисню в суміші на виході з адсорбера. При цьому перевіряються критерії стабільності витрати суміші та концентрації кисню. Якщо критерії виконуються, програма розраховує та коригує значення R , необхідне для отримання параметра $C2^*$.

Програма може проводити підкалібрування параметрів, якщо поточне значення концентрації кисню на виході перевищує заданий поріг (наприклад, 0,05%, тобто $C2$ дорівнює 1,56% або 1,44% замість заданих $C2 * 1,50\%$). Автоматичне підкалібрування можна вимкнути. Витрата кисню визначатиметься відсотковим вмістом водню у суміші ($C1$). У такому режимі також можна зробити примусове підкалібрування.

Блок-схема роботи блоку каталітичного гідрування представлена на рисунку 2.17.

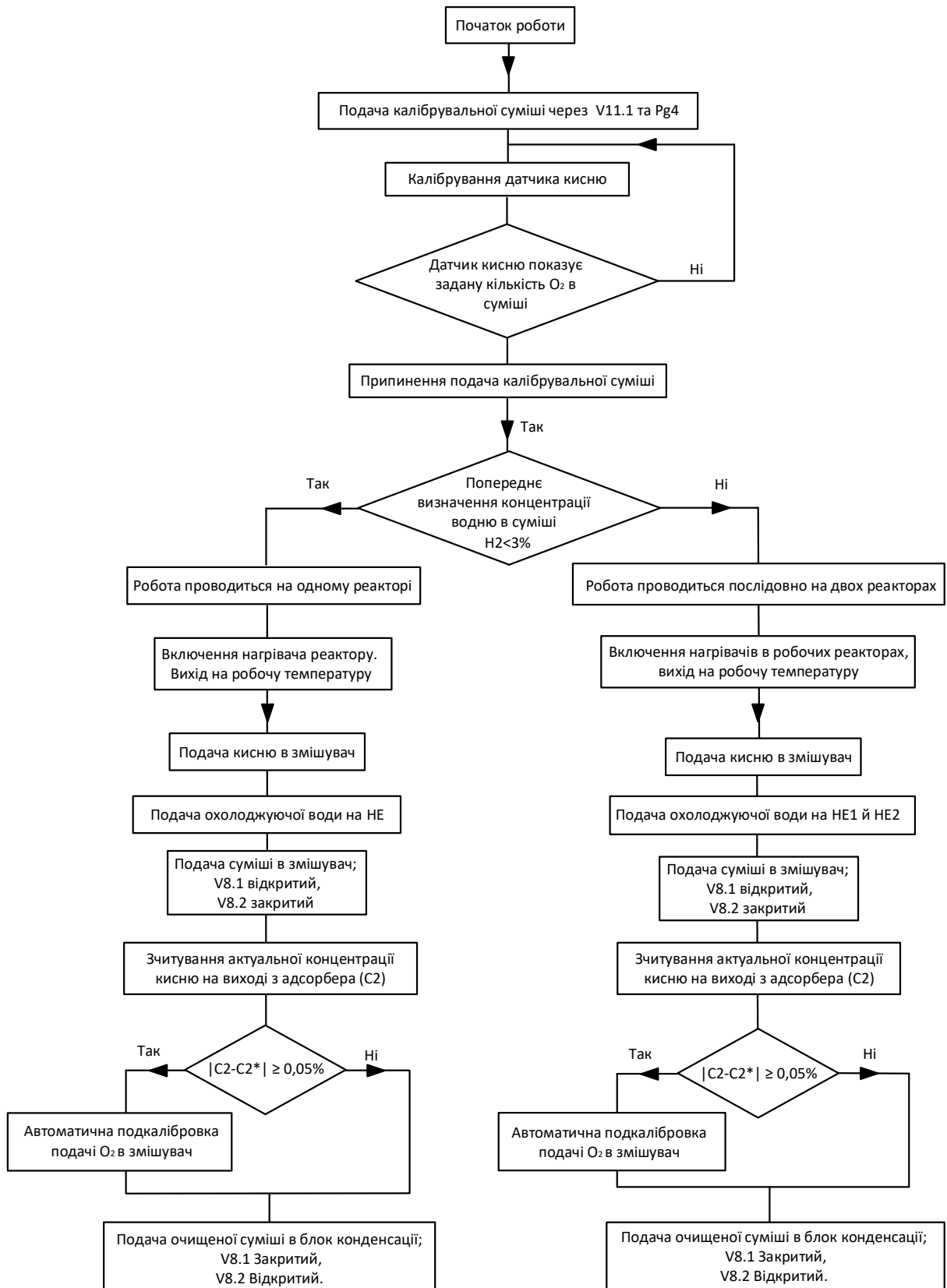


Рис. 2.17 – Алгоритм управління комплексом очищення Ne-Ne суміші від водню методом каталітичного гідрування.

2.2.2. Схема ректифікаційної установки для отримання рідкого та газоподібного неону. Аналіз літературних джерел показує, що більшість промислових установок для поділу неонгелієвої суміші використовують конденсаційний метод. Незважаючи на їх переваги, існуючі конденсаційні установки мають ряд недоліків, до яких належать неможливість одержання чистого гелію та необхідність використання спеціального холодильного циклу. Розглянемо схему представлену на рис. 2.18.

Остаточний поділ неонгелієвої суміші на Ne та He відбувається при температурі близько 30 К [2.20, 2.21, 2.40, 2.43] і здійснюється в насадочній колоні. Для кріогенного забезпечення процесу застосований вбудований дросельний цикл, в якому в якості робочого тіла використовується згадана суміш. У тому випадку, коли продукційний неон, що отримується в установці, виводиться з контуру в рідкому вигляді, потужності вбудованого неонгелієвого циклу виявляється недостатньо.

Установка працює наступним чином. Потік суміші з вмістом неону близько 77% (решта гелій) стискається компресором К1 до тиску 2,5 МПа. Попереднє охолодження потоку до $T = 40\text{K}$ (точка 2) досягається в теплообмінниках-рекуператорах ТО1 та ТО2, а також вакуумній азотній ванні АВ. Подальше зниження температури до $T = 31\text{K}$ суміші (точка 3) відбувається при проходженні суміші через ТО3 й змієвик ВК.

Крім охолодження суміші ВК забезпечує кипіння рідини в кубі колони РК шляхом перенесення тепла до неї.

Після охолодження в змієвику ВК куба колони порорідинна суміш надходить у фазовий сепаратор ФС. Він служить для поділу потоку на неоновий концентрат та гелієву віддувку, що містить близько 80% гелію. Віддувка відводиться з контуру через каскад теплообмінників ТО2-ТО1 для подальшої утилізації. Склад віддувки в точці 7 визначається параметрами фазової

рівноваги в сепараторі. Ці умови забезпечуються відповідними засобами кріостатування.

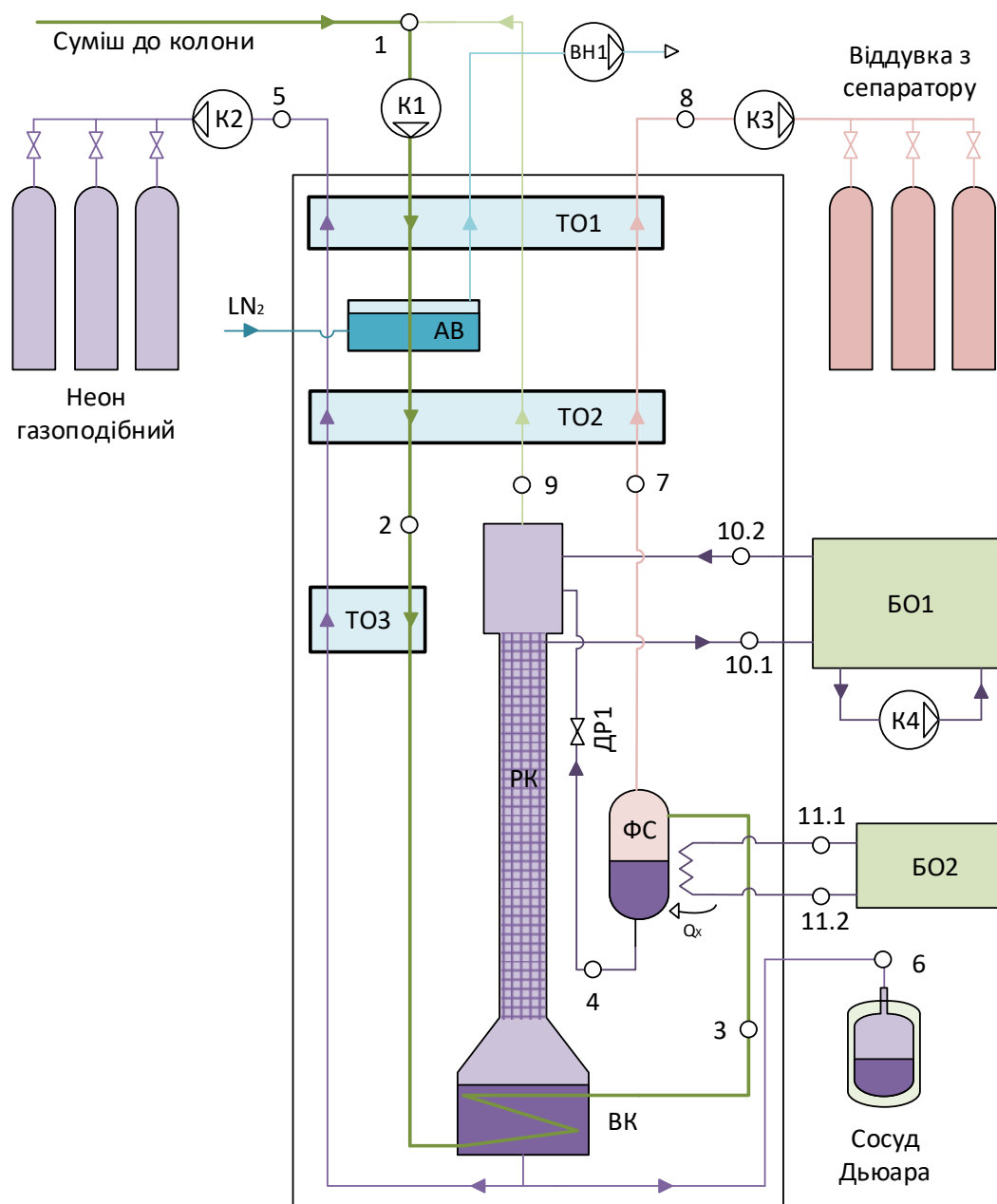


Рис. 2.18 – Схема ректифікаційної установки для отримання чистого неону:

TO1, TO2, TO3 – рекуперативні теплообмінники; АВ – азотна ванна;

ВК – зміювик у кубі колони, що виконує функції випарника-конденсатора;

ФС – фазовий сепаратор; РК – ректифікаційна колона; К1, К2, К3 – мембранні компресори; ВН1 – вакуумний насос для відкачування парів азоту із ванни АВ;

BO1, BO2 – додаткові цикли рефрижератора.

Неоновий концентрат, що складається на 98% з неону (точка 4), дроселюється у верхню частину колони. У процесі ректифікації рідка флегма рухається через шар насадки. Назустріч їй йде потік пари, що утворюється під час кипіння кубової рідини за рахунок тепла змішувача ВК. Внаслідок інтенсивного тепломасообміну на розвиненій насадочній поверхні з флегми випаровується практично весь гелій. Таким чином, за висотою колони встановлюється стійкий градієнт температур та концентрацій від 98% (вгорі) до 99,999% (у кубі).

Кубовий потік чистого неону із сумарним вмістом домішок менше 10 ppm газифікується, відігрівається в каскаді теплообмінників (точка 5) та закачується компресором К2 у балони.

У верхній частині колони утворюється газовий потік віддувки, що складається переважно з неону (точка 9). Після відігріву в теплообмінниках віддувка колони змішується з вхідним потоком суміші в точці 1, стискається компресором К1 й вводиться в контур сепаратора.

Віддувка сепаратора ФС являється цінним продуктом й викидати її в атмосферу марнотратно. Переробляти в установці РК, тобто вводити назад у суміш, безглуздо – гелій буде накопичуватиметься в контурі, викликати наростання тиску, знизить холодопродуктивність циклу. А головне – висока вхідна концентрація гелію не дозволить колоні забезпечити в кубі продукт високої чистоти. Тому гелієвий потік сепаратора точки 7-8 закачується компресором К3 в балони.

У тому випадку, коли продукційний неон, що отримується в установці, виводиться з контуру в рідкому вигляді (точка 6) в посуд Дьюара, потужності вбудованого неонгелієвого циклу виявляється недостатньо. Для підвищення холодопродуктивності до складу установки включено додатковий рефрижераторний цикл БО1, або БО2.

За наявності БО1 газоподібний неон відбирається над контактним простором колони і направляється на нього (точка 10.1). Після проходження БО1 рідина (точка 10.2) дроселюється в колону через ДР2.

Другим варіантом заповнення холодопродуктивності установки являється відведення тепла від ФС (точка 11.1 та 11.2), за допомогою рефрежераторного циклу БО2.

Оскільки область температур охолодження від 4 до 30 К являється найбільш енергоємною, для забезпечення кріостатування об'єктів у цьому температурному діапазоні застосовується одне з трьох робочих тіл: неон, водень та гелій, а також, в якості комбінування цих тіл, неоногелієва суміш.

Далі виконано порівняльний аналіз неонових та гелієвих рефрижераторних циклів на температурному рівні $T < 28$ К. Проведено порівняння циклів, де використовуються однорідні вище зазначені тіла, з циклом на неоногелієвій суміші.

Використання водню пов'язані з технічними труднощами. Діапазон його спалахованості у суміші з повітрям становить 4...75%, в інтервалі концентрацій 18...65% H_2 вибухонебезпечний. З цієї причини водень в якості робочого тіла застосовується вкрай рідко.

Вибір неону в якості холодоагенту [2.23-2.28] майже перекриває інтервал між температурами кипіння рідкого азоту та водню. Порівняно з H_2 неон відрізняється низкою експлуатаційних переваг, найважливішими з яких являються безпека та відсутність орто- та парапереходу.

Серед доступних методів кріогенного забезпечення на рівні температур $T < 28$ К – дросельні цикли високого тиску на неоні та водні, а також, гелієвий дросельно-детандерний цикл. Енергетичні характеристики даних циклів описані в роботах: [2.29, 2.30]

2.2.3 Принцип сепарації у мембранах. Найголовнішим недоліком описаного вище процесу – утворення гелієвої віддувки у фазовому сепараторі, що містить до 20% Ne. Її повернення до колони призведе до небажаного накопичення гелію в контурі, що призведе до зниження холодопродуктивності циклу. А головне – висока вхідна концентрація гелію (80%) не дозволить колоні РК одержати у кубі неон високої чистоти.

Тому, для підвищення кількості продукту, що вилучається при розділенні неонгелієвої суміші, має сенс переробка гелієвої віддувки в окремій установці.

Найбільш поширеним способом для поділу гелієвої віддувки являється адсорбційний метод, на азотному рівні температур (рисунок 2.19) [2.42]. Перевагою адсорбційного процесу являється можливість поділу суміші Ne-He за відносно високих температур. ($T \approx 70...78$ K).

При пропусненні гелієвої віддувки через охолоджений адсорбер одержують на виході потік чистого гелію. Неон із потоку суміші поглинається у шарі сорбенту. Після насичення адсорбера неоном його відігрівають та одержують неоновий концентрат, із вмістом неону близько 70...80 %. Цей продукт повертається на вхід до блоку ректифікаційної колони для отримання неону високої чистоти.

Через обмежений час захисної дії адсорберів на багату неоном суміш скорочується час циклу. Внаслідок частих перемикань вентилів, що комутують адсорбери в умовах кріогенних температур, підвищується ймовірність відмов арматури. Також часті перемикання адсорберів являються причиною підвищених витрат на кріогенне забезпечення, оскільки кожен цикл роботи супроводжується регенерацією адсорберів, яка передбачає нагрівання адсорберів та їх подальше охолодження, за рахунок випаровування рідкого азоту.

однаковому перепаді тисків через одиницю площі мембрани гелій проникатиме в кілька разів інтенсивніше, ніж неон.

Схема комбінованого пристрою на основі мембрани та блоку адсорберів показана на рисунку 2.20. З ФС (точка 3) подається гелієва віддувка в порожнину високого тиску мембранного модуля МВ. Під дією різниці тисків частина суміші (переважно гелій) проникає через селективний шар М в порожнину МН низького тиску мембранного модуля (точка 4). На виході з порожнини низького тиску одержують потік збагаченого гелію з концентрацією приблизно $y = 94\% \text{ He}$ (інше – неон).

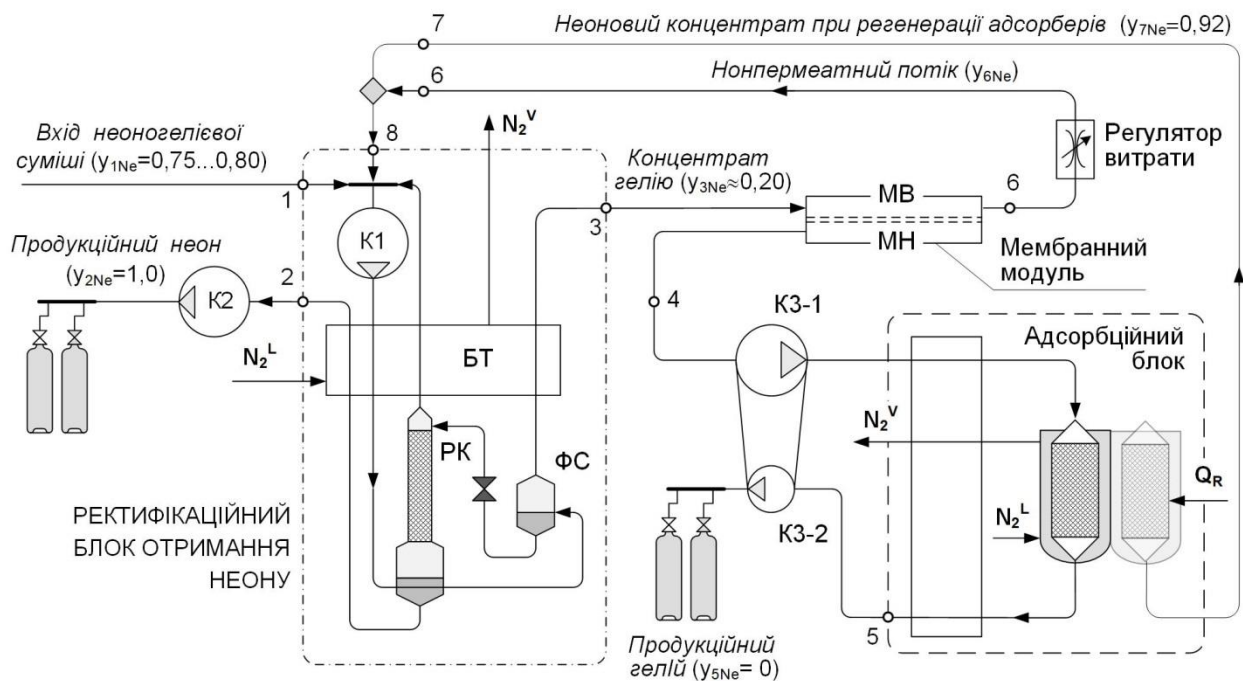


Рис. 2.20 – Схема установки для отримання неону та гелію:

К1 ... К3 – компресори; БТ – блок теплообмінників в складі контуру кріогенного забезпечення (показаний умовно); МВ і МН – порожнини високого і низького тиску мембранного модуля, відповідно; N_2^L – рідкий азот; N_2^V – газоподібний азот; Q_R – тепловий потік при регенерації сорбенту

По мірі проходження віддувочного потоку через порожнину МВ високого тиску в ньому підвищується концентрація неону, з вмістом $y = 73 \dots 77\% \text{ Ne}$ (решта $y = 27 \dots 23\% \text{ гелій}$) збагачений неон виводиться з мембранного модуля й надходить до блоку ректифікації через регулятор витрати (точка 6). На вході в циркуляційний компресор К1 (точка 6) неоновий концентрат змішується з основним потоком вихідної суміші в точці 8, що подається в блок отримання неону.

При пропусканні гелієвої віддувки через охолоджений адсорбер отримують на виході (точка 5) потік чистого гелію, після чого він скачується компресором К3-2 в балони. Неон із потоку суміші поглинається у шарі сорбенту. Після насичення адсорбера неоном його відігрівають та одержують неоновий концентрат, із вмістом неону близько $90 \dots 94\%$ (на підставі експериментальних даних). Такий рівень зумовлений високим коефіцієнтом поглинання неону. За рахунок цього в процесі регенерації шару сорбенту виділяється переважно неон, а частина гелію виявляється приблизно на порядок нижче [2.33]. Далі цей продукт повертається до входу (точка 7) блок V отримання неону високої чистоти, змішуючись з основним потоком суміші в точці 8.

Залежно від співвідношення витрат, що відбираються з порожнин МВ (точка 6) й після поділу в МН мембранному модулі (точка 4) встановлюються ті або інші концентрації неону та гелію. При цьому зменшення витрати через регулятор РВ витрат призводить до підвищення концентрації неону в точці 6.

Для стабільної роботи установки необхідно, наскільки можна, узгодити концентрації потоків, змішуваних на вході в циркуляційний компресор К1. Цю функцію автоматично виконує регулятор витрати РВ збагаченого неону.

Для зручності аналізу представимо спрощені схеми трьох блоків (рис. 2.21).

Рівняння матеріального балансу для мембранного модуля мають вигляд:

$$V_3 = V_4 + V_6; \quad (2.6)$$

$$V_3 \cdot y_3 = V_4 \cdot y_4 + V_6 \cdot y_6, \quad (2.7)$$

де V_i – об'ємні витрати, [нм³ / год], y_i – концентрації Ne у суміші.

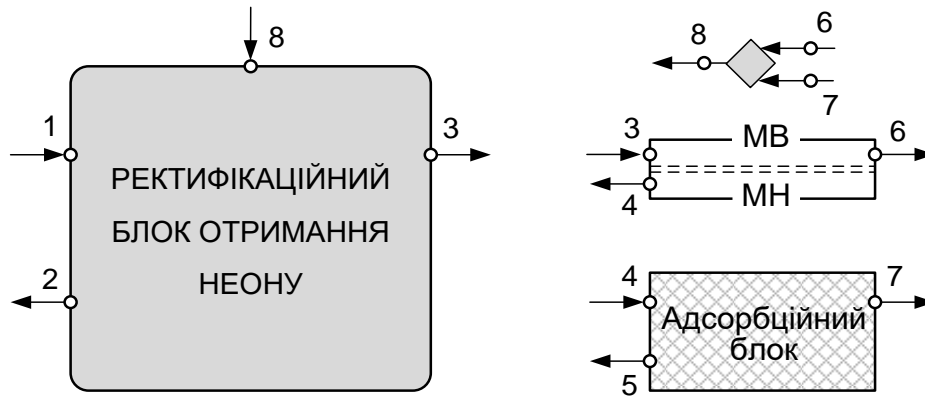


Рис. 2.21 – Для виведення формул матеріального балансу (відповідно до рис. 2.18)

Частка неону в пермеатному потоці мембранного модуля (т. 4) визначається у вигляді рішення квадратичного рівняння [2.34]

$$y_4 = \frac{1}{2} \left[-\frac{B}{A} + \sqrt{\left(\frac{B}{A}\right)^2 - 4\frac{C}{A}} \right], \quad (2.8)$$

$$\text{де } A = (1 - \alpha) [2\varphi(1 - \theta) + \theta];$$

$$B = 2(1 - \theta) - 2\varphi(1 - \alpha)(1 - \theta) - 2y_{3\text{Ne}}(1 - \alpha) + \theta \cdot y_{3\text{Ne}}(1 - \alpha) + \alpha \cdot \theta;$$

$$C = \alpha \cdot y_{3\text{Ne}}(\theta - 2).$$

В свою чергу, $\alpha = 0,22$ – фактор селективності компонентів суміші Ne-Ne (рівний відношенню проникності через мембрану неону та гелію, відповідно);

$$\varphi = P_4 / P_3 \text{ – відношення тисків у мембрані;}$$

$$\theta = V_4 / V_3 \text{ – відносна витрата пермеатного потоку.}$$

З (2.6) та (2.7) випливає співвідношення для розрахунку складу нонпермеатного потоку в т. б.

$$y_6 = \frac{V_3 \cdot y_3 - V_4 \cdot y_4}{V_3 - V_4} = \frac{y_3 - \theta \cdot y_4}{1 - \theta}. \quad (2.9)$$

У (2.9) обидві концентрації неону відомі – y_3 задана, а y_4 обчислюється за формулою (2.8) для конкретного типу мембрани з селективністю α та режимними параметрами ϕ й θ .

Крім y_4 , для визначення суміші на виході із змішувача (т. 8) потрібно розрахувати параметри потоку регенерації адсорбера (т. 7). З балансу адсорбційного блоку випливає

$$V_4 = V_5 + V_7; \quad (2.10)$$

$$V_4 \cdot y_4 = (V_4 - V_7) y_5 + V_7 \cdot y_7; \quad (2.11)$$

$$V_7 = \frac{V_4 (y_4 - y_5)}{y_7 - y_5}, \quad (2.12)$$

де, як зазначено вище, середня концентрація неону на виході $y_7 = 0,92 \pm 0,02$.

Враховуючи те, що у продукційному гелію неон практично відсутній $y_5 \approx 0$, формула (2.12) спрощується

$$V_7 = V_4 \frac{y_4}{y_7}. \quad (2.12-a)$$

Залежність концентрації Ne в потоці (т.8), що повертається в ректифікаційний блок, від співвідношення витрат мембрани дана в таблиці 2.4. Розрахунки виконані для умов, характерних для технології виробництва Ne [2.40]. Як показують результати обчислень, допустима концентрація потоку після змішувача $y_8 \geq 0,75$ досягається при $\theta > 0,86$.

За відсутності мембранного модуля весь віддувочний потік з витратою $V_3 = 10 \text{ нм}^3/\text{год}$ та концентрацією неону $y_3 = 0,20$ потрапляв би до адсорбційного блоку. За прийнятих умов це еквівалентно кількості неону $V_{3Ne} = 2,0 \text{ нм}^3/\text{год}$. З

таблиці 2.4 виходить, що за рахунок включення мембранного модуля при $\theta = 0,86 \dots 0,89$ навантаження адсорбційного блоку по неону $y_4 \cdot (V_3 - V_6)$ становитиме $V_{4Ne} = 1,16 \dots 1,30$ $\text{нм}^3/\text{год}$. Тобто порівняно з базовим варіантом ($V_{3Ne} = 2,0$ $\text{нм}^3/\text{год}$) зменшується на 42...35%, відповідно. З цього робимо висновок – зменшення концентрації неону перед адсорбційним блоком сприяє збільшенню тривалості його робочого циклу. При цьому об'єм перероблюємої суміші й отримуваного гелію зростають, в той час як витрати холодоагенту залишаються приблизно на колишньому рівні [2.35, 2.36]

Таблиця 2.4

Частка неону в змішаному потоці y_8 залежно від співвідношення витрат θ ;

(для $\varphi = 1,5/25 = 0,06$; $y_3 = 0,20$; $y_7 = 0,92$; $V_3 = 10$ $\text{нм}^3/\text{год}$)

Відносна витрата проникаючого потоку мембрани		$\theta = \frac{V_4}{V_3}$	0,84	0,85	0,86	0,87	0,88	0,89
Витрата непермеатного потоку		V_6 , $\text{нм}^3/\text{год}$	1,6	1,5	1,4	1,3	1,2	1,1
Об'ємна частка Ne	в непермеаті, т. 6	y_6	0,572	0,585	0,598	0,611	0,625	0,639
	в проникаю- чому, т. 4	y_4	0,129	0,132	0,135	0,139	0,142	0,146
	перед блоком VI, т. 8	y_8	0,72	0,735	0,751	0,766	0,781	0,797

2.2.4. Автоматизація мембранного поділу віддуючого потоку.

Проблема автоматизації мембранного модуля по збагаченню віддуючого гелієвого потоку пов'язана з узгодженням експлуатаційних характеристик

об'єктів, які беруть участь у цьому завданні. Узгодження проводиться за тиском та витратою.

За витратою. Мембрана та компресор основні робочі компоненти мембранного модуля, та становлять вагому частину вартості мембранного модуля. Проблема з підбором необхідного компресора пов'язана з тим, що існуючі компресори у своїй більшості розраховані на роботу з повітрям або азотом. При цьому закупівля та обслуговування спеціальних компресорів, призначених для роботи з неоном та гелієм досить витратна, що призведе до нерентабельності самого модуля.

Більшість вироблюємих мембранних установок також призначені для поділу повітря, збагаченого киснем. Зазвичай виробником вказується лише проникність по азоту і (або) кисню. Тому щоб підібрати мембрану, яка відповідатиме робочим умовам мембранного модуля, й найголовніше відповідатиме витратним характеристикам робочого процесу, необхідно проводити перерахунок властивостей проникності для неону й гелію [2.37].

Як зазначалося вище, в залежності від співвідношення витрат у каналі надходження початкової суміші на мембрану та в каналі збагаченого неону, на виході з мембранного модуля встановлюються ті чи інші концентрації неону та гелію. Встановлює це співвідношення головний регулятор витрати F2. При цьому зменшення витрати через регулятор F2 призводить до підвищення концентрації неону в каналі виведення збагаченого неону. Аналіз суміші після мембрани реєструється компаратором (ГА) (точка аналізу a2) [2.36].

Витрата неонові фракції (поток, що не проник через мембрану) змінюється витратоміром F2, який отримує керуючий сигнал від компаратора. Компаратор (газовий аналізатор) на основі детектора теплопровідності міряє ступінь (%) вмісту гелію в суміші та неоні.

Схема мембранного контуру з компаратором та рециркуляції гелієвого потоку на лінії нагнітання компресора КЗ-1 показана на рисунку. 2.22.

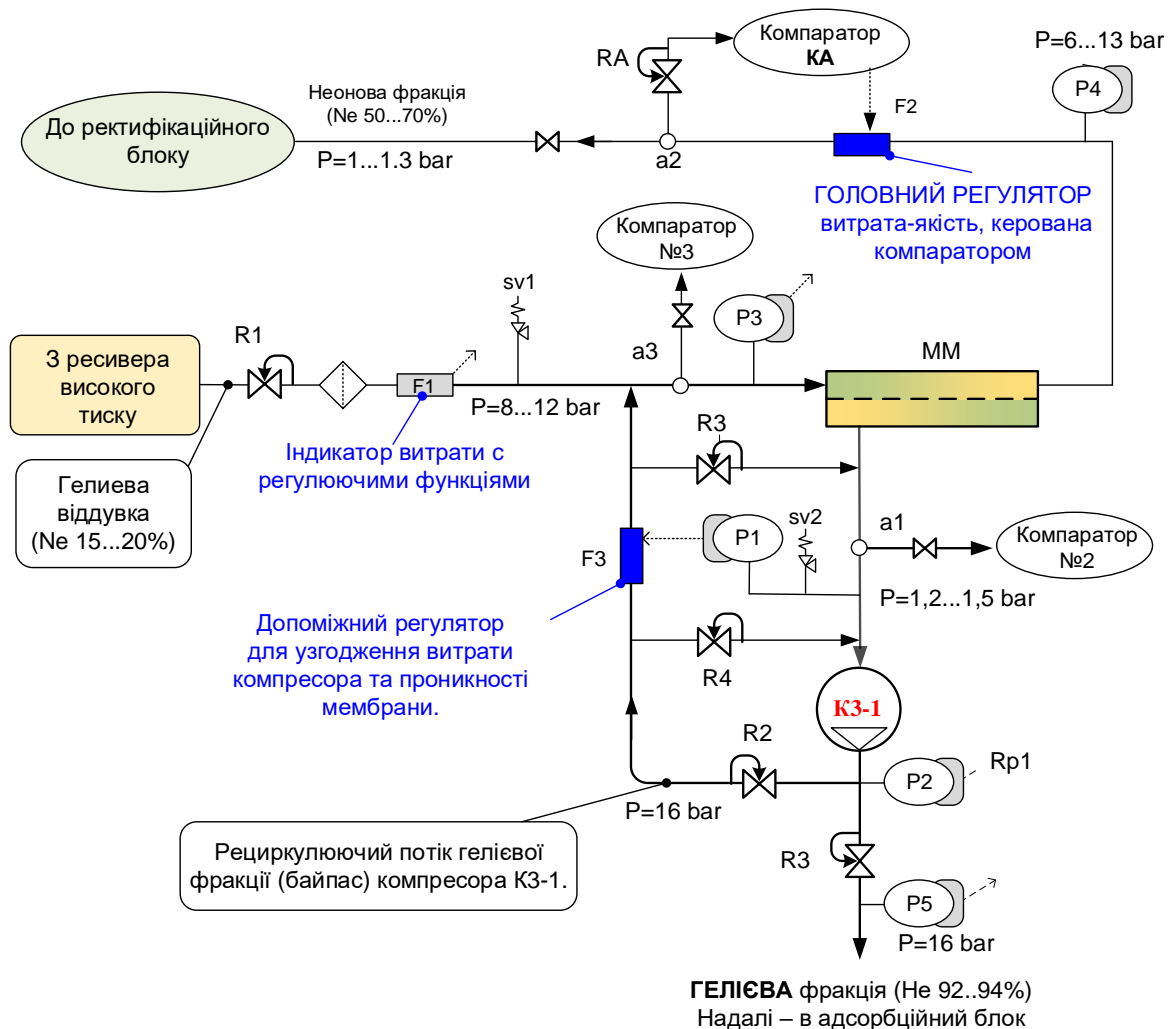


Рис. 2.22 - Схема рециркуляції гелієвого потоку на лінії нагнітання компресора КЗ-1: КЗ-1 – перша ступінь мембранного компресора;

ММ – мембрана; МВ та МН – порожнини високого та низького тиску мембранного модуля; а1...а3 – точки відбору газу в аналізатор; Р1 – Баратрон на лінії всмоктування компресора; Р2 – Баратрон на лінії нагнітання компресора; Р3 – Баратрон перед мембраною; Р4 – Баратрон перед головним регулятором; Р5 – Баратрон перед адсорбційним блоком; SV1, SV2 – запобіжні клапани; R1-R4 – регулятори тиску; F1-F3 – регулятори витрати.

Другий спосіб автоматичного управління заснований на байпасуванні гелієвої віддувки на виході з мембрани, точніше на виході з нагнітальної лінії

першого ступеня компресора КЗ-1, канал для надходження початкової суміші на мембрану ММ.

Після витратоміра F1 у віддувку, додатково, вливається рециркулюючий потік з лінії нагнітання компресора КЗ-1 (після F3). Оскільки продуктивність компресора перевищує витрату віддувки, то якщо не «загорнути» частину витрати з нагнітальної лінії КЗ-1 на всмоктування, компресор «підє на вакуум». Падіння тиску нижче атмосферного (і навіть менше 0,11 МПа) неприпустимо, оскільки загрожує підсмоктування атмосферного повітря в контур, до того ж буде низький тиск, який відповідає зменшеній продуктивності компресора.

У разі загрози «відходу компресора на вакуум» надлишки суміші на виході з лінії нагнітання пускаємо по байпасу назад на вхід мембрани через чутливий редуктор R4 (рисунок 2.22), налаштований на тиск після себе 0,11 МПа(абс). Така ситуація виключається автоматикою, за дотримання співвідношень балансу (див. вище), за допомогою показань датчика тиску P1.

У цій схемі байпасний потік прямує через мембранний модуль, оскільки це збільшить перепад тиску на ній. Зворотна суміш із високим вмістом гелію покращить характеристики мембрани за рахунок повторного проходження суміші через мембрану. Пуск суміші через байпас по суті являється двоступеневим очищенням [2.14].

Тиск на вході на мембрану P3 буде постійним, якщо забезпечується матеріальний баланс потоків:

$$F1 = F(\text{He}) + F2, \quad (2.15)$$

де $F(\text{He})$ – витрата гелієвої фракції до адсорбційного блоку.

При стабільному тиску P3 витрата циркулюючого потоку F3 назад на мембрану дорівнює:

$$F3 = G_{\text{компр}} - F(\text{He}) = G_{\text{компр}} - F1 + F2 \quad (2.16)$$

Витрата F3 задаватиметься баратроном P1, завдання якого – підтримувати тиск перед компресором КЗ-1.

Якщо мембрана «надмірно проникна», то тиск перед нею буде зниженим. Це негативно позначиться на її селективності. Але впливати на це неможливо, оскільки неонова установка, мембранний модуль та компресор створені незважаючи один на одного. Головне завдання – узгодження їх експлуатаційних параметрів на якомусь компромісному рівні. Циркуляція потоку через F3 спрямована на це.

Якщо мембрана «недостатньо проникна», то тиск перед нею буде зростати та перевищить допустимий. Ефективність буде гарною, але доведеться виводити частину потоку повз мембрану через F1. Тобто, байпасувати потік без участі компресора. Це завдання покладено на регулятор тиску (а по суті – на запобіжний клапан) R3. При P3 більшому 1,2 МПа він скине тиск у лінію всмоктування компресора повз мембрану.

Крім узгодження витратних характеристик, рециркуляція потоку байпасною гілкою забезпечує багатостадійний поділ суміші в мембранному модулі. [2.17, 2.38].

2.3. Адсорбційний поділ неонгелієвої суміші при температурах 66...78 К

2.3.1. Концептуальний дизайн та розробка дослідно-промислової установки для отримання спектрально чистого гелію. Подальший поділ гелієвої віддувки, що містить понад 80 % He, проводиться найчастіше адсорбцією як на азотному, так і на неоновому рівні температур. Адсорбція зазвичай протікає швидко та з високим ступенем ефективності.

Стадія регенерації в адсорбційних процесах з нагрівальною регенерацією адсорбенту є найбільш складною та енергоємною, що визначає адсорбційну здатність, витрату та термін служби адсорбенту, а в кінцевому рахунку – основні капітальні та експлуатаційні витрати на поділ газових сумішей. При

роботі на температурному рівні рідкого азоту ($T \approx 66...78 \text{ K}$) існує ряд технічних обмежень, пов'язаних з вакуумуванням азоту.

Оскільки робота на даному температурному рівні проводиться при вакуумуванні азоту, то для поділу неонгелієвої суміші потрібна вакуумна ізоляція.

Для мінімізації теплоприпливів до рідкого азоту через теплоти рекомендується розташовувати опору адсорбера і більшу частину патрубків у верхній частині апарату, в паровій області апарату.

Другою проблемою адсорбційного апарату є його габарити. Оскільки відносна тривалість робочого періоду (продуктивна фаза) багато в чому визначає економічні показники процесу сорбційного очищення, то підвищення відносної тривалості робочого періоду сприяє:

- при періодичній роботі – підвищенню продуктивності одиночного адсорбера;
- при безперервній роботі – зменшенню числа апаратів, що по черзі включаються.

Цього можна досягти збільшенням габаритних розмірів. Однак збільшення довжини і діаметра адсорбера призводить до зростання гідравлічного опору гранул сорбенту в робочий період та при регенерації циркулюючим потоком. Крім цього, при збільшенні довжини адсорбера підтримання вакууму по всій довжині ізоляції складне завдання, що з часом призведе до потрапляння повітря та вологи з навколишнього середовища. Також, при збільшенні габаритів адсорбера, збільшується кількість адсорбуючої речовини, що за логікою дозволяє підвищити його продуктивність. Насправді, додавання кількості сорбенту супроводжуватиметься відповідним зростанням енергетичних витрат на регенерацію та подальше охолодження нової частки сорбенту, додаткового матеріалу корпусу, термоізоляції тощо. Створення

адсорбера збільшеної ємності супроводжуватиметься капітальними витратами. Таким чином, ефективність апарату (з розрахунку на одиницю маси) практично не зміниться.

Автором роботи [2.14] показано, що тривалість регенерації та охолодження адсорбера суттєва більша за час насичення. Для безперервного очищення знадобиться два і більше апарата. Стверджується, щоб скоротити кількість адсорберів n у блоці необхідно мінімізувати відношення часу одного повного періоду до тривалості робочої фази (час захисної дії шару).

Іншими словами, при фіксованій тривалості робочої фази слід прагнути скорочення фрагментів непродуктивної фази циклу. Наприклад на рисунку 2.23 показані критичні частки періоду в інтервалі оптимальних діаметрів адсорбера. Такими являються: процес відведення тепла через стінку адсорбера та нагрівання шару при регенерації циркулюючим потоком.

При використанні для регенерації потоку газу, що гріє (праві графіки на рис. 2.23) актуальним стає розбиття каналу з сорбентом на кілька окремих секцій

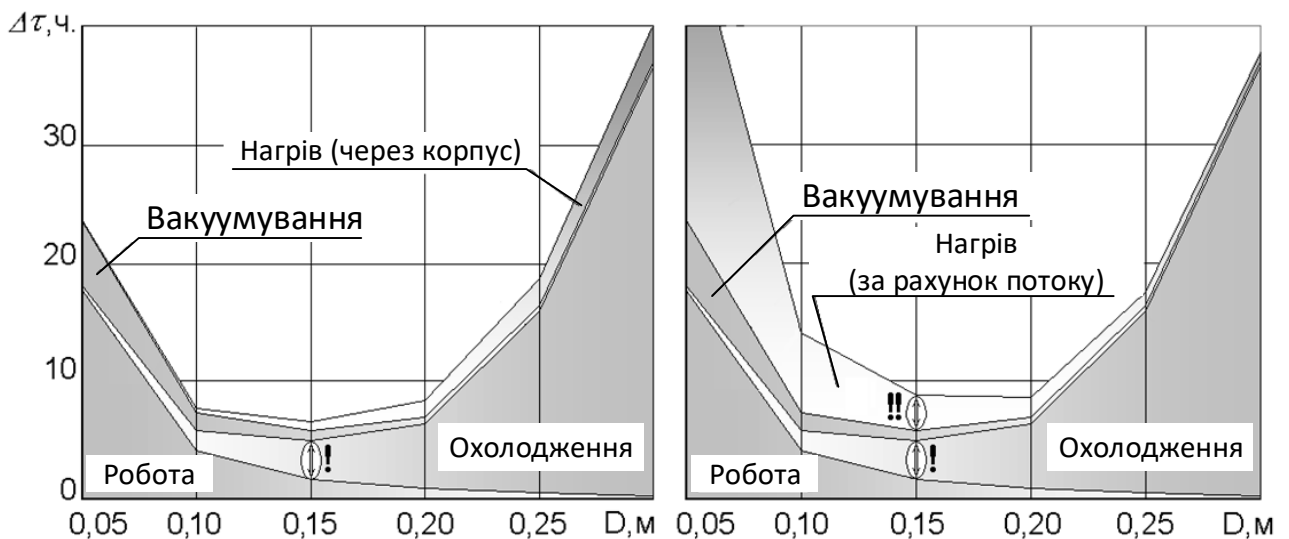


Рис. 2.23 – Тривалість окремих фаз роботи адсорбера за різних способів підведення тепла при регенерації (!) та (!!) – критичні фрагменти непродуктивної фази періоду

Секційні адсорбери мають ряд переваг у порівнянні зі звичайними поздовжніми адсорберами. Серед них:

1. скорочення часу на поздовжнє нагрівання та вакуумування. З урахуванням сталості швидкості руху фронту, що гріє w_{Φ} час нагріву адсорбера при регенерації скоротиться приблизно в z разів;
2. експлуатаційні – зниження теплових втрат та можливість проміжного відбору суміші на аналіз;
3. конструктивні – компактність, простіша заміна секції на нову.

Адсорбційний блок (рис. 2.24) для переробки неонгелієвої суміші складається з двох однотипних секційних адсорберів А1 та А2, основного теплообмінника ТО, вакуумного насоса ВВН, компресора подачі суміші в адсорбційний блок (КЗ-1), закачування продукційного гелію в балони (КЗ-2), компресора скачки неону з адсорберів К4.

Неонгелієва суміш після мембрани скачується мембранним компресором КЗ-1, де стискається до 16 бар. Далі надходить в адсорбційний блок через V1, проходить основний теплообмінник ТО, де охолоджується до 90 К та надходить у два паралельно розміщені блоки адсорберів А1 та А2.

Кожен адсорбер включає по одній зв'язці патронів (рис.2.28), що складається з 7 патронів (рис. 2.25) кожен зовнішнім діаметром 160 мм та завдовжки 1.5 метра, що містить 0.18 м³ сорбенту.

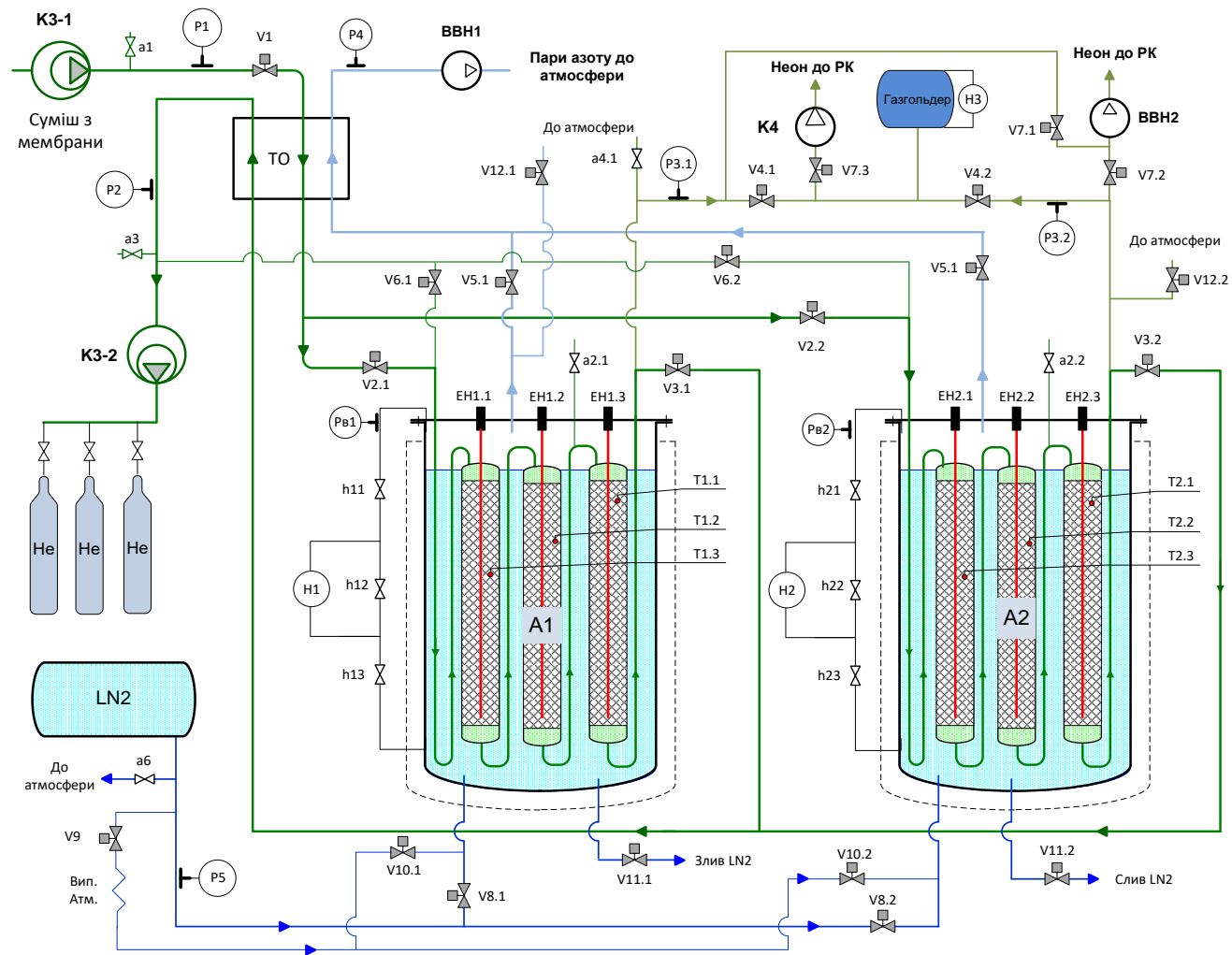


Рис. 2.24 – Технологічна схема установки: А1, А2 – адсорбери; К3-1, К3-2, К4 – компресор; ТО – теплообмінник; ВВН – вакуумний насос; P1-P5 – манометри; Pв1, Pв2 – вакуумметр; Н1, Н2 – диференціальний манометр; V1-V10.2 – автоматичні клапани; а1-а6, h11- h23 – ручні клапани; Вип. Атм. – атмосферний випарник; EH1.1-EH1.6, EH2.1-EH2.6 – електронагрівачі (на схемі представлені не всі).

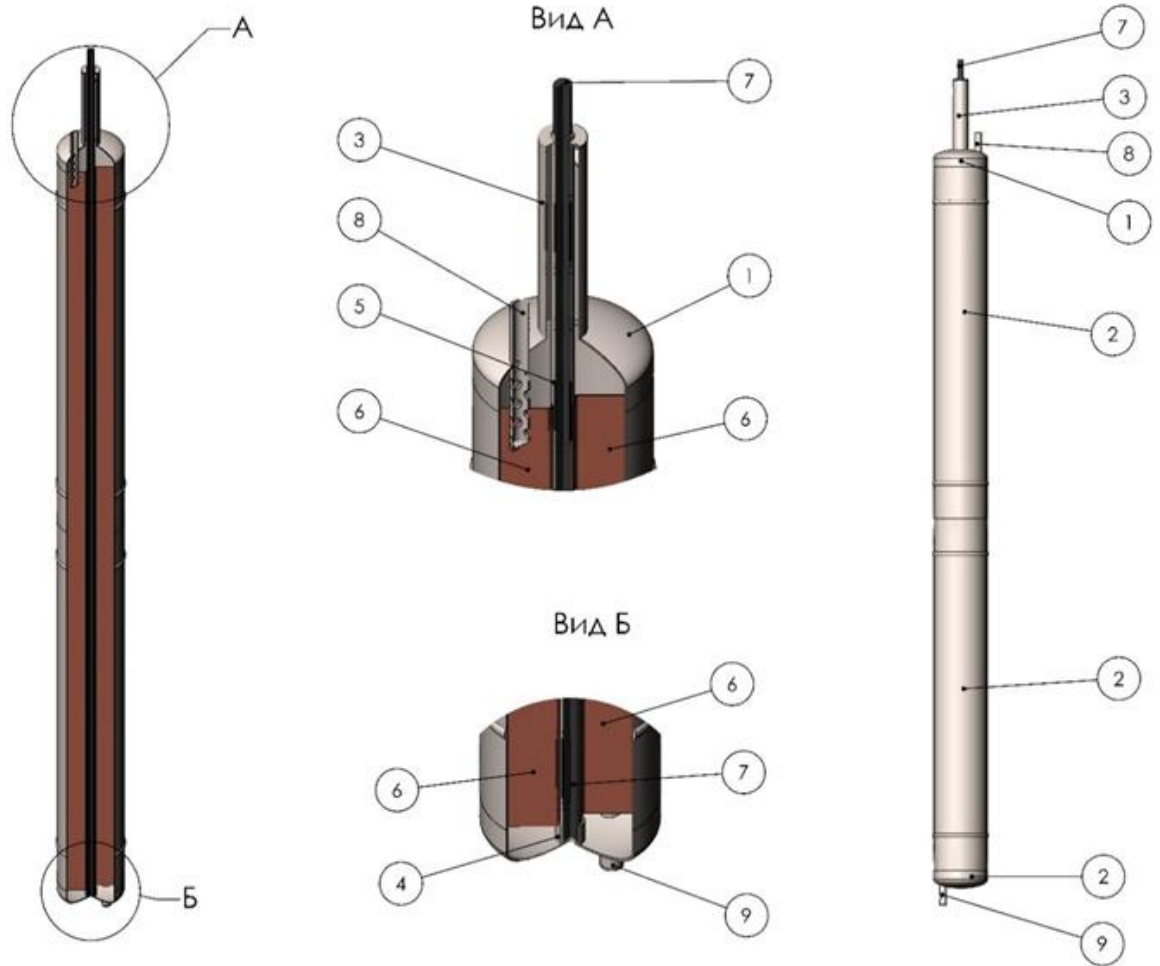


Рис. 2.25 – Патрон адсорбера: 1 – Днище; 2 – Обічайка; 3 – Засипний канал; 4 – Опорна склянка; 5 – Захисний кожух електронагрівача; 6 – Мідні ребра; 7 – Електронагрівач; 8 – Патрубок-фільтр входу суміші; 9 – Патрубок-фільтр виходу суміші.

Відносно невеликий поперечний розмір патронів сприяє ефективному відведенню тепла, що виділяється при поглинанні неону. При цьому низ попереднього та верх наступного патронів з'єднані комутуючими трубками (поз.3, рис 2.26), які утворюють єдиний канал. За рахунок використання таких конструкцій на ділянках, заповнених сорбентом, розділюваний потік рухається зверху вниз. Це сприяє ущільненню шару сорбенту, перешкоджає його зносу та

забезпечує стабільні показники протягом тривалого періоду експлуатації. Потік суміші надходить у центральний патрон адсорбера (поз.4, рис.2.26), наприклад, А1 через автоматичний клапан V2.1 й послідовно проходить решта п'яти патронів, поки не вийде через вихідний патрубок (поз.6, рис.2.27), через клапан V3.1. В результаті проходження адсорбера неон поглинається адсорбентом, а гелій, з концентрацією 99,999%, скачується компресором КЗ-2 в балони, попередньо нагріваючись в теплообміннику ТО до 200 ... 270 К. Подальше підвищення температури потоку відбувається в магістралі за рахунок теплообміну з навколишнім середовищем.

На вході в останній (сьомий) патрон знаходиться патрубок добору суміші на аналіз (поз.6, рис.2.26). Аналіз відбирається через клапан а2.1 (а2.2) Таке рішення дозволяє визначати настання ознак проскоку по Ne. Після виявлення неону в аналізі подачу суміші припиняють. Відбувається перемикання адсорберів, V2.1 і V3.1 закривається, V2.2 та V3.2 відкривається. Паралельно з цим проводиться регенерація адсорбера шляхом відкачування неону, поглиненого адсорбентом.

Відкривається клапан V4.1, включається компресор К4, і неон прямує назад в колону ректифікації для очищення неону від гелію. Для підвищення температури адсорберів використовують нагрівачі ЕН1.1-ЕН1.3, встановлені безпосередньо в патронах адсорбера (поз.7, рис.2.25), для більшого теплового контакту нагрівачі оснащені мідними ребрами (поз.6, рис.2.25). Тиск в адсорбері під час роботи компресора контролюється манометром РЗ.1. Після досягнення заданого розрідження (0,03 МПа) закривають клапан V4.1 й заповнюють систему чистим гелієм, що відбирається з лінії продукційного гелію через клапан V6.1. В період охолодження підживлення гелієм зберігається, щоб запобігти падінню тиску в адсорберах нижче атмосферного рівня.

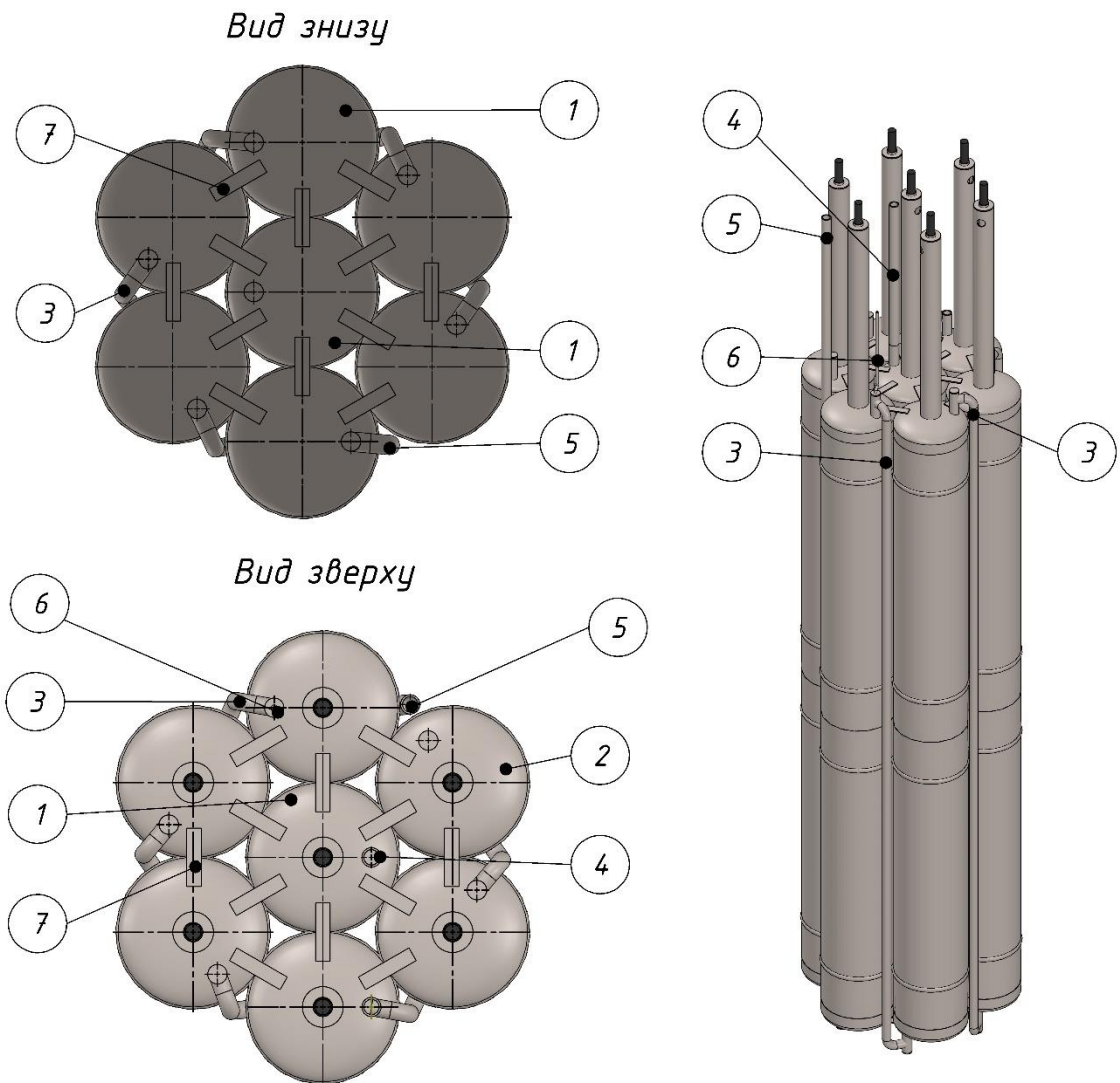


Рис. 2.26 – Зв'язка патронів: Вхідний патрон; 2 – Патрон; 3 – Патрубок зв'язки патронів; 4 – Патрубок входу суміші у зв'язку патронів; 5 – Патрубок виходу суміші із зв'язки патронів; 6 – Патрубок відбору аналізу з патронів (6-ий патрон).

Кожен адсорбер знаходиться усередині азотної ванни [2.39]. Рідкий азот подається через низ адсорбера через V8.1 із цистерни LN2. Підтримка та вимір рівня заповнення азотом адсорбера здійснюється за допомогою диференціального манометра Н1, контроль тиску в азотній ванні здійснюється

манометром Рв1. Азот знаходиться під вакуумом, відкачування парів азоту проводиться вакуумним насосом ВВН, вимірювання вакууму здійснюється манометром Р4.

Витрата потоків через установку визначається характеристиками компресора на лінії готового продукту. При визначенні параметрів вхідного потоку враховується вміст неону віддувочної суміші.

2.3.2. Циклограма роботи блоку періодичної адсорбції. Проектована адсорбційна установка працює періодично. Кожен її цикл супроводжується зміною температури сорбенту від початкової $T_H = 70$ К до кінцевої температури $T_K = 200$ К й назад. Для двоапаратної схеми важливо, щоб час регенерації (відновлення здатності поглинання сорбенту) не перевищував тривалість роботи адсорбера. Як показано на рисунку 2.27, умова безперервного очищення у двох поперемінно працюючих апаратах визначається нерівністю

$$\Delta\tau_1 \geq \Delta\tau_2 + \Delta\tau_3 + \Delta\tau_4 + \Delta\tau_5 + \Delta\tau_6 \quad \text{или} \quad (2.17)$$

$$\frac{\Delta\tau_1}{\Delta\tau_2 + \Delta\tau_3 + \Delta\tau_4 + \Delta\tau_5 + \Delta\tau_6} \geq 1 \quad (2.18)$$

де $\Delta\tau_1$ – тривалість робочої фази;

$$\Delta\tau_1 = \Delta\tau_{1.1} + \Delta\tau_{1.2} \quad (2.19)$$

$\Delta\tau_{1.1}$ – робота адсорбера до виявлення неону у відібраній пробі;

$\tau_{1.2}$ – робота адсорбера після виявлення неону у відібраній пробі;

$\Delta\tau_2 + \Delta\tau_3 + \Delta\tau_4 + \Delta\tau_5 + \Delta\tau_6$ – тривалість непродуктивної частини періоду;

$\Delta\tau_4$ – відкачування залишкових домішок за допомогою вакуум-насоса, включення К4, скачування неону назад у РК;

$\Delta\tau_5$ – поступове охолодження адсорбера шляхом подачі рідкого азоту у ванну, що супроводжується підвищенням тиску (підживленням) чистим продуктом (гелієм);

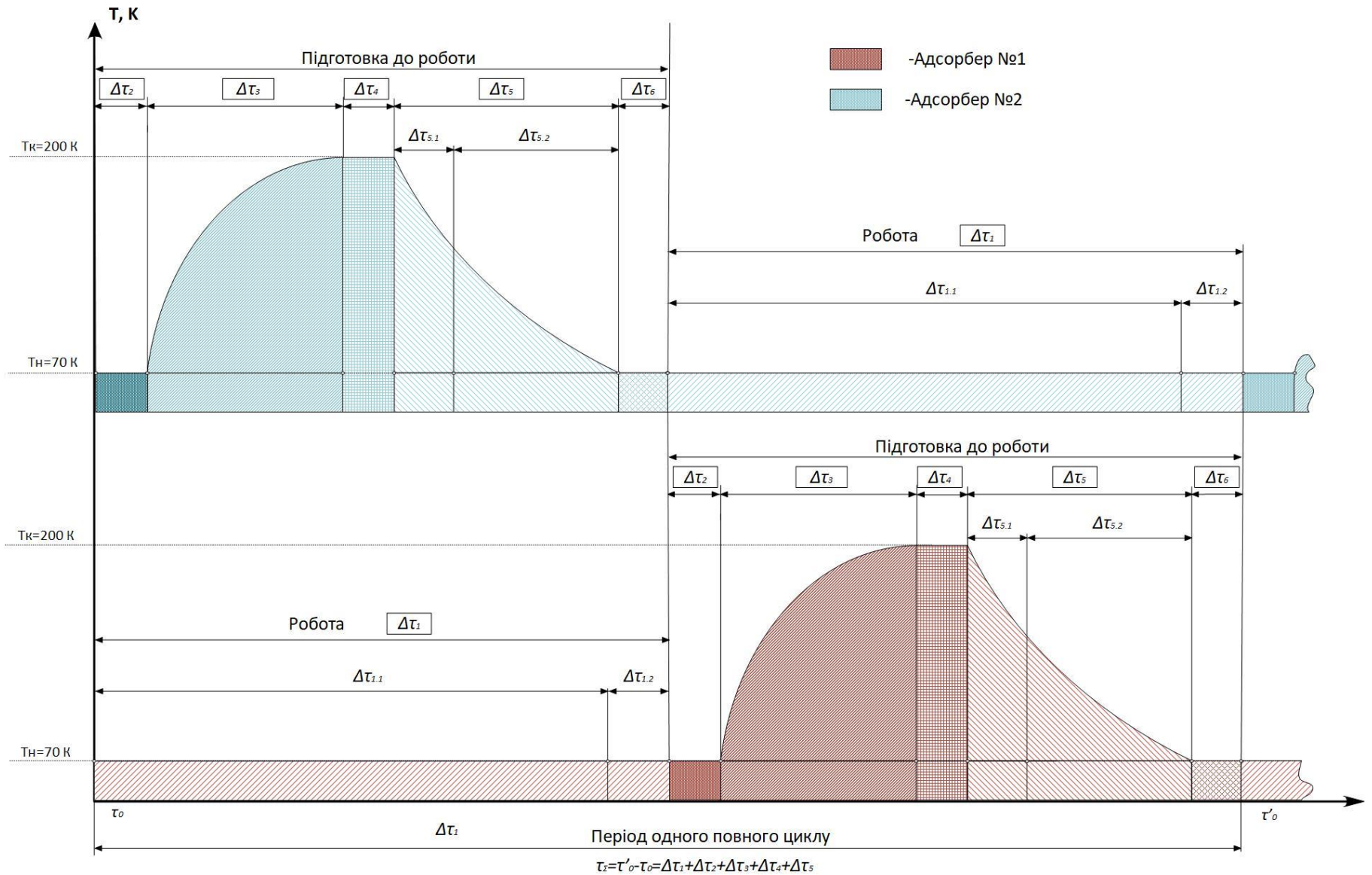


Рис. 2.27 – Циклограма роботи двох поперемінно працюючих адсорберів

$\Delta\tau_6$ – витримка адсорбера у холодному стані (резервний проміжок часу).

$$\Delta\tau_5 = \Delta\tau_{5.1} + \Delta\tau_{5.2} \quad (2.20)$$

$\Delta\tau_{5.1}$ – подача рідкого азоту до азотної ванни;

$\Delta\tau_{5.2}$ – вакуумування азотної ванни.

Головною умовою нормальної роботи при експлуатації адсорбера №1 являється збіг робочої фази після виявлення неону в аналізі $\Delta\tau_{1.1}$ адсорбера №1 з витриманням адсорбера в холодному стані $\Delta\tau_6$ адсорбера №2. Та навпаки.

2.3.3. Алгоритм управління адсорбером. Алгоритм управління адсорбційним блоком має кілька режимів, що відповідають послідовним фазам процесу, описаним у Розділі 2.3.2. Перехід у потрібний режим здійснюється за дотримання певних умов (послідовностей у роботі блоку). У кожній із фаз (циклів) система працює або в ручному, або в автоматичному режимі. Перемикання між рівнями здійснюється відповідною кнопкою.

У ручному режимі управління пневмоклапанами відбувається на розсуд оператора. Ручний режим найкраще використовувати під час пусконаладжувальних робіт, при виведенні блоку з експлуатації, під час ремонтних робіт.

В автоматичному режимі клапани керуються програмою та оператору недоступне керування ними. Після переходу з автоматичного режиму в ручний та назад, налаштування положення клапанів зберігається.

Система у всіх фазах стежить за технологічними параметрами установки (див. попередній розділ). Якщо параметр виходить за межі – програма сигналізує про це (візуальним та звуковим способом), та виконує певні дії для виходу на оптимальний режим роботи.

Для кращого опису роботи програми алгоритми управління наведені нижче. Нехай адсорбер А1 (рисунок 2.26) перебуває у роботі ($\Delta\tau_1$), а адсорбер А2 перебуває у стадії підготовки до роботи ($\Delta\tau_4$).

Робоча фаза Δt_1 (рисунок 2.28)

Умова роботи:

- адсорбер А1 задутий чистим гелієм;
- надійшов сигнал з адсорбера А2, що в пробі було виявлено неон;
- азотна ванна АВ1 заповнена рідким азотом під вакуумом.

Подача Ne-He суміші здійснюється через автоматичні клапани V2.1 та V3.1. При цьому подача суміші в адсорбер А2 припиняється, клапани V2.2 та V3.2 закриваються. Контроль тиску в патронах адсорбера здійснюється за допомогою датчика тиску P3.1 на робочому рівні.

Підтримка рівня в АВ1 здійснюється за допомогою датчика рівня Н1 (диференціального датчика тиску). Він зчитує різницю між тиском в нижній (мокрій) частині азотної ванни, та парової області азотної ванни. Для стабільного охолодження патронів в азотній ванні необхідна підтримка рівня більше 1,8 метрів (повне покриття патронів азотом), але менше 2 метрів – переповнення азотної ванни та можливе попадання рідкого азоту в систему відкачування парів азоту. Якщо Н1 менше 1,8 м, відкривається V8.1 та відбувається подача рідкого азоту з цистерни. У разі коли $H1 > 2$ припиняється подача азоту АВ1, V8.1 закривається. Ця умова виконується під час роботи адсорбера безперервно.

Подача Ne-He суміші здійснюється через автоматичні клапани V2.1 та V3.1. При цьому подача суміші в адсорбер А2 припиняється, клапани V2.2 та V3.2 закриваються. Контроль тиску в патронах адсорбера здійснюється за допомогою датчика тиску P3.1 на робочому рівні.

Під час проходження суміші неон поглинається адсорбентом. Але адсорбент насичується неоном, його поглинальна здатність погіршується, на вході в останній (сьомий) патрон встановлений патрубок відбору частини суміші на аналіз. Відбір проби здійснюється через ручний клапан 2.1 й здійснюється під час роботи адсорбера. Оскільки результат аналізу проби видається аналітичним обладнанням не миттєво, останній патрон (сьомий) запобігає лінії видачі чистого гелію від неону. Після виявлення у пробі

присутності неону відбувається перемикання адсорберів. Закриваються клапани V2.1 та V3.1, й вводиться до роботи адсорбер A2, клапани V2.2 та V3.2. Подача рідкого азоту до азотної ванни припиняється, V8.1 закривається. Починається процес регенерації адсорбера (непродуктивна фаза циклу).

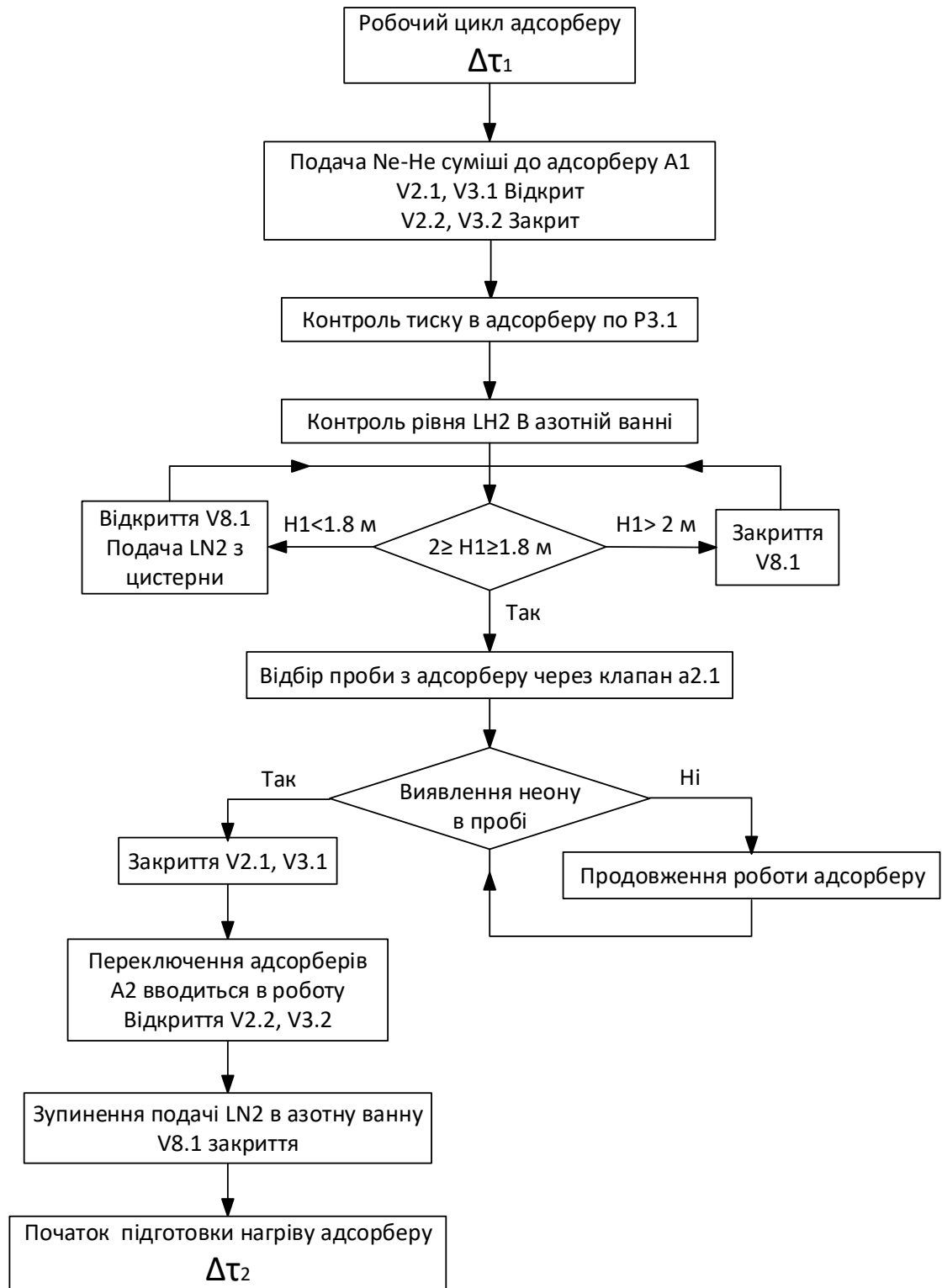


Рис. 2.28 – Алгоритм керування робочої фази $\Delta\tau_1$

Початок підготовки нагріву адсорбера $\Delta\tau_2$ (рисунок 2.29)

Для нагрівання патронів необхідно злити рідкий азот із азотної ванни. Для цього необхідно підвищити тиск у азотній ванні, тому припиняється відкачування парів азоту вакуумним насосом ВВН1, клапан V5.1 закривається.

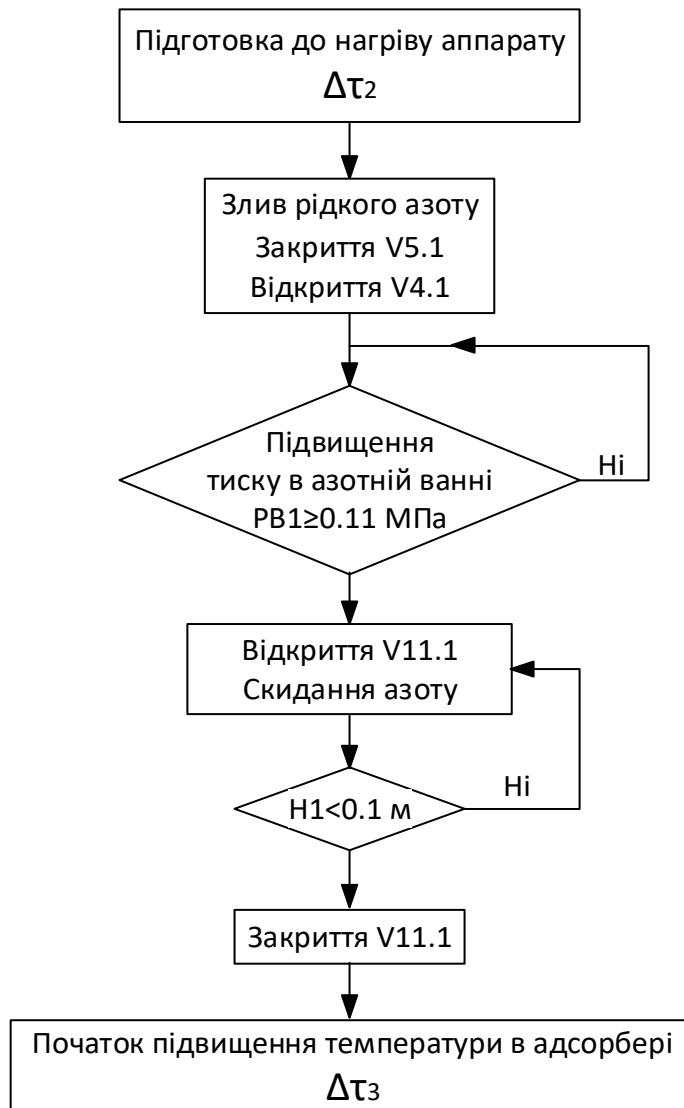


Рис. 2.29 – Алгоритм управління підготовки нагріву адсорбера $\Delta\tau_2$

Оскільки під час зливу азоту з АВ підвищується температура самого адсорбера, то для запобігання підйому тиску всередині патронів відкривається V4.1 через який неонова суміш направляється в газгольдер, об'ємом 4 м³. Рівень наповнення газгольдера вказується механічним датчиком рівня НЗ. При досягненні тиску в азотній ванні більше 0,11 МПа

відкривається клапан зливу азоту в атмосферу – V11.1. У разі необхідності швидкого підйому тиску АВ частину азоту з цистерни направляють через повітряний випарник в ванну (відкривають V9 і V10.1). Головною умовою повного зливу азоту через V10.1 є показання датчика рівня Н1 < 0,1 м. Після чого закривається V11.1 та програма починає наступну фазу

Початок підвищення температури в адсорбері $\Delta\tau_3$ (рисунк 2.30)

Після випорожнення азотної ванни програма включає електронагрівачі ЕН1.1-ЕН1.7. Контроль температури в патронах здійснюється вбудованими датчиками температури Т1.1-Т1.7 відповідно. Нагрівачі ЕН1.1-ЕН1.7 включені до тих пір, поки всі датчики температури не вкажуть, що температура в патронах більше 200 К. Після досягнення необхідної температури програма відключає нагрівачі та переходить до фази $\Delta\tau_4$.

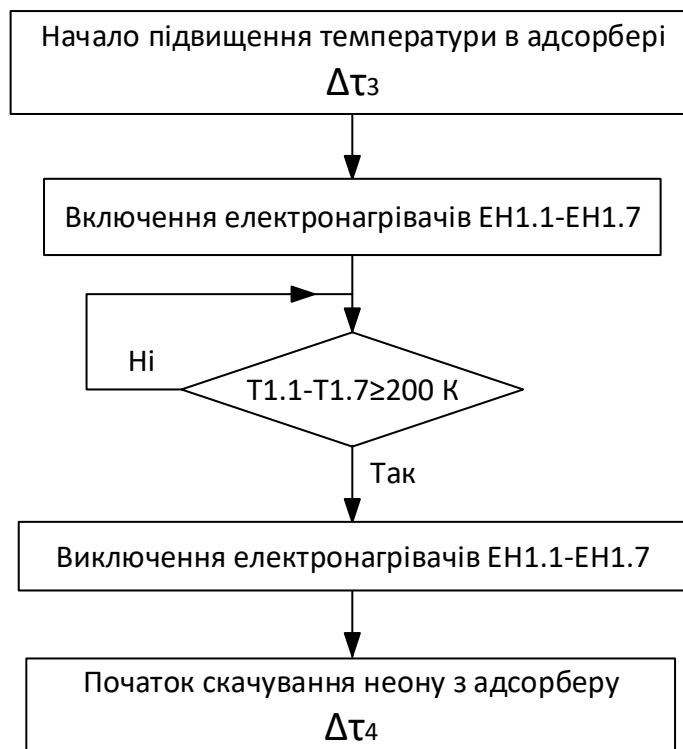


Рис. 2.30 – Алгоритм управління підвищення температури в адсорбері $\Delta\tau_3$

Початок завантаження неонові суміші з адсорбера $\Delta\tau_4$ (рис. 2.31)

Для повної регенерації адсорбера необхідно завантажити як можна більше неону з нього, тобто відвакуувувати патрони. Оскільки більшість компресорів не призначена для роботи в області вакуумних тисків, в блоці передбачений додатковий вузол вакуумування адсорберів за допомогою вакуумного насоса ВВН2. Для цього закривається клапан V4.1, відкривається V7.1, включається ВВН2. При досягненні тиску в адсорбері рівного 100 mTorr (P3.1), вакуумування патронів припиняється, закривається V4.1, вимикається ВВН2.

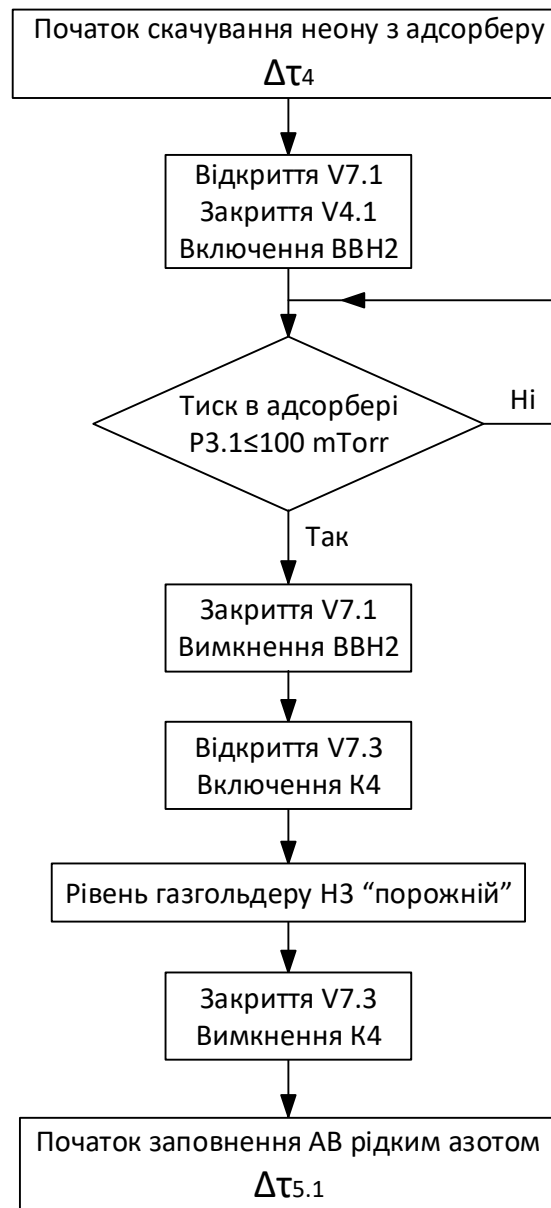


Рис.2.31 – Алгоритм управління завантаження неонові суміші з адсорберу $\Delta\tau_4$

Оскільки частина суміші знаходиться в газгольдері, спорожнення його здійснюється включенням у роботу мембранного компресора К4 через відкритий клапан V7.3. При досягненні рівня газгольдера порожнього стану датчик рівня НЗ замикається та подає сигнал про те, що газгольдер «порожній». Після отримання сигналу програма вимикає компресор К4 та закриває клапан V7.3. Наступний крок – початок охолодження адсорбера.

Початок заповнення азотної ванни рідким азотом $\Delta t_{5.1}$ (рис. 2.32)

Оскільки азотна ванна відігріта і має температуру приблизно рівну 200 К, при подачі в неї рідкого азоту через V8.1 він почне інтенсивно випаровуватися. При цьому відведення парів з азотної ванни через клапан V5.1 непрактичне, так як це призведе до величезного навантаження на ВВН1, та його виходу з ладу. Щоб не допустити цього в системі передбачена додаткова лінія скидання парів азоту в атмосферу через клапан V12.1. Тому при охолодженні азотної ванни відкривається V12.1 та здійснюється подача рідкого азоту через V8.1.

Паралельно із заповненням азотної ванни, до патронів адсорбера подається чистий гелій через клапан V6.1. Чистий гелій відбирається після проходження основного теплообмінника. Заповнення відрегенованих патронів необхідно, щоб уникнути різкого підвищення тиску в патронах адсорбера з 100 mTorr до 2 МПа при подачі в нього суміші з мембранного блоку, та руйнування структури адсорбенту (його розрихлення, отже, втрати селективності).

Під час наповнення (охолодження) азотної ванни контроль тиску в порожнині здійснюється датчиком тиску Pв1. Щоб не допустити тиску в азотній ванні більшого, ніж у цистерні з рідким азотом, дотримується умова $P_{в1} < 0.2$ МПа. У разі $P_{в1} > 0.2$ МПа припиняється подача рідкого азоту в азотну ванну (V8.1 закривається), й програма очікує, поки тиск в АВ буде менше 0.15 МПа, після чого подача азоту відновлюється

Набір рівня у АВ здійснюється до тих пір, поки рівень у АВ (Н1) не досягне 2 м, після чого V8.1 закривається. При цьому контроль тиску АВ,

описаний вище, здійснюється безперервно під час наповнення АВ. Після завершення набору програма переходить до вакуумування азотної ванни.

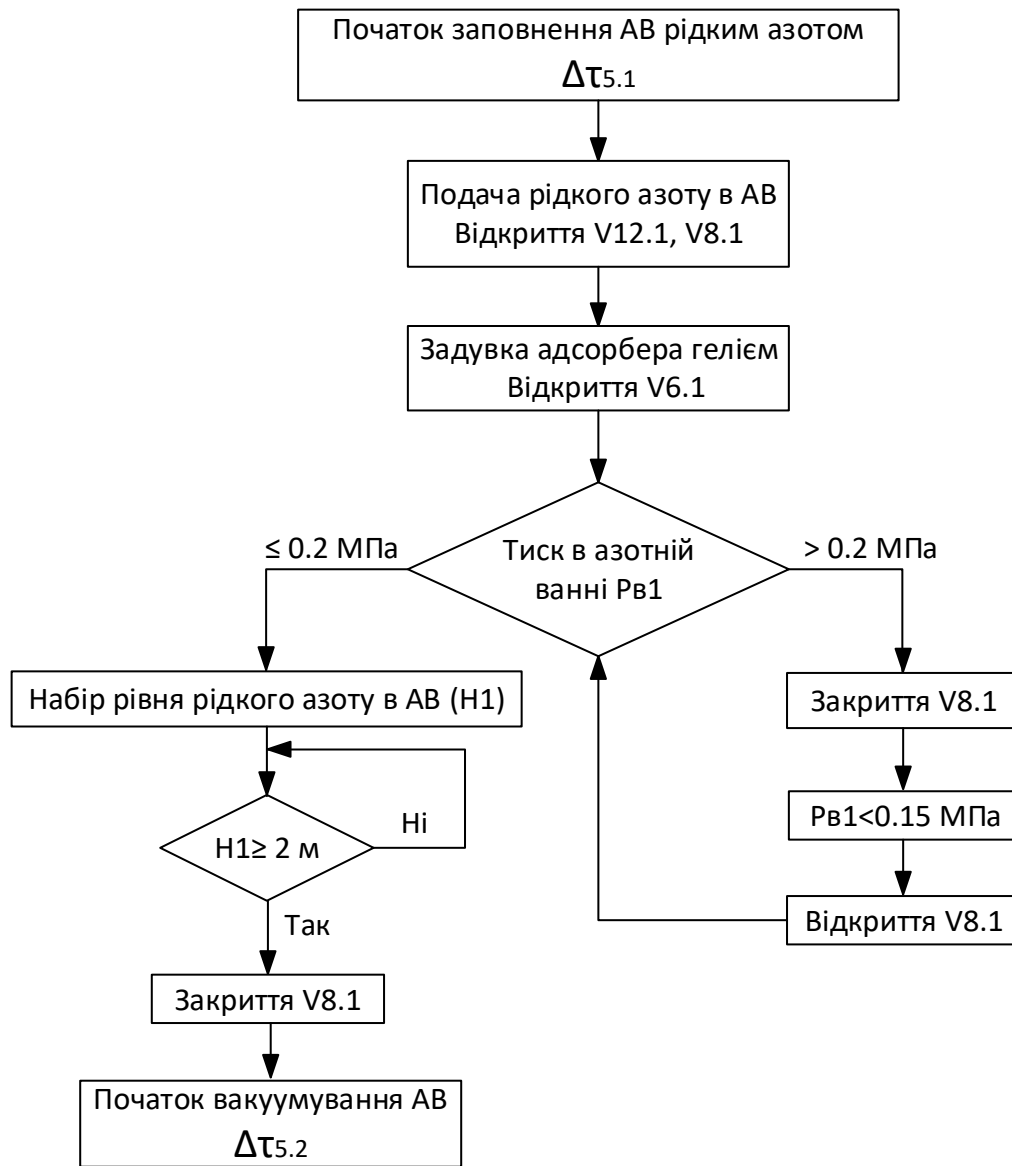


Рис. 2.32 – Алгоритм управління заповнення азотної ванни рідким азотом $\Delta\tau_{5.1}$

Початок вакуумування азотної ванни рідким азотом $\Delta\tau_{5.2}$ та витримання адсорбера в холодному стані $\Delta\tau_6$ (рис. 2.33)

Вакуумування АВ здійснюється ВВН1, тиск на всмоктуванні насоса вимірює датчик тиску P4. Відкачування парів із азотної ванни №1

відбувається через клапан V5.1 (відкривається), при цьому V12.1 закривається.

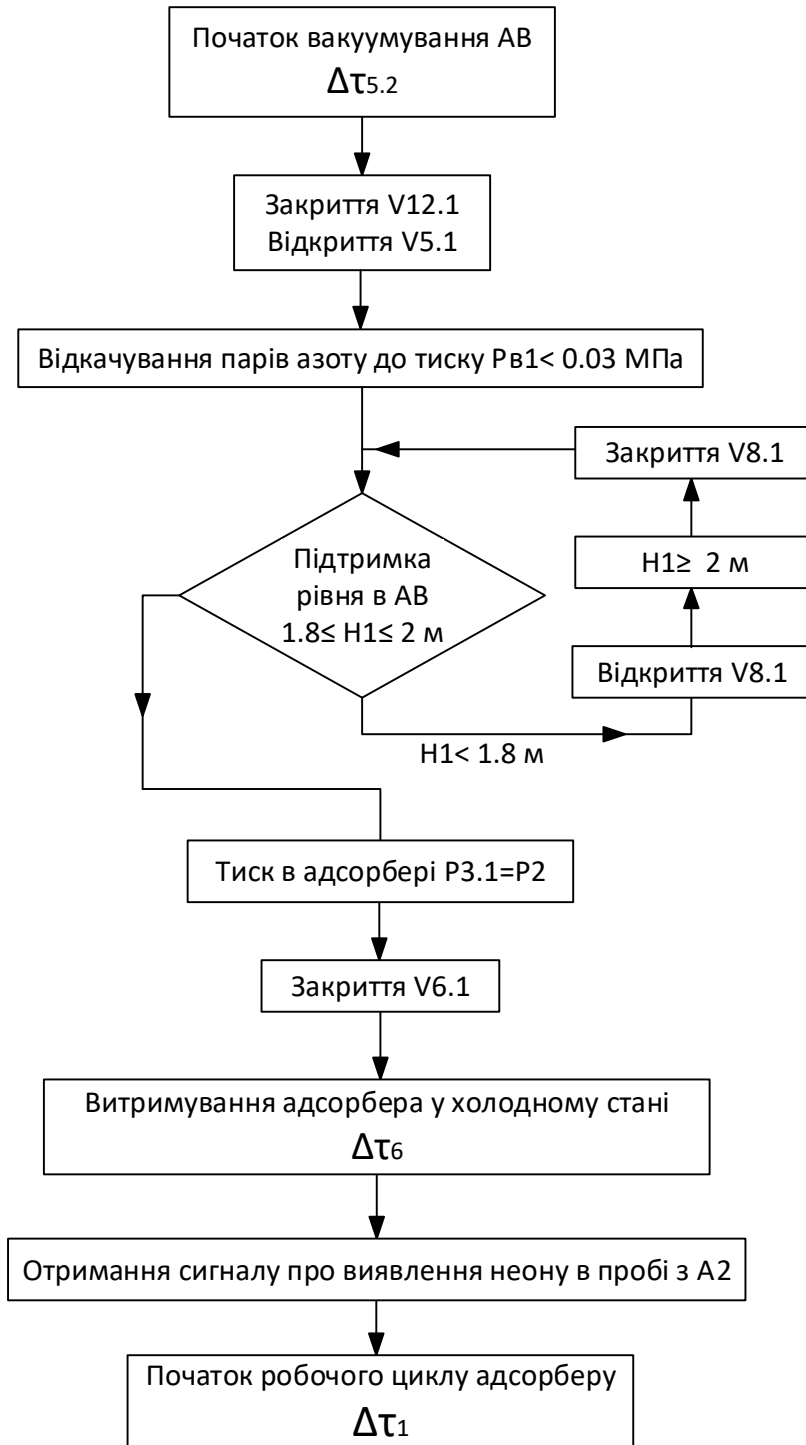


Рис. 2.33 – Алгоритм управління вакуумування азотної ванни рідким азотом $\Delta\tau_{5.2}$ та витримування адсорбера в холодному стані $\Delta\tau_6$

Скачування парів з АВ здійснюється доти, доки тиск у азотній ванні по P_{в1} не буде менше 0.03 МПа. При цьому підтримання рівня Н₁ у

допустимому діапазоні ($1.8 < H1 < 2$ м) триває як при вакуумуванні, так і роботі адсорбера. У міру вирівнювання температури патронів та азотної ванни, тиск у патронах (P3.1) та на виході з ТО (P2) вирівнюється. Після досягнення умови $P3.1 = P2$ подача чистого гелію припиняється, V6.1 закривається. Програма сигналізує, що адсорбер готовий до роботи. У цей час адсорбер А1 перебуває у холодному стані $\Delta\tau_6$.

Після отримання сигналу про виявлення неону в пробі адсорбера А2 відбувається перемикання адсорберів, адсорбер А1 вводиться в експлуатацію (V2.2 та V3.2 закриваються, V2.1 та V3.1 відкриваються).

Висновки до другого розділу

1. При збагаченні у дефлегматорі Ne-Ne-суміші, що подається з кількох ПРУ, потрібна установка редукторів на виході з кожного блоку. Тиск після всіх редукторів встановлюється на величину, що відповідає рівню в блоці з мінімальним робочим тиском.

2. У разі подачі рідкого азоту для криогенного забезпечення дефлегматора від віддаленої ПРУ потрібна ефективна (переважно вакуумна) теплоізоляція ліній у поєднаннях з паровідділювачами N_2 .

3. З метою підвищення надійності дефлегматорів доцільно використовувати замість класичних поплавкових регуляторів систему автоматичного регулювання рівнів рідкого холодоагенту (N_2) й азотного конденсату.

4. Переробка побічного потоку (гелієвої віддувки) дозволяє забезпечити практично безвідходну технологію поділу Ne-Ne-суміші.

5. Включення мембранного модуля перед адсорберами в контурі поділу гелієвої віддувки дозволяє збільшити тривалість циклу адсорбції та знизити експлуатаційні витрати за рахунок економії холодоагенту та витрат на регенерацію.

6. Автоматичне управління роботою блоку адсорберів дозволяє скоротити чисельність обслуговуючого персоналу, сприяє надійній та безаварійній роботі обладнання, гарантує отримання гелію високої чистоти (99,999...99,9999%).

Список використаних літературних джерел до другого розділу:

2.1 Лавренченко Г. Про пуск в експлуатацію великотоннажної ПРУ на ВАТ "МК"Азовсталь // Технічні газы. 2008. № 6. С. 34-41..

2.2 Roland Dobbs. Helium Three: international Series of Monographs on Physics. New York: Oxford University Press, 2000. 1057 p.

2.3 Досвід створення промислових установок для конденсаційного збагачення Ne-Ne суміші, що отримується з атмосферного повітря / Бондаренко В. та ін. // Холодильна техніка та технологія. 2010. № 3. С. 23-70..

2.4 Кошевий С. О. Підвищення ефективності технології очищення неонгелієвої суміші на основі газодинамічних кріогенераторів : дис. на здобуття наук. ступеня кандидата технічних наук : 05.05.14 : захист 14.03.2011 / наук. кер. Бондаренко В.Л. Одеса, 2011. 183 с.

2.5 Бондаренко В. , Кошевий С. Підвищення ефективності промислових дефлегматорів // Холодильна техніка і технології. 2006.№ 2. С. 5-8.

2.6 Головка Г.А. Установки для виробництва інертних газів. Ленінград: Машинобудування, 1974. 383.

2.7 Системи кріогенного забезпечення процесів виробництва рідкісних газів за $T = 63 - 78 \text{ K}$ / Бондаренко В.Л. та ін. // Технічні газы. 2003. № 4. С. 39-44.

2.8 Кошовий С. О. Підвищення ефективності технології очищення неонгелієвої суміші на основі газодинамічних кріогенераторів : дис. на здобуття наук. ступеня кандидат технічних наук : 05.05.14 : захист 14.03.2011 / наук. кер. Бондаренко В.Л. Одеса, 2011. 183 с.

2.9 Техніко-економічне обґрунтування ступеня попереднього очищення Ne-He-суміші / Бондаренко В. та ін. // Технічні газы. 2001. № 1; 2. С. 20-23.

2.10 Bondarenko V.L , Dyachenko T.V., Simonenko Yu.M. Technology for Ne–He mixture enrichment in stepped reflux condensers // Chemical and Petroleum Engineering. 2010. № 46. P. 281-290. URL: <https://doi.org/10.1007/s10556-010-9329-2>.

2.11 Бондаренко В.Л., Симоненко О.Ю., Дьяченко О.В. Вилучення концентрату гелію з побічних продуктів аміачного виробництва // Холодильна техніка і технологія. 2007. № 4. С. 18-26.

2.12 Покоління нової техніки для кріогенного виробництва неону та гелію / Рура В.Н. та ін. // Технічні газы. 2001. № 3. С. 37-44.

2.13 Simonenko Y. Preliminary Enrichment of Neon-Helium Mixture in Reflux Condensers. *Cryogenics 2000.* : Proceedings of the 6th Cryogenics Conference, Prague, 10 October 2000. P. 177–180.

2.14 Конденсаційні системи збагачення Ne-He суміші та досвід їх впровадження на нижнетагільському металургійному комбінаті// Дьяченко Т.В. та ін. // Технічні газы. 2009. № 6. С. 66-70.

2.15 Системи охолодження апаратів конденсаційного очищення Ne-He суміші на рівні температур 68...78 К ОХОЛОДЖЕННЯ / Бондаренко В.Л. та ін. // Технічні газы. 2017. № 3. С. 18-25.

2.16 Медушевський Є.В. Системи регулювання рівня рідких кріопродуктів у дефлегматорах неонгелієвої суміші // Холодильна техніка та технологія. 2022., вип. 2 Т. 58. С. 21-30. URL: <https://doi.org/10.15673/ret.v58i2.2382>.

2.17 Васютинский С.Ю. Теоретичні основи кріогенної техніки (основні процеси та цикли): підручник для вузов. Одеса: Астропринт, 2009. 240 с..

2.18 Arkharov A.M., Arkharov I.A., Bondarenko V.L. Neon-Helium Mixtures Separation by Adsorption and Freezing. *4th Annual Polymer Producers*

Conference : Topical Conference Proceedings, AIChE 2000 Spring National Meeting., Atlanta, GA, USA, 5 March 2000. New York, 2000. P. 71–79..

2.19 Симоненко Ю.М. Криогенні методи отримання гелію з атмосфери // Холодильная техника и технологии. 2014., вип. 2 Т. 50. С. 67-70. URL: <https://doi.org/10.15673/0453-8307.2/2014.32631>.

2.20 Бондаренко В.Л., Симоненко Ю.М., Медушевський Є.В. Бондаренко В., Симоненко Ю., Медушевський Є. Комбінована установка для отримання гелію високої чистоти. *Матеріали 81 наукової конференції викладачів академії ОНАХТ*, м. Одеса, 27-30 квіт. 2021 р.

2.21 Дросельні цикли зрідження неону на базі мембранних компресорів / Бондаренко В.Л. та ін. // Холодильна техніка і технологія. 2007.№ 3. С. 13-19.

2.22 Дросельні цикли зрідження неону в установках одержання чистого неону та його ізотопів / Бондаренко В. та ін. // Технічні гази. 2007. № 6. С. 51-56.

2.23 Дьяченко О. В. Вдосконалення систем охолодження у технологіях отримання газів високої чистоти : дис. на здобуття наук. ступеня кандидата технічних наук : 05.05.14 : захист 22.06.2009 / наук. кер. Бондаренко В. Л. Одеса: ОДАХ, 2009. 216 с.

2.24 Bondarenko V.L., Simonenko Yu.M, Diachenko O.V. Neon Throttle Liquefiers in Installations for Producing Light Inert Gases and Neon Isotopes. *The International Conference on Cryogenics and Refrigeration* : Proceedings of ICCR'2008., Shanghai, 5 April 2008. P. 239–243..

2.25 Bondarenko V.L., Diachenko T.V., Diachenko O.V. Neon Liquefiers and Their Usage in the Installations for Rare Gases Extracriion. *Cryogenics 2008* : Proc. 10 Int. Conf., Prague, 21 April 2008. 2008. P. 331–336..

2.26 Бондаренко В.Л., Дьяченко О.В., Симоненко Ю.М. Отримання концентрату ^{20}Ne у вихрових камерах // Холодильна техніка і технологія. 2006.№ 2. С. 13-18.

2.27 Симоненко Ю.М., Матвеев Е.В. Контури кріогенного забезпечення в установках одержання ізотопів неону. *Стан, досягнення і перспективи холодильної техніки і технології* : Зб. тез доп. Всеукр. науково-техн. конф. молодих вчен. і аспірантів, м. Одеса, 20 квіт. 2015 р. 2015. С. 119–120.

2.28 Матвеев Е.В. Підвищення ефективності методу ректифікації поділу неону на ізотопні компоненти : дис. на здобуття наук. ступеня кандидата технічних наук : 05.05.14 : захист 24.07.2017 / наук. кер. Бондаренко В.Л. Одеса, 2017. 184 с.

2.29 Кріогенне забезпечення ректифікаційних колон для отримання неону та його стабільних ізотопів / Бондаренко В.Л. та ін. // *Технічні гази*. 2015.№ 5. С. 36-49.

2.30 Симоненко Ю. Науково-технологічні основи підвищення ефективності кріогенної сепарації рідкісних газів : дис. на здобуття наук. ступеня доктора технічних наук : 05.05.14 : захист 25.03.2010 / наук. кер. Бондаренко В.Л. Одеса: ОДАХ, 2010. 444 с.

2.31 Бондаренко В.Л., Симоненко Ю.М., Медушевський Є.В. Бондаренко В., Симоненко Ю., Медушевський Є. Комбінована установка для отримання гелію високої чистоти. *Матеріали 81 наукової конференції викладачів академії ОНАХТ*, м. Одеса, 27-30 квіт. 2021 р.

2.32 Malkov M.P. Malkov / za red. Spravochnik po fiziko-tekhnicheskim osnovam krioheniki. Moskva: Enerhoatomizdat, 1985. 431 s..

2.33 Bondarenko V.L., Arkharov A.M., Golubev A.A. Pilot Commercial Plant for High Purity Neon Production. *20th International Congress of Refrigeration* : Preprints, Sydney, 19 September 1999. 1999. P. 1–5.

2.34 Бондаренко В.Л., Медушевський Є.В., Симоненко Ю.М. Розділення неонгелієвої суміші в комбінованій установці // *Холодильна техніка та технологія*. 2021., вип. 2 Т. 57. С. 68-73. URL: <https://doi.org/10.15673/ret.v57i2.2024>

2.35 Bondarenko V. , Simonenko Y. , Chyhrin A. , Medushevsky E. Energy-Saving Technologies in Industrial Neon Production Plants // Chemical and Petroleum Engineering. 2022.№ 58. P. 33-41. URL: <https://doi.org/10.1007/s10556-022-01051-x>.

2.36 Бондаренко В. Л., Симоненко Ю. М. Технології вилучення рідкісних газів. Одеса: Астропринт, 2013. 306 с.

2.37 Є.В. Медушевський, Ю.М. Симоненко. Дослідження багатоцільової промислової установки для отримання криптону та ксенону високої чистоти // Холодильна техніка та технологія. 2022., вип. 1 Т. 58. С. 21-30. URL: <https://doi.org/10.15673/ret.v58i1.2313>.

2.38 Оптимізація геометрії адсорберів, що використовуються в технологіях очищення рідкісних газів / Бондаренко В. та ін. // Технічні газы. 2010.№ 5. С. 12-23.

2.39 A.M. Arkharov, V.L. Bondarenko, Yu.M. Symonenko. Increasing of separator efficiency of neon-helium mixture by using the unmachine devices. «Cryogenics '98». : Proc. 5 Int. Conf., Praha., 12 May 1998. P. 70–73.

2.40 Методи забезпечення криогенних температур в установках збагачення неонгелієвої суміші / Бондаренко В. та ін. // Refrigeration Engineering and Technology. 2018., вип. 5 Т. 54. С. 77-82. URL: <https://doi.org/10.15673/ret.v54i5.1266>

2.41 Симоненко Ю. Енергозберігаючі технології в установках для отримання неона і гелія високої чистоти // Холодильна техніка та технологія. 2014., вип. 4 Т. 50. С. 4-12. URL: <https://doi.org/10.15673/0453-8307.4/2014.28044>.

2.42 Технології одержання ізотопів неону (^{20}Ne , ^{22}Ne) / Бондаренко В. та ін. // Холодильна техніка і технологія. 2006.№ 5. С. 5-12.

2.43 Бондаренко В.Л., Симоненко Ю.М., Медушевський Є.В. Технології енергозбереження в виробництві рідкісних газів. // XIII всеукраїнська науково-технічна конференція «Сучасні проблеми холодильної техніки і технології», м. Одеса, Україна, 23 верес. 2021 р. С. 162.

РОЗДІЛ 3.

АВТОМАТИЗАЦІЯ ПРОЦЕСІВ РОЗДІЛЕННЯ СУМІШЕЙ НА ОСНОВІ
КРИПТОНУ ТА КСЕНОНУ

3.1. Технології очищення важких інертних газів

3.1.1. Обґрунтування послідовності переробки газових концентратів. У розділі №1 розглянуто джерела сирих сумішей, які містять важкі інертні гази. Залежно від технології отримання концентрація домішок у таких сумішах може коливатися від часток відсотка до десятків відсотків (табл. 3.1). У разі вторинного використання Kr та Xe (розділ 1, п. 1.3.3) склад побічних продуктів залежить від сфери використання. Наприклад, у сумішах, отриманих в результаті рециклінгу ксенон-анестетика в медичній практиці, переважають волога, діоксид вуглецю та компоненти атмосферного повітря (N_2 ; O_2). У той же час як ксенонові суміші, утворені на підприємствах напівпровідникової промисловості, містять аргон, тетрафторметан і вуглеводні у вигляді парів масла вакуумної техніки.

Таблиця 3.1.

Концентрації цільових продуктів (Kr+Xe) в залежності від методу отримання сирих та утилізації вторинних сумішей

№	Вилучення та збагачення		Вторинне концентрування		Побічні домішки
	Джерело	Концентрація	Технологія	Концентрація	
1.	ПРУ та Kr-колона	0,2 %	Гідрування +ректифікація	99,5%	O_2 ; CF_4 ; C_2F_6 ; C_mH_n
2.	ПРУ (фракція безпеки)	0,02 %	Адсорбція + заміщення	4...12 %	N_2 ; C_mH_n ; O_2 ; N_2O ;
3.	Віддувка NH_3 (CH_4 -фракція)	0,005 %	Ступенева ректифікація	60%	CO ; C_mH_n
4.	Утилізація Kr-Xe- сумішей	5...20 %	Адсорбція +ректифікація	99,8%	Ar; N_2 ; O_2 ; CO_2

З таблиці 3.1. випливає, що багатоконпонентні суміші на основі

криптон та ксенон містять безліч побічних газів з різними властивостями. Відмінності в температурах кипіння цільових продуктів і деяких домішок показані в таблиці 3.2 [3.1, 3.2]. Відмінності P - T -залежностей дозволяють відокремлювати Kr та Xe від побічних речовин методами фазової сепарації. Серед них: безперервний процес ректифікації [3.3, 3.4] та періодичний процес виморожування [3.5]. Для реалізації названих способів очищення потрібно забезпечити певні рівні температур, при яких компоненти, що розділяються, знаходяться в різних агрегатних станах, наприклад, рідина-пар або пар-тверде тіло.

Таблиця 3.2.

 P - T - залежності для Kr, Xe та побічних компонентів

P , МПа →	5	4	3	2	1	0,5	0,2	0,1	0,05	0,02	0,01
↓ Речовина ↓	Температури фазової рівноваги, T , К										
Азот	>Kr	>Kr	124	116	104	94,0	83,6	77,2	71,8	65,8	62,1
Оксид вуглецю	>Kr	>Kr	130	121	109	98,9	88,1	81,5	75,9	69,7	63,5
Аргон	>Kr.	146	139	130	117	106	94,3	87,2	81,5	75,4	71,4
Кисень	154	149	142	133	120	109	97,2	90,1	83,9	77,1	72,7
<i>Метан</i>	>Kr	186	177	166	149	135	121	112	104	95,1	89,6
Криптон	206	198	189	177	159	145	129	120	112	104	98,8
<i>Фреон R14</i>	>Kr	>Kr	220	207	188	173	156	145	136	126	119
Ксенон	282	272	259	243	219	199	178	165	155	144	137
<i>Етан</i>	>Kr	296	283	266	241	220	198	184	172	159	150
<i>Оксид азоту</i>	293	283	272	257	235	217	197	184	174	166	161
<i>Фреон R116</i>	>Kr	>Kr	>Kr	276	252	231	209	195	183	170	163
Вуглекислота	287	278	268	254	233	216	203	195	186	177	170
Водяна пара	537	524	507	486	453	425	393	373	354	333	319

Примітка. «>Kr» – перевищує критичний параметр. (У умовах система неспроможна розпадатися на дві рівноважні фази – рідина й пар).

Ще одним прикладом періодичного процесу сепарації являється адсорбція [3.6, 3.7]. На відміну від фазових методів, сорбційні явища можуть протікати в широкому інтервалі температур. Залежно від поглинаємих

домішок адсорбери працюють від криогенних температур до рівня навколишнього середовища та можуть включатися в схему у вигляді кількох ступенів очищення.

Вуглеводні та фториди ефективно видаляються у процесі високотемпературних хімічних реакцій з використанням каталізаторів. Превентивне «випалювання» C_mF_n й C_mF_n з подальшим видаленням продуктів реакції в адсорбер значно спрощує роботу наступних ступенів очищення [3.17].

По відношенню до цільових продуктів (Kr і Xe) речовини-домішки можна умовно віднести до кількох класів (табл. 3.2):

- низькокиплячі – N_2 , Ar, O_2 , CO, CH_4 , (CF_4 по відношенню до ксенону);
- висококиплячі – H_2O , N_2O , CO_2 , C_2F_6 , C_2H_6 , (CF_4 по відношенню до криптону);
- вуглеводні та фториди, що видаляються хімічним методом.

Початкова стадія очищення та первинного збагачення характерна більшості видів сумішей, одержуваних як шляхом ректифікації, так й адсорбційним методом. У таблиці 3.3 спрощено показана раціональна технологічна послідовність попереднього очищення сумішей, складена з урахуванням набору наявних процесів та характеру фізичних властивостей компонентів. У таблицях 3.4 – 3.6 наведено послідовності отримання чистих продуктів залежно від способу отримання початкових сумішей (табл. 3.1).

Таблиця 3.3.

Технологія попереднього очищення та збагачення Kr-Xe-сумішей

№	Призначення	Процес
1.	Попереднє очищення суміші від CO_2 , N_2O й H_2O	Адсорбція
2.	Збагачення шляхом відгону N_2 , Ar, O_2 , CO; CH_4	Ректифікація
3.	Конверсія фтористих з'єднань (CF_4 , C_2F_6) й	Високотемпературна

	N_2O	хімічна реакція серед магнієвого каталізатору
4.	Очищення від вуглеводнів CH_4 , C_2H_6 ,	Високотемпературне каталітичне гідрування
5.	Поглинання продуктів реакції	Адсорбція

Таблиця 3.4.

Переробка Kr-Xe-суміші, отриманої методом ректифікації (табл. 3.1, п. 1)

№	Призначення	Процес
1.	Відділення ксенонової фракції від криптонової	Ректифікація
2.	Очищення криптону від N_2 , Ar, O_2	Ректифікація
3.	Очищення ксенону від Kr; (N_2 , Ar, O_2)	Ректифікація

Таблиця 3.5.

Переробка Kr- N_2 -суміші, отриманої методом адсорбції (табл. 3.1, п. 2)

№	Призначення	Процес
1.	Відділення низькокиплячих N_2 , Ar, O_2 , CH_4	Ректифікація
2.	Остаточне очищення криптону від CH_4	Ректифікація

Таблиця 3.6.

Переробка Xe- N_2 суміші, одержаної методом адсорбції (табл. 3.1, п. 2)

№	Призначення	Процес
1.	Відділення низькокиплячих N_2 , Ar, O_2	Ректифікація
2.	Часткове очищення від C_2F_6 (для захисту реакторів)	Ректифікація
3.	Конверсія фтористих з'єднань (CF_4 , C_2F_6) й N_2O	Високотемпературна хімічна реакція у середовищі магнієвого каталізатора
4.	Очищення від вуглеводнів CH_4 , C_2H_6	Високотемпературне каталітичне гідрування
5.	Поглинання продуктів реакції	Адсорбція
6.	Остаточне очищення ксенону від мікродомішок (H_2 , N_2 , Ar, O_2)	Ректифікація

3.1.2. Підтримка робочих параметрів у процесі хімічного поглинання побічних компонентів. Як показано в розділі 2.2.1 реакції гідрування CH_4 та C_2H_6 являються екзотермічними. Через це після початкового підвищення температури реактора за допомогою електронагрівача до робочого рівня (порядку 450-500 °С) починається виділення тепла реакції. Для зменшення теплоприпливів та відповідно до правил техніки безпеки корпус реактора забезпечений зовнішньою теплоізоляцією (рис. 3.1-б, правий фрагмент). Теплота реакції суттєво впливає на температуру процесу та для запобігання перегріву апарату після виходу в робочий режим потужність зовнішнього нагрівача має бути зменшена.

При значній концентрації вуглеводнів (3...4%) температура підтримується за рахунок тепла реакції й зовнішній електронагрівач може бути вимкнений. У разі виникнення небезпечних температур (>600 °С) навантаження на реактор знижують шляхом зменшення витрати суміші. Для регулювання потужності електронагрівача розроблено схему (рис. 3.1-а, лівий фрагмент). Вона базується на ПІД-контролері з універсальним входом ТРМ101 та твердотільному реле.

У разі перевищення температури стінки ($T_2 > 550^\circ\text{C}$) подається сигнал на систему аварійного захисту, яка зменшує витрату суміші до відновлення допустимої температури. Якщо рівень T_2 перевищить 600°C , слідкує роз'єднання аварійного вимикача QF-1 й повне припинення витрати суміші. У цьому випадку навіть після зниження температури подача суміші та включення нагрівачів можливе лише у ручному режимі. Тобто, потрібне втручання оператора та усунення причини аварії або зміна технологічного режиму.

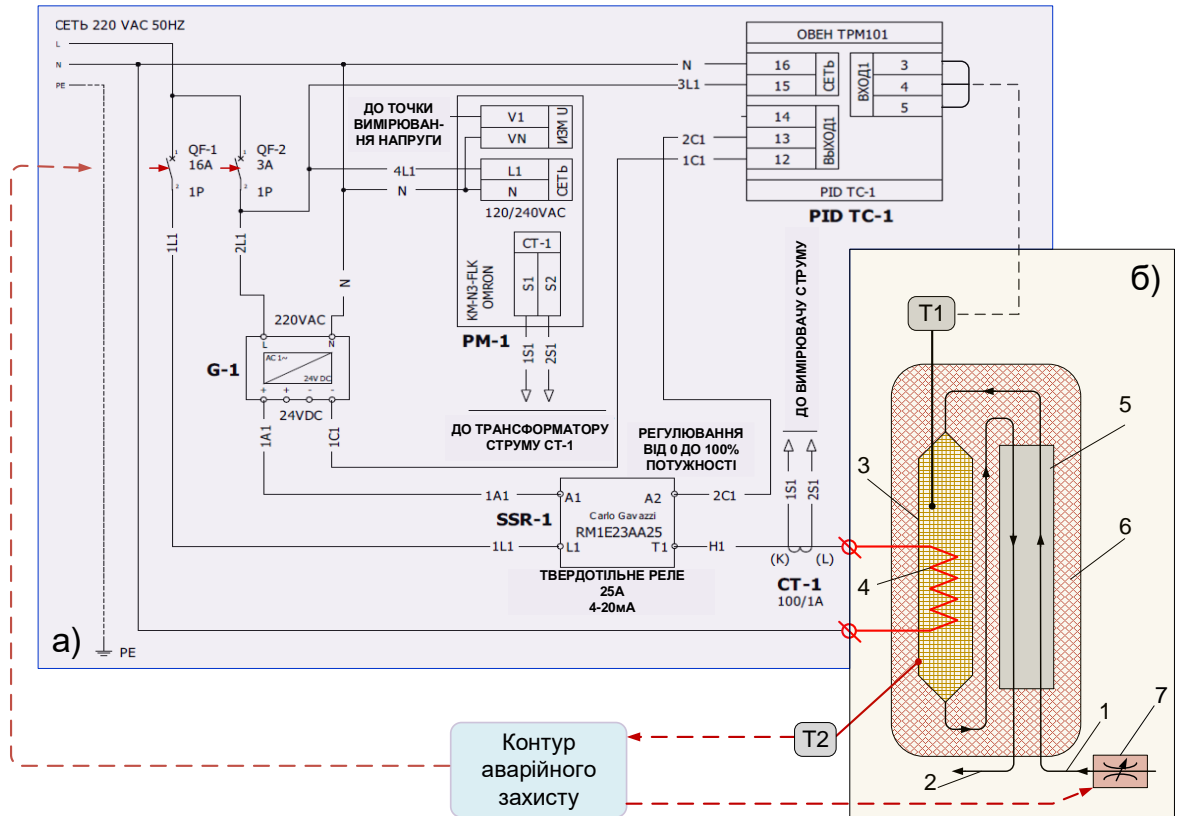


Рис.3.1. – Схема управління нагрівачем у блоці каталітичного гідрування вуглеводнів (а) та схематичний пристрій блоку конверсії (б): G1 – блок живлення; PM-1 – вимірник потужності; PID TC-1 – ПІД-контролер; QF-1 – автоматичний вимикач; 1 та 2 – вхід та вихід суміші; 3 – реактор; 4 – електронагрівач; 5 – теплообмінник; 6 – теплоізоляція; 7 – регулятор витрати; T1 й T2 – датчики температури.

3.1.3. Алгоритм керування адсорбційним блоком очищення.

Процес адсорбційної очистки протікає періодично. Повний цикл включає робочу фазу (накопичення домішок), регенерацію (шляхом підвищення температури та зниження тиску) та охолодження до робочих температур. Для забезпечення безперервного очищення використовують два паралельно включені адсорбери AD1 й AD2 (рис. 3.2, 3.3), які працюють по черзі зі зсувом по фазі. За рахунок комутації керованих клапанів через AD1 подається суміш, що очищається. Одночасно апарат AD2 очищається від поглинутих у попередньому циклі домішок. У процесі регенерації як гріючий газ використовується газоподібний азот, температура якого підвищується в

нагрівачі Н1. Кількість регенеруючого азоту визначається приладом F1, а температура датчиком T1. Перемикання адсорберів здійснюється автоматично за командами програми, що управляє.

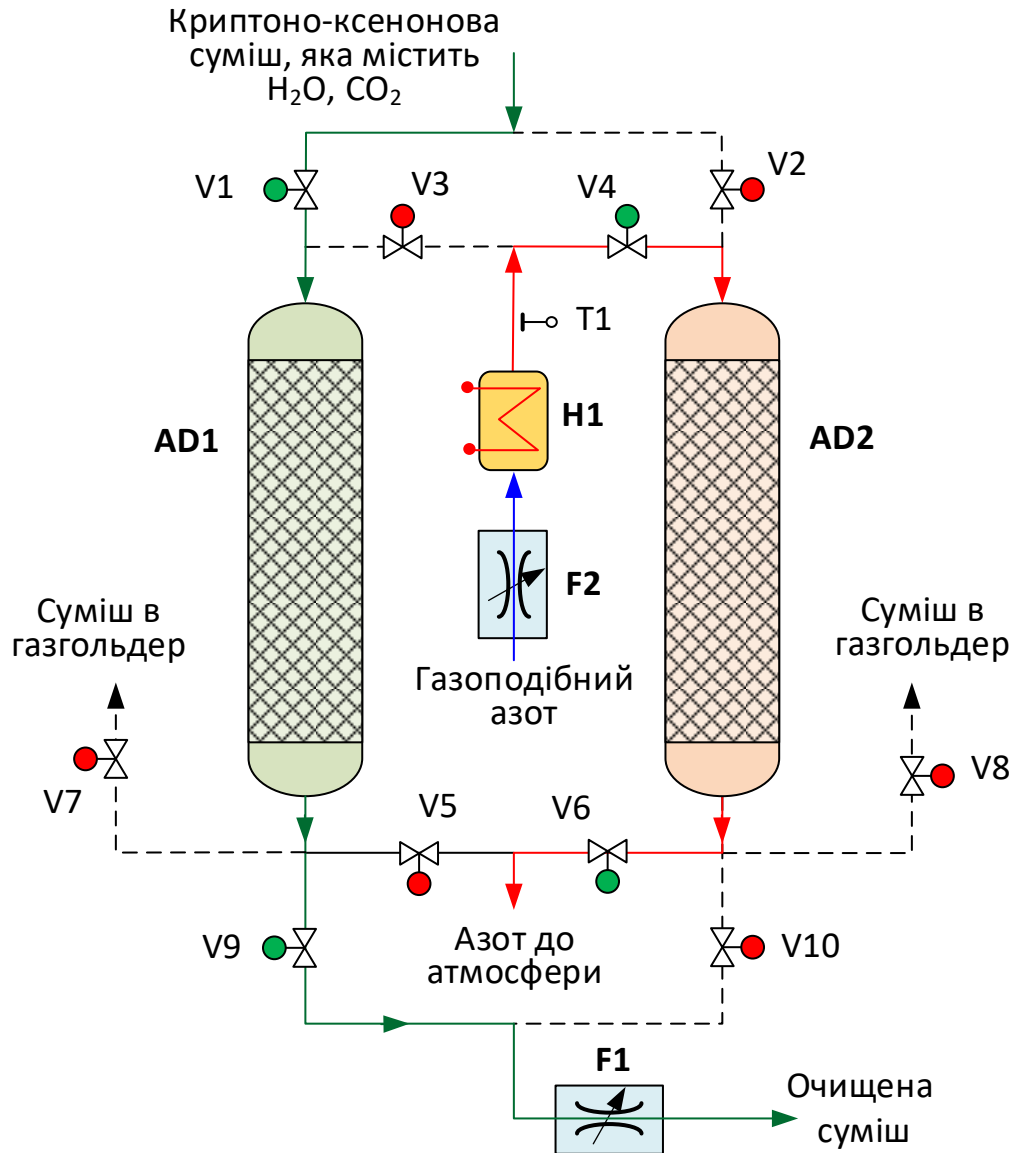


Рис. 3.2. – Спрощена схема адсорбційного блоку: AD1, AD2 – адсорбери; V1...V10 – Пневматичні клапани; F1 й F2 – расходоміри; H1 – нагрівач азоту; T1 – датчик температури.

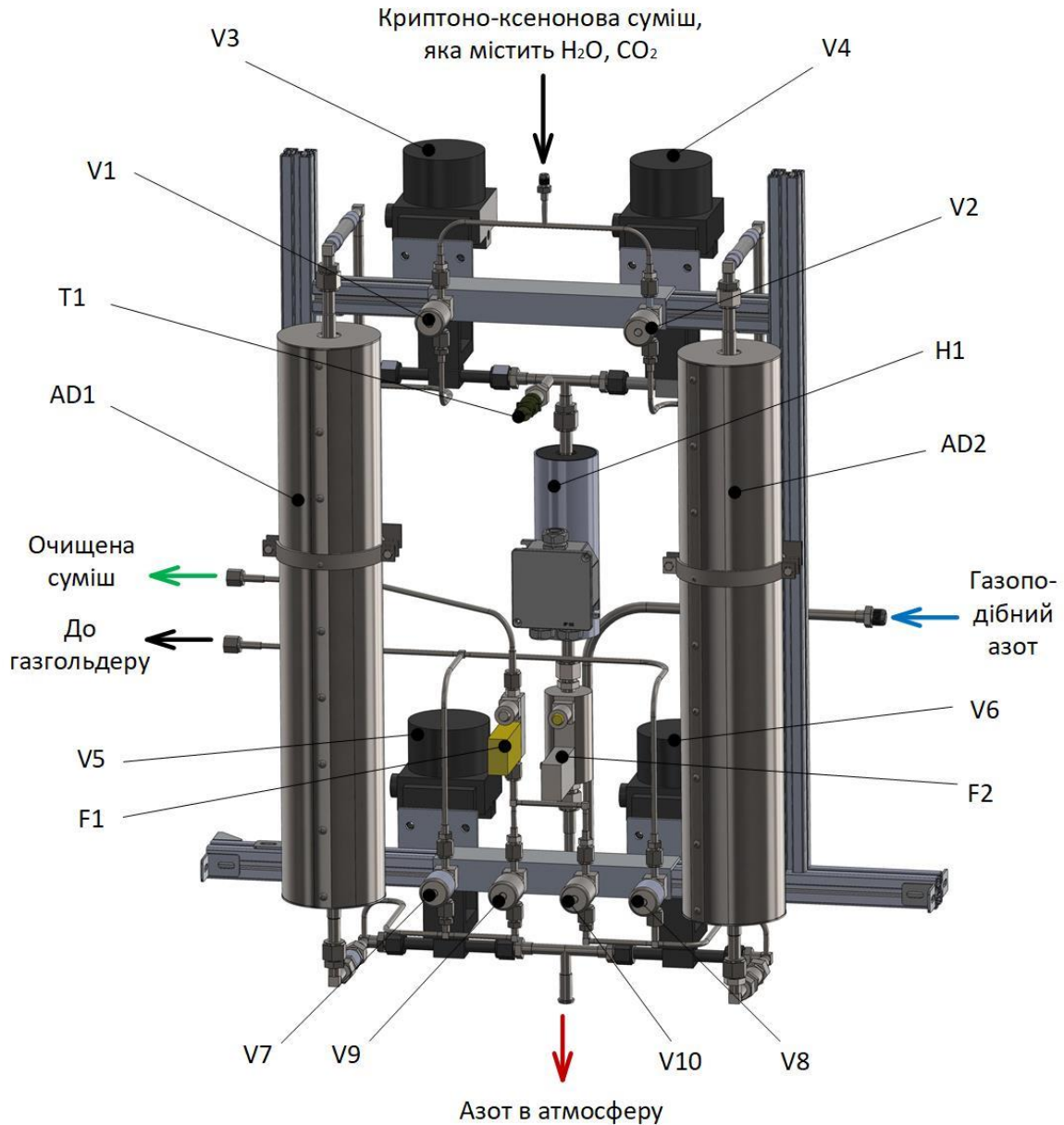


Рис. 3.3. – Варіант конструкції адсорбційного блоку. (Позначення арматури відповідають рис. 3.2)

Алгоритм управління адсорберами включає п'ять станів (статусів): «Pre Launch», «Operation», «Pre_Release», «Release», «Change». Програма завжди опитує який статус надано поточній процедурі в даний момент часу. У разі збою процедури на кожному етапі алгоритму передбачена перевірка статусу адсорбера. Початок запуску процедури позначено на рис. 3.4-а у вигляді знаку «Start». Наступним кроком, показаним у вигляді паралелограма,

передбачає зчитування окремих ключових параметрів, таких як температура, тиск, час, витрата.

Далі слідує присвоєння процедури статусу «Pre Launch», яке концентрує інформацію про стан всіх компонентів блоку. Перед початком роботи програма перевіряє наявність помилок «Alarm Code (AD)», що надходять із зовнішньої служби моніторингу. Якщо програма не бачить помилок, то буде надано статус «Alarm = 0». Якщо помилка є, то «Alarm = 1», після чого процедура адресується по гілці «-». В цьому випадку відбувається блокування об'єкта – закриваються всі клапани, вимикається нагрівач Н1 й система повертається до нульового кроку алгоритму «Pre Launch».

Якщо помилок не виявлено, за наявності команди на запуск адсорбера, програма зчитує статус адсорбера й відкриває клапани подачі суміші в активний адсорбер. Наприклад, для AD1 відкриваються клапани V1, V9 (рис. 3.2). Одночасно відкриваються клапани V4, V6 для подачі регенеруючого азоту в адсорбер AD2 та включається нагрівач Н1. Процедура переходить на наступний крок «Operation», рис. 3.4-б.

В процесі роботи адсорбера безперервно зчитуються показання датчика температури T1 та витратомірів F1 та F2 (рис. 3.2). Витратоміри працюють в режимі лічильника кількості газу, що пройшов через них, а отримані дані (F1_Sum) і (F2_Sum) є найважливішими параметрами управління. Критерій для перемикавання адсорберів визначається умовою $(F1_Sum) \geq (F1_Sum_Limit)$. Значення (F1_Sum_Limit) визначається на основі розрахунку поглинальної здатності адсорбера та концентрації домішок, що поглинаються в період насичення. Умова завершення регенерації адсорбера підтверджується показаннями лічильника-витратоміру гріючого азоту F2 (рис. 3.4,б). При цьому лічильник починає працювати тільки у разі достатнього прогріву потоку, що регенерує, коли $T1 > (T1_Hi_Limit)$. Якщо ця умова виконана та через пасивний адсорбер пройшла достатня кількість гріючого азоту $(F2_Sum) > (F2_Sum_Limit)$, нагрівач Н1 вимикається і

регенерація вважається завершеною. При цьому газоподібний азот продовжує йти через адсорбер, охолоджуючи його до температури навколишнього середовища.

Оскільки датчик температури $T1$ встановлений в потоці за межами нагрівача $H1$, його показання будуть достовірними тільки у разі достатньої витрати азоту. Для запобігання перегріву нагрівача $H1$ в алгоритм додано критерій мінімальної витрати азоту ($F2 > F2_Lo_Limit$). Якщо витрата недостатня та умова захисту не виконується, то нагрівач $H1$ вимикається. При нормальній витраті гріючого азоту нагрівач вимикається також у разі перевищення максимальної температури ($T1 > T1_Hi_Limit$).

Якщо через працюючий адсорбер пройшла визначена кількість очищеної суміші ($F1_Sum > F1_Sum_Limit$), а регенерація другого адсорбера завершена ($F2_Sum > F2_Sum_Limit$), система переходить на крок «Pre_Release». Ця процедура передбачає перемикання адсорберів. Закриваються клапани входу й виходу суміші з активного адсорбера ($V1$ й $V9$), відкривається клапан $V7$ для скидання тиску з робочого адсорбера в газгольдер з метою економії цільового продукту. Процес скидання лімітований за часом ($Timer_AD > Timer_AD_Limit$). Після виконання цієї умови скидання тиску завершується та починається регенерація адсорбера шляхом пропускання азоту. Для цього алгоритм переходить на крок «Change» – перемикання адсорберів (рис. 3.4,в). Ця процедура дає команду на відкриття клапанів гріючого азоту ($V3$ та $V5$) в адсорбері ($AD1$), а також клапанів $V2$ та $V6$ для подачі суміші через підготовлений раніше адсорбер ($AD2$). Одночасно обнуляються лічильники суміші та азоту ($F1_Sum$ та $F2_Sum$). Надається відповідний статус кожному з адсорберів, а система повертається до кроку «Operation» (рис. 3.4,а).

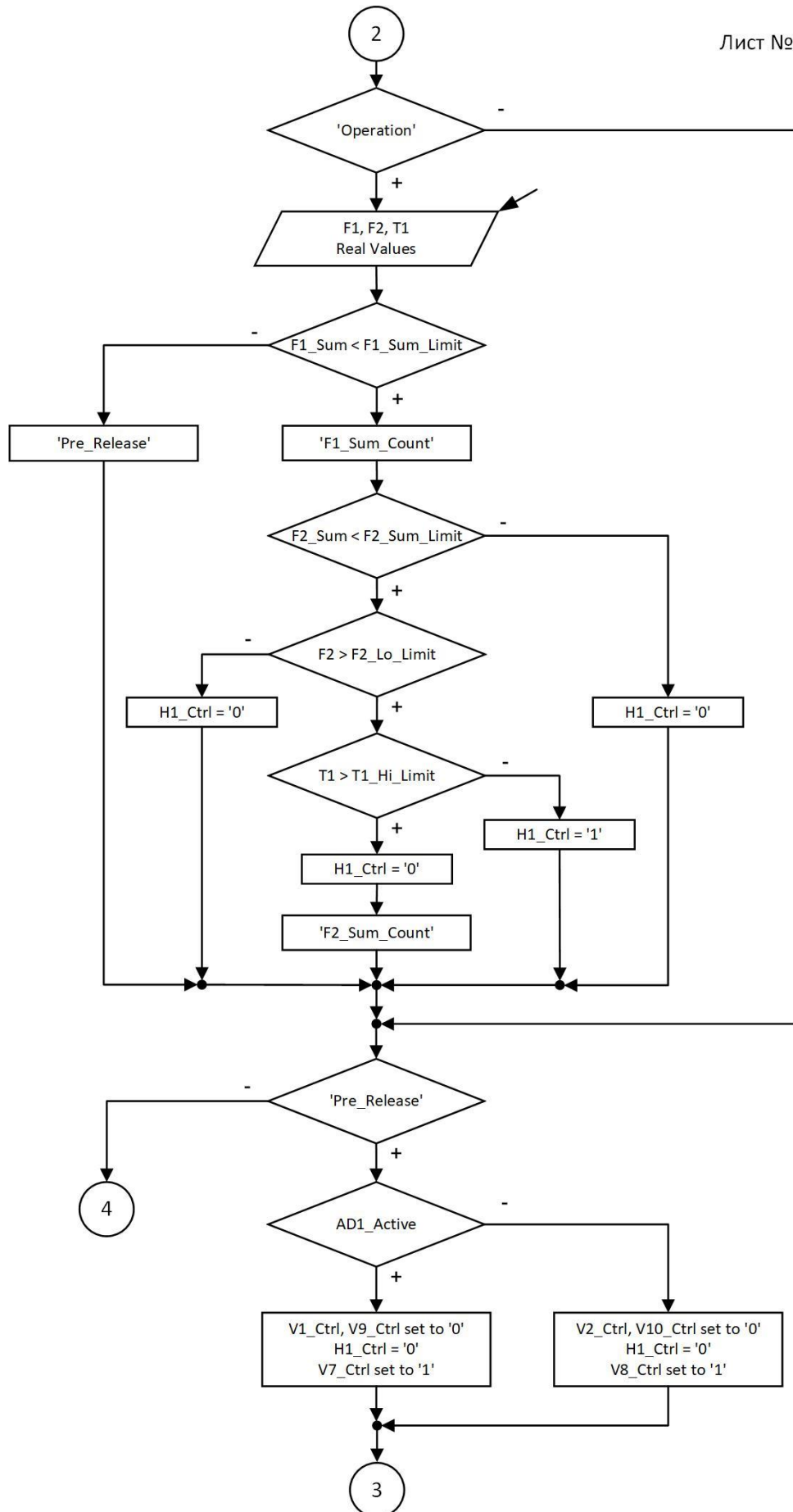


Рис. 3.4,б. Алгоритм управління адсорберами (лист 2)

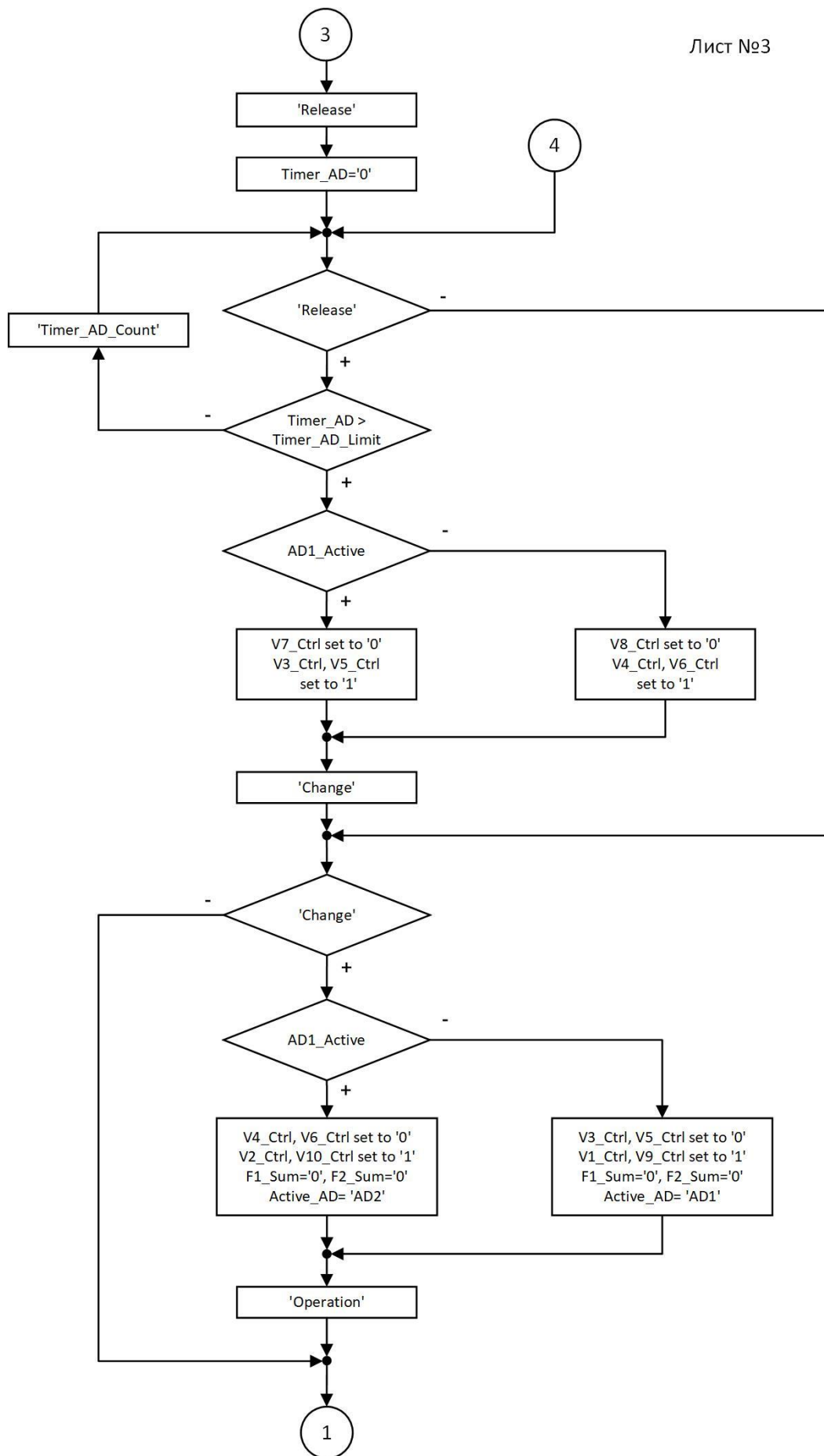


Рис. 3.4,в. Алгоритм управління адсорберами (лист 3)

3.2. Автоматизація ректифікаційних колон для остаточного очищення Kr та Xe

3.2.1. Кріогенне забезпечення насадочних колон з використанням ступеневого конденсатора-термосифону. Як випливає з табл. 3.4...3.6 фінішною технологією одержання важких інертних газів являється ректифікація. Враховуючи відносно невеликі витрати продуктів ($F = 1...5$ нм³/год) процес очищення від низькокиплячих домішок здійснюють переважно в колонах з насадковим контактним простором. Так як температури кипіння компонентів, що відокремлюються в колоні (N₂, CO, Ar, O₂) нижче 100 К в якості охолоджуючого середовища в конденсаторах колон використовують киплячий азот. Однак застосування цієї відносно доступної та екологічної речовини може призвести до замерзання на стінках конденсатора цільових компонентів (Kr та Xe). Температури переходу в твердий стан криптону та ксенону дорівнюють 116 К та 161 К, відповідно, тобто на десятки градусів вище ніж азотні температури [3.14, 3.20].

Виключити можливість замерзання Kr та Xe в процесі азотного охолодження колони можна за рахунок введення в конденсатор проміжного теплоносія [3.18]. Подібне технічне рішення широко використовується в теплотехніці для відведення охолодження від теплонапружених об'єктів. Пристрої такого типу названі термосифонами та є більш спрощеним варіантом теплових труб з пористими наповнювачами. Щільність теплового потоку в таких пристроях значно перевищує інтенсивність перенесення енергії за рахунок теплопровідності металів [3.8]. Принцип роботи теплових труб заснований на протитоці пари та рідини. Пара генерується в теплій зоні при охолодженні об'єкта, а рідина утворюється за рахунок відведення тепла зовнішньому охолоджувальному середовищу (рис. 3.5). Потім конденсат повертається у теплу зону, де відбувається кипіння. При цьому в термосифон краплі потрапляють в теплу зону під дією сили тяжіння, а в тепловій трубі – за рахунок капілярних сил. На відміну від термосифона, теплові труби з

наповнювачем можуть працювати практично в будь-якому положенні та в невагомості, оскільки гравітація практично не впливає на повернення рідини в зону випаровування.

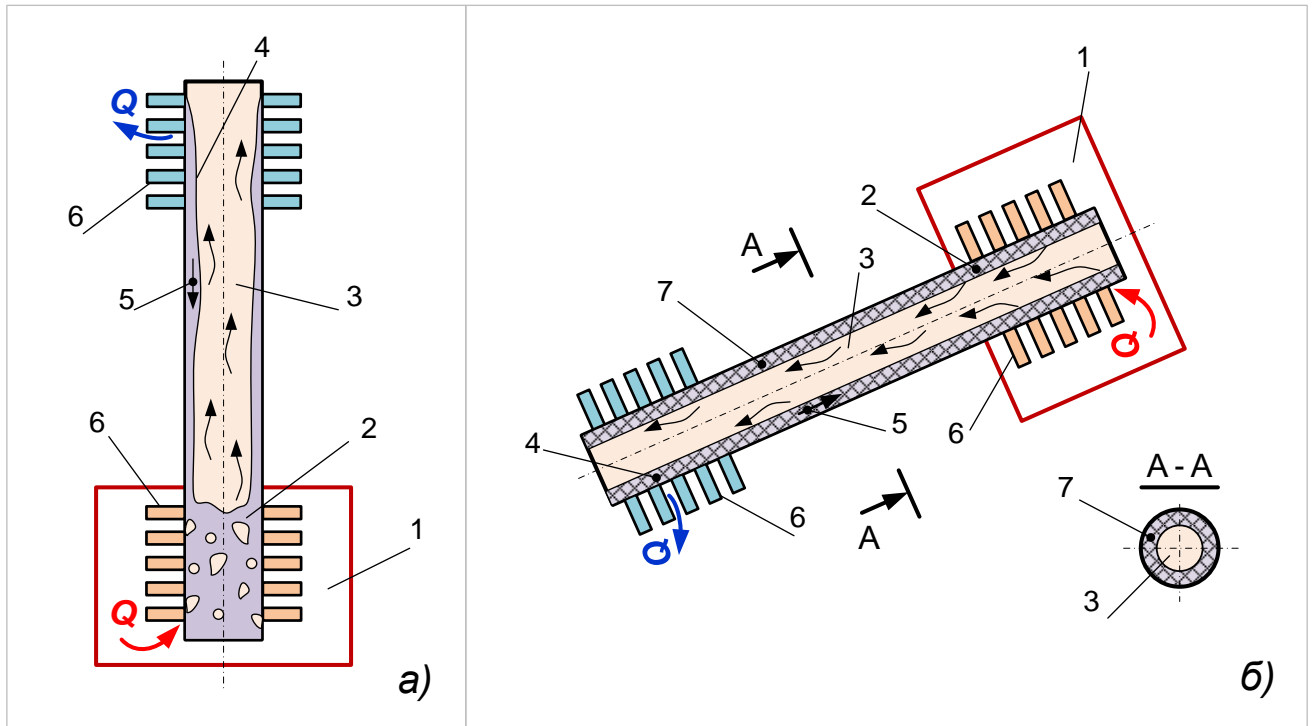


Рис. 3.5. Основні елементи термосифона (а) та теплової труби (б): 1 – об'єкт охолодження; 2 – зона випаровування; 3 – паров простір; 4 – зона конденсації; 5 – напрямок руху рідини; 6 – ребра; 7 – пористий шар (фітіль, кераміка).

На рис. 3.6 показані варіанти конденсаторів ректифікаційних колон, в яких між речовиною в колоні і зовнішнім охолоджувачем (рідким азотом) передбачений додатковий контур з проміжним холодоагентом, аналогічно рис. 3.5,а [92]. При роботі звичайного конденсатора зовнішній холодоагент $N_{2(L)}$ омиває зовнішню поверхню трубок охолоджувальної сорочки 3 (рис. 3.6,а). За рахунок різниці температур у порожнині 2 відбувається конденсація парів речовини в колоні $Kr_{(V)} \rightarrow Kr_{(L)}$, а зовнішній холодоагент випаровується $N_{2(L)} \rightarrow N_{2(V)}$ та виводиться в зону скидання. Рідка криптонова флегма $Kr_{(L)}$ зрощує контактний простір колони 1 й під дією гравітації рухається вниз у протитоці з паром $Kr_{(V)}$, забезпечуючи процес ректифікації.

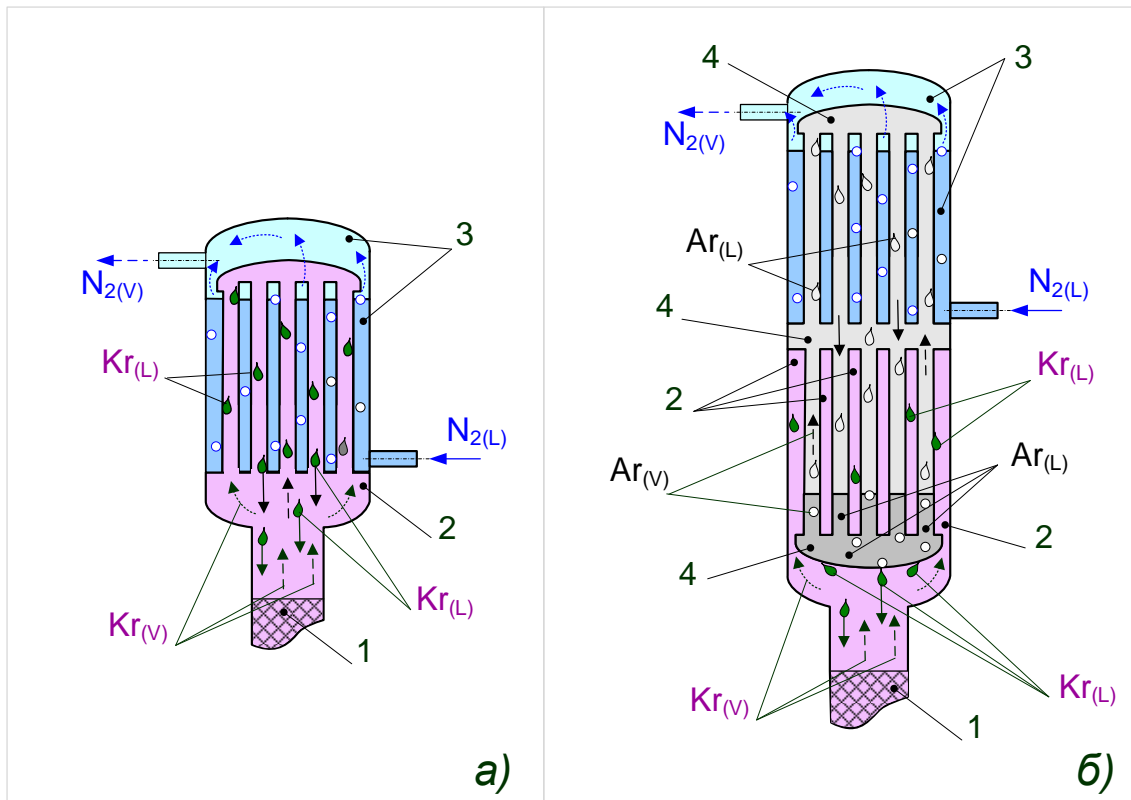


Рис. 3.6. Схеми конденсаторів ректифікаційних колон: а) – класичного типу; б) – з термосифоном: 1 – контактний простір колони, заповнений масообмінними елементами; 2 – порожнина конденсатора, у якій генерується криптонова флегма; 3 – охолоджуючана сорочка з киплячим азотом; 4 – порожнина термосифону, заповнена проміжним холодогеном, наприклад, аргоном. Індекс «L» – рідка речовина, індекс «V» – пара.

У конденсаторі з термосифоном є додаткова порожнина 4 (рис. 3.6,б), заповнена, наприклад, аргоном. За рахунок відведення тепла до киплячого азоту в порожнині 3 пари проміжного холодоагенту конденсуються у верхній частині апарату $Ar_{(V)} \rightarrow Ar_{(L)}$. Рідкий аргон стікає в нижню секцію 2 та служить для відведення тепла від парів криптону та конденсації флегми. Проміжний холодоагент у термосифоні вибирають з урахуванням властивостей речовини, що очищається в колоні. Графіки на рис. 3.7 ілюструють розглянутий вище приклад N_2 – Ar – Kr . Аналіз P - T -залежностей показує, що для запобігання замерзанню криптону достатньо підтримувати в термосифоні тиск не нижче 1,0 МПа. Щоб запобігти переходу в твердий стан

аргону слід підтримувати тиск у азотній ванні $P_{N_2} > 0,2$ МПа. Стабілізацію тиску P_{N_2} можна здійснити за допомогою пневматичного регулятора типу «до себе» (див. розділ 3.2.3). На рисунку 3.8 показано P-T-залежності речовин для випадку ректифікації ксенону. В якості проміжного холодоагенту в даному випадку рекомендується тетрафторметан (R14). Крім аргону та фреону-14 в якості проміжного холодоагенту для вирішуваної задачі можуть бути застосовані також метан, криптон та оксид азоту.

Варіанти конструкцій конденсаторів з термосифоном показані на рис. 3.9 та 3.10.

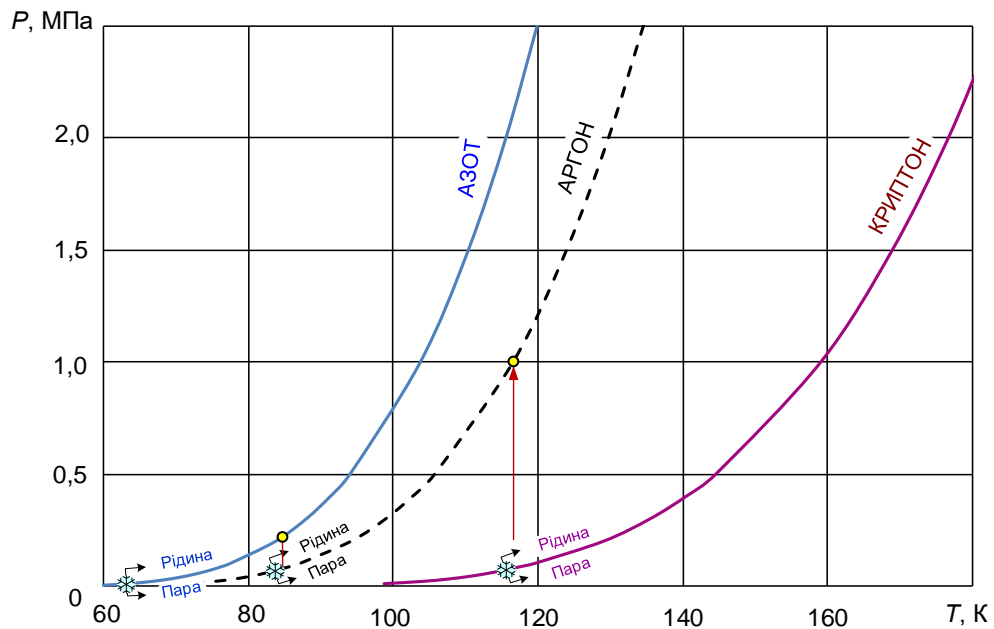


Рис. 3.7. P-T- залежності чистих речовин (Азот – зовнішній холодоагент; аргон – проміжний теплоносій у термосифоні; криптон – продукт ректифікації). Сніжинками позначені потрійні точки, нижче за які речовини переходять у твердий стан [3.1, 3.9, 3.10-3.12]

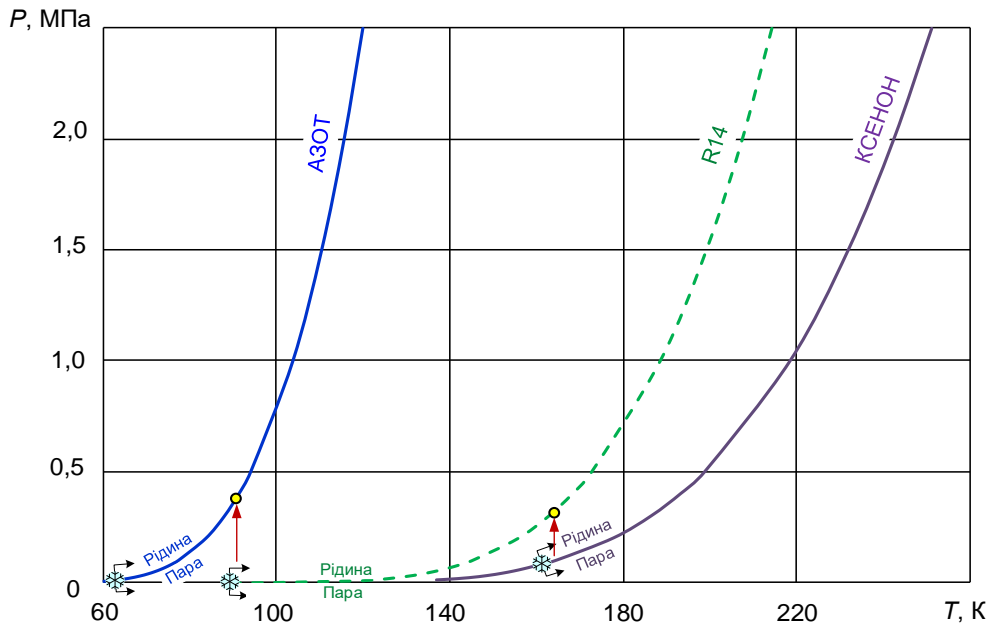


Рис. 3.8. P - T - залежності чистих речовин (Азот – зовнішній холодоагент; тетрафторметан – проміжний теплоносій у термосифоні; ксенон – продукт ректифікації). Потрійні точки позначені аналогічно рис. 3.7.

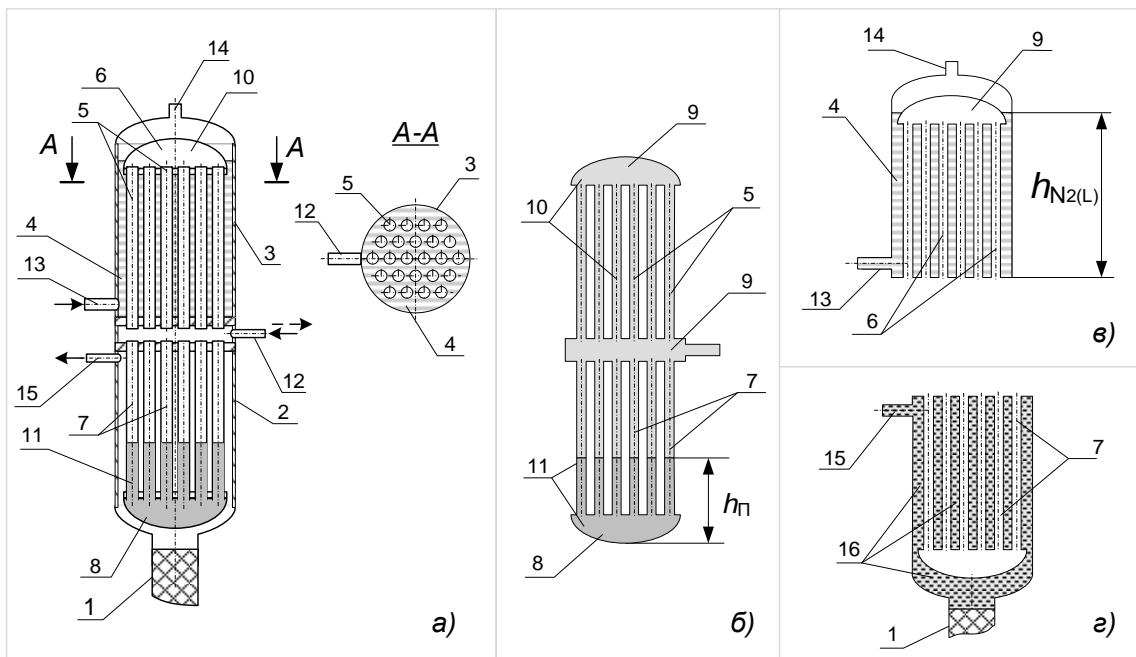


Рис. 3.9. Конструкції конденсаторів: з термосифоном, з колекторами (а); б) – порожнина термосифона; в) – порожнина азотної ванни; г) – порожнина конденсатора колони: 1 – ректифікаційна колона; 2 – конденсатор колони (випарник термосифону); 3 – азотна ванна; 4 – киплячий азот; 5 – трубки конденсатора термосифона; 6 – колектор конденсатора термосифона;

7 – трубки конденсатору колони; 8 – колектор конденсатору колони;
 9 – колектор проміжного холодоагенту; 10 – проміжний холодоагент (пар);
 11 – проміжний холодоагент (кипляча рідина); 12 – лінія підживлення
 проміжного холодоагенту; 13 – лінія подачі рідкого азоту; 14 – лінія випуску
 парів азоту; 15 – віддувна лінія колони (випуск низькокиплячої фракції);
 16 – порожнина конденсатора колони; $h_{N_2(L)}$ – рівень рідкого азоту у ванні 3.
 h_{II} – рівень рідкого проміжного холодоагенту в конденсаторі колони

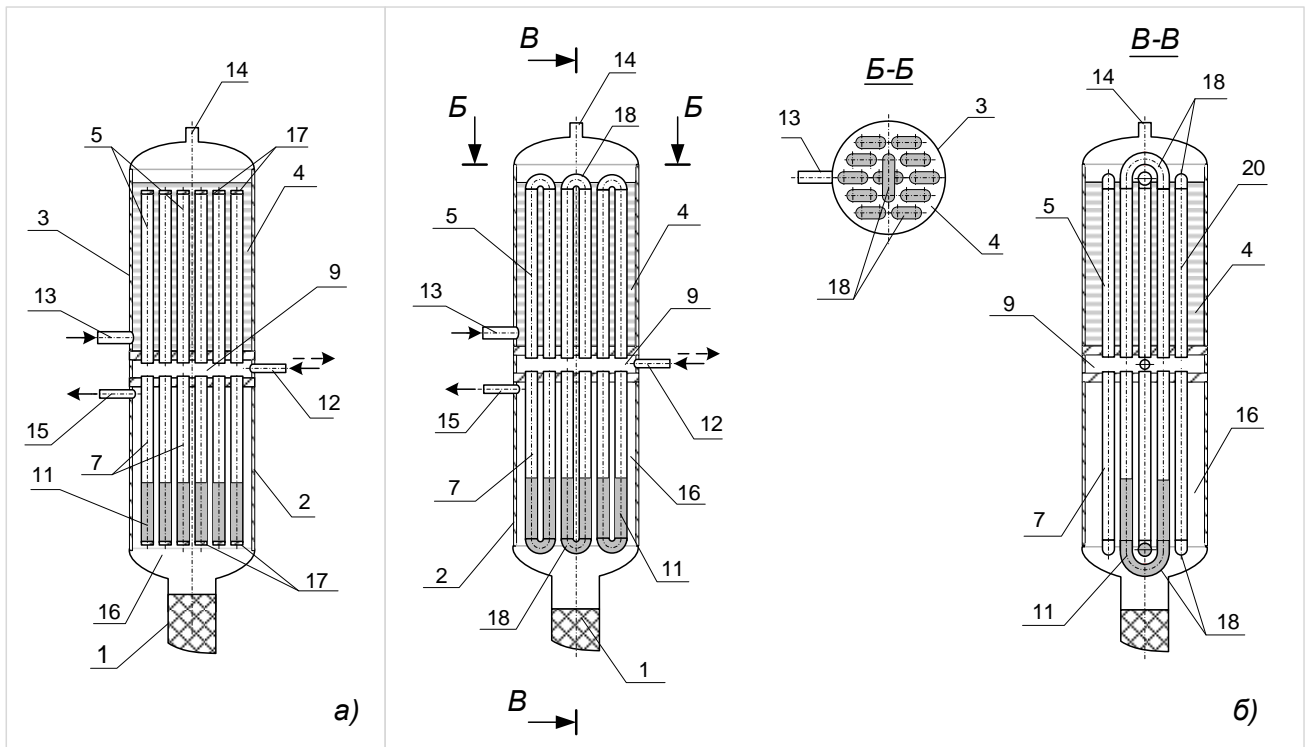


Рис. 3.10. Конструкції конденсаторів з термосифоном, забезпеченим заглушками (а) та U-образними колекторами (б): 17 – заглушки; 18 – U-образні колектори; поз. 1...16 згідно рис. 3.9

3.2.2. PID-регулювання тиску в ректифікаційній колоні. Для забезпечення процесу ректифікації слід підтримувати певний робочий тиск. Перевищення тиску загрожує спрацюванням захисної арматури та втратою

цільових продуктів. Низький рівень тиску відповідно до P - T -залежностей (рис. 3.7, 3,8) може призвести до падіння температур та переходу компонентів у твердий стан. Схема колони ректифікації для очищення від низькокиплячих домішок представлена на рис. 3.11. Пристрій містить: контактний простір 1 заповнений масобмінними елементами з розвиненою поверхнею; ступеневий конденсатор 2 з термосифоном 3 (рис. 3.6, 3.9, 3.10); куб 4 для накопичення у рідкому вигляді чистого продукту; гріючу ванну 5, заповнену антифризом; регулюючу арматуру та показуючі прилади.

Очищення криптону або ксенону від висококиплячих домішок (табл. 3.2, 3.4-3.6) здійснюється наступним способом. Початкова суміш подається в колону із заданою витратою $F1$ (рис. 3.11). Потік охолоджується в змійовику кубової секції 4 передаючи додаткове тепло до рідкого продукту.

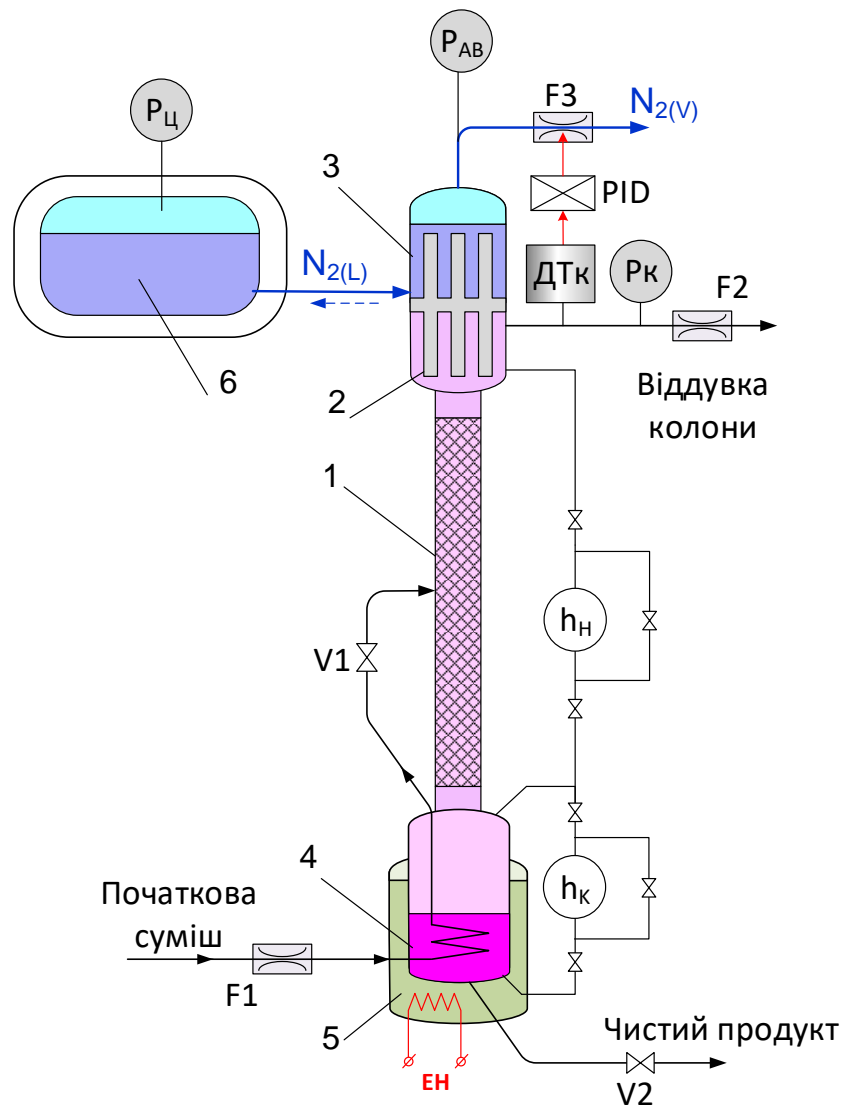


Рис. 3.11. Схема ректифікаційної колони для очищення інертних газів від низькокиплячих домішок: 1 – контактний простір колони; 2 – конденсатор колони; 3 – азотна ванна термосифона; 4 – кубова секція; 5 – гріюча ванна куба; 6 – цистерна з рідким азотом; F1, F2 – витратоміри; F3 – регулятор витрати; V1, V2 – вентиля; h_K – рівнемір продукту в кубі; h_K – індикатор перепаду тиску в контактному просторі колони; $P_{Ц}$, P_{AB} та P_K – манометри; ДТ_К – датчик тиску в колоні; PID – контур ПІД-регулювання.

Основна частина теплової потужності підводиться до куба з боку гріючої сорочки 5. За рахунок цього відбувається кипіння рідини в кубі, а пара, що утворилася, спрямовується вгору через пористий шар насадочних елементів в контактному просторі 1. На стінках конденсатора формується потік флегми, яка під дією сил тяжіння рухається у бік куба у протитоці з парою. За рахунок інтенсивного тепло- та масобмінного процесу кубовий продукт очищається від низькокиплячих домішок, а верхня фракція практично повністю звільняється від Kr (Xe) та виводиться з колони через витратомір F2 зону скидання.

Робочий тиск P_K у колоні визначається тепловим балансом контуру, тобто співвідношенням теплової потужності, що підводиться до куба і потужності, що передається в конденсаторі до киплячого азоту. Через значну масу антифризу в гріючій сорочці 5 процес підведення тепла до куба колони досить інерційний. Для оперативної зміни тиску P_K у колоні переважно регулювати витрату зовнішнього холодоагенту (N_2). При цьому можливі два способи управління: перший – дозувати кількість рідкого азоту, що подається в конденсатор; другий – змінювати витрати пари азоту F3 на виході з охолоджуючої ванни конденсатора. Вочевидь, перший варіант не позбавлений недоліків. При переповненні азотної ванни рідким N_2 настане переохолодження колони та падіння тиску P_K . Це явище продовжуватиметься навіть у разі припинення подачі холодоагенту, поки надлишковий N_2 не википить та рівень у конденсаторі не впаде до оптимального рівня.

Вочевидь, що другий варіант регулювання більш оперативний, оскільки зменшення або повне перекриття витрати парів N_2 через F3 викличе підвищення тиску P_{AB} в азотній ванні 3 конденсатора-термосифона. Під дією різниці тисків $P_{AB} > P_{Ц}$ відбудеться часткове падіння рівня рідкого азоту у ванні 3 та його повернення до цистерни 6 N_2 . Потужність, що відводиться до конденсатора тепла, зменшиться та тиск у колоні P_K почне підвищуватися.

Для автоматичної підтримки тиску колони P_K у якості керуючої команди для регулюючого витратоміра F3 пропонується використовувати сигнал датчика тиску ДТк. При цьому прилад F3 відпрацьовує показання датчика ДТк за принципом пропорційно-інтегрально-диференціального (ПІД) регулювання керуючого контуру зі зворотним зв'язком. Такий зв'язок параметрів (рис. 3.12) використовується для формування керуючого сигналу з метою отримання необхідних точності і стабільності процесу. Для ПІД-контролера вхідний сигнал $e(\tau)$ являється різницею (помилкою) між фактичним реальним параметром $P_K(\tau)$ та цільовим параметром P_{OK} протягом даного часу [68].

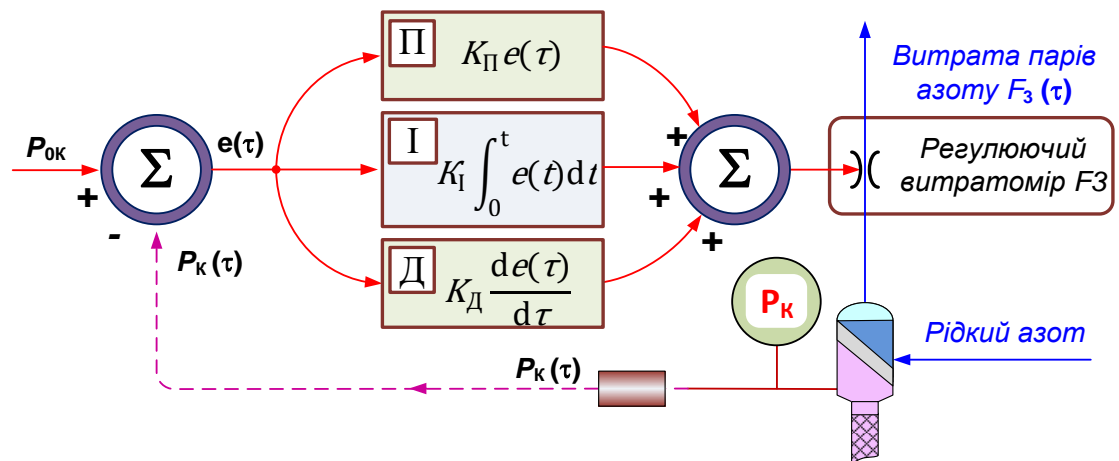


Рисунок 3.12. Схема, що ілюструє принцип роботи ПІД-регулятора (Proportional-Integral-Derivative) тиску в колоні РК

ПІД-регулятор формує керуючий сигнал, що являється сумою трьох доданків. Перший з них пропорційний вхідному сигналу. Другий – пропорційний інтегралу вхідного сигналу за часом. Третій – пропорційний

похідній вхідного сигналу за часом. Шляхом підбору коефіцієнтів зв'язку K_P , K_I та K_D призначається «вагомість» кожної зі складових вихідного сигналу таким чином, щоб параметр, що регулюється, досить швидко та надійно наближався до заданого рівня. При цьому неузгодженість сигналу має бути в таких межах, щоб тиск P_K підходив до значення плавно, без викидів та стрибків.[3.16]

На рисунку 3.13 показана панель інтерфейсу з блоком призначень коефіцієнтів PID та зміни характерних параметрів в режимі, що встановився.

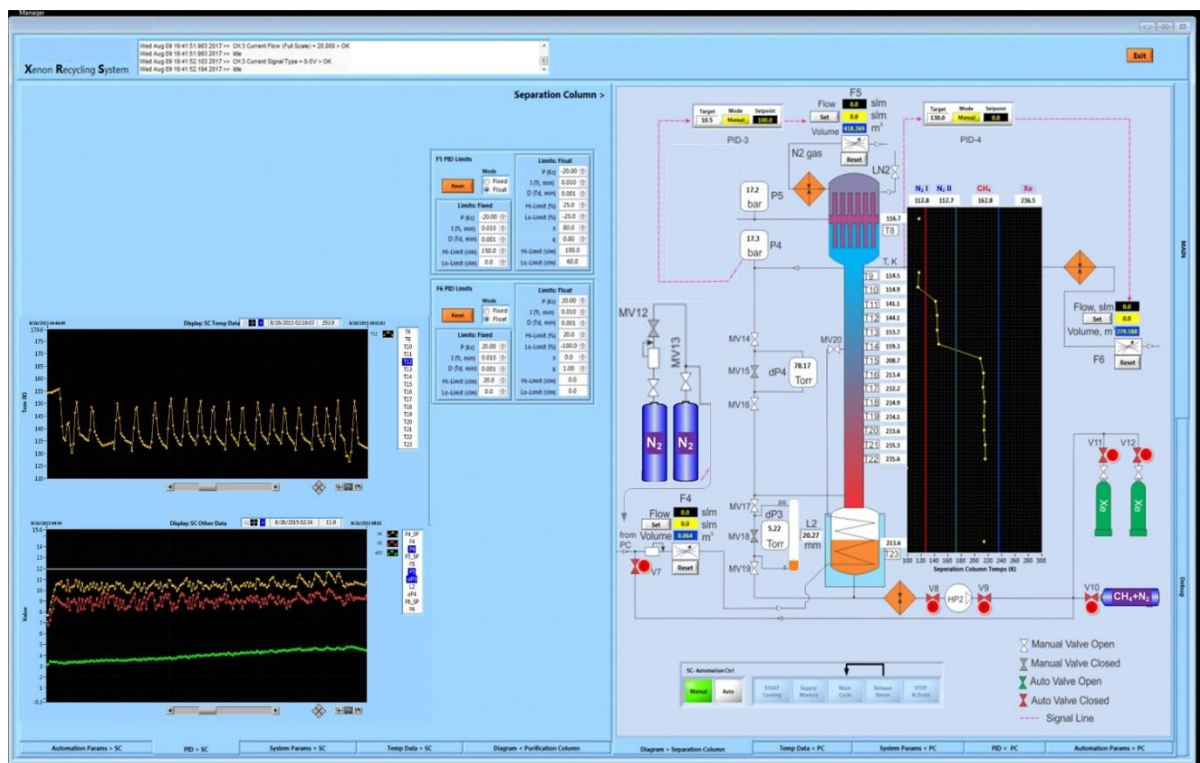


Рис. 3.13. Зразок панелі інтерфейсу: У центрі – блок підбору коефіцієнтів PID; Зліва – зміна параметрів у часі: зелена лінія – рівень продукту кубі h_K ; червона – тиск у порожнині термосифона; жовта – тиск у колоні P_K

3.2.3. Застосування пневморегуляторів в якості технологічних та захисних елементів. У більшості випадків газові концентрати надходять на переробку в стислому стані за умов, що регламентуються характеристиками балонів ($P = 15...20$ МПа). Це значно перевищує робочі параметри процесів сепарації. Для зменшення тиску до необхідного рівня використовують

регулятори тиску. У найпростішому вигляді принцип регулювання «Після себе» реалізований у класичних редукторах. Для забезпечення роботи приладів газового аналізу використовуються прецизійні редуктори, що підтримують тиск на виході з похибкою $\pm 0,05$ МПа. Деякі різновиди регуляторів «Після себе» показані на рис. 3.14.



Рис. 3.14. Позначення та типи регуляторів «Після себе»:

- а) – для двофазних речовин із параметрами нижче критичного рівня;
- б) – прецизійний для газової хроматографії;
- в) – двокамерний для підвищених витрат.

Функція другого типу регуляторів «До себе» позначена їхньою назвою – вони зобов'язані підтримувати тиск на вході при зміні умов на виході. По суті регулятор, що утримує тиск перед собою, може виконувати функцію запобіжного клапана [3.13]. Але на відміну від найпростіших пружинних предклапанів, які мають значний «гістерезис» (тобто різницю між тиском відкриття та закриття), у спеціалізованих регуляторів «До себе» цей показник становить $< 0,05$ МПа. Така точність досягається використанням мембранних вузлів, чутливих до найменших коливань тиску. Площа мембрани у багато разів перевищує переріз клапана і різниця між тисками відкриття та закриття клапана може бути мінімальною. Використання чутливих регуляторів «До себе» в якості запобіжних клапанів виправдане при створенні захисної

арматури низького тиску ($P = 0,011 \dots 0,15$ МПа). На рис. 3.15 показані регулятори другого типу та їх позначення на технологічних схемах.

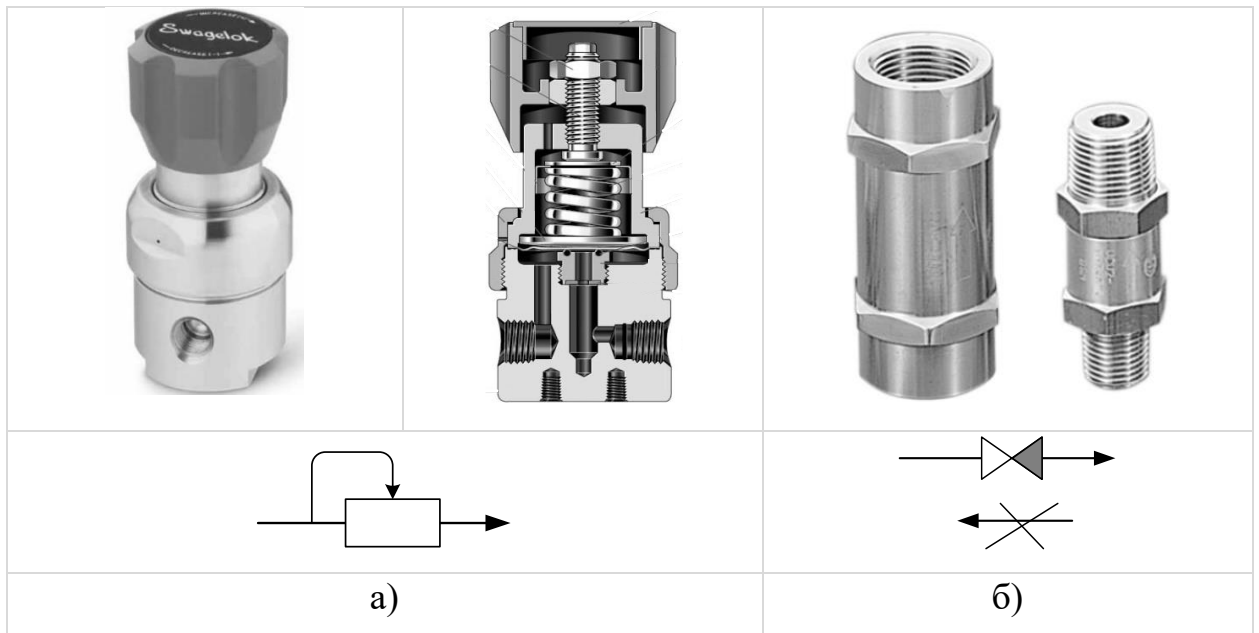


Рис. 3.15. Регулятори тиску «До себе»: (а) – зворотні клапани;
(б) – схематичне позначення елементів.

Схема (3.16) забезпечення блоку очищення працює наступним чином.

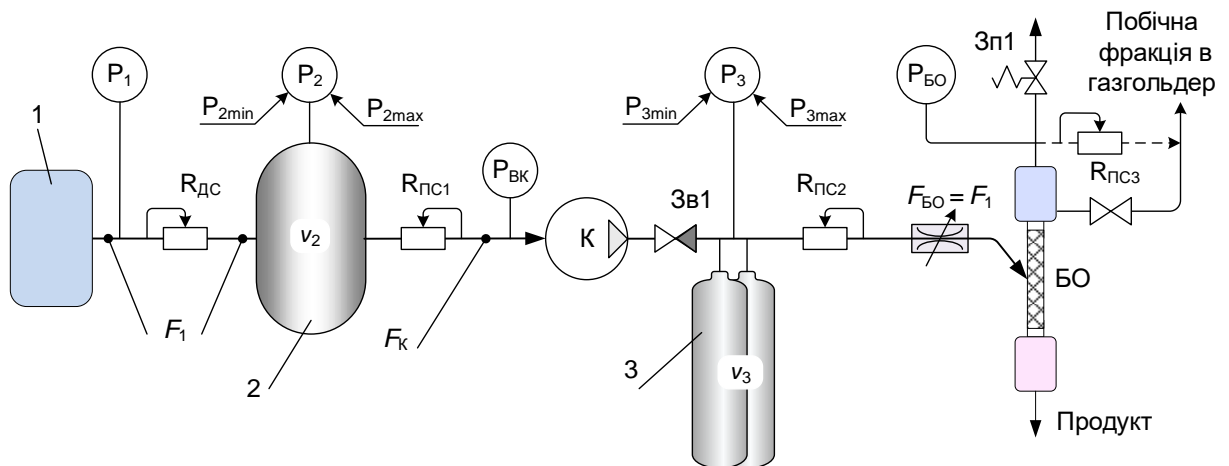


Рис. 3.16. Схема контуру подачі сирової суміші в колону ректифікації блоку очищення (БО) при розміщенні БО в безпосередній близькості від джерела суміші: 1 – джерело газового концентрату; 2 – ресивер низького тиску; 3 – ресивер високого тиску; 4 – група балонів; ЗВ1 – зворотний клапан; Зп1 – запобіжний клапан; К – компресор; $R_{дс}$ і $R_{пс}$ – регулятори тиску «до себе» і «після себе», відповідно.

До рисунку 3.16. Позначення робочих параметрів та приклад розрахунку.

Найменування параметру		Позначення	Значення для прикладу
Тиск видачі суміші із джерела (1)		P_1	0,6 МПа
Тиск всмоктування компресора (К)		P_{BK}	0,12 МПа
Продуктивність компресора (К)		F_K	10 нм ³ /год
Тиск в ресивері (2) низкого тиску	min.	$P_{2min} \approx P_{BK}$	0,12 МПа
	max.	$P_{2max} \approx P_1$	0,6 МПа
Гідравлічний об'єм ресивера (2)		v_2	5 м ³
Тиск на вході в блок очищення		P_{BO}	1,2 МПа
Запас тиску в ресивері (3) для забезпечення безперебійного живлення БО		ΔP	0,8 МПа
Тиск у ресивері (3) високого тиску	min.	$P_{3min} = P_{BO} + \Delta P$	2,0 МПа
	max.	$P_{3max} < P_K$	15 МПа
Тиск у групі балонів (4)	залишковий	$P_{04} \approx P_{BK}$	0,12 МПа
	min.	P_{4min}	2,0 МПа
	max.	P_{4max}	15 МПа
Гідравлічний об'єм групи балонів (4)		v_4	0,2 м ³
Продуктивність джерела		F_1	2,5 н.м ³ /год
Витрата перед блоком очищення		$F_{BO} = F_1$	2,5 н.м ³ /год
Об'ємна частка ксенону в суміші (Xe – Kr)		y_{Xe}	0,1

Примітка: Тиск $P_{4*min} = 2,0$ МПа відповідає тиску в балонах 4 кінці безкомпресорного відбору суміші. Після цього при роботі компресора К балони 4 опускаються до рівня $P_{04} = 0,12$ МПа, що відповідає тиску всмоктування компресора.

До рисунку 3.17. Параметри, що враховують реальність компонентів суміші Хе-Кр при концентрації $y_{\text{хе}} = 10\%$ і температурі $T = 293 \text{ К}$

Тиск суміші	Парціальний тиск при $y_{\text{хе}} = 10\%; y_{\text{кр}} = 90\%$	Коефіцієнт стисливості, Z
КСЕНОН		
$P_{2\text{min}} = 0,12 \text{ МПа}$	$P_{2\text{min}}^{\text{хе}} = 0,012 \text{ МПа}$	0,9994
$P_{2\text{max}} = 0,6 \text{ МПа}$	$P_{2\text{max}}^{\text{хе}} = 0,06 \text{ МПа}$	0,9969
$P_{3\text{min}} = 2,0 \text{ МПа}$	$P_{3\text{min}}^{\text{хе}} = 0,2 \text{ МПа}$	0,9937
$P_{3\text{max}} = 15 \text{ МПа}$	$P_{3\text{max}}^{\text{хе}} = 1,5 \text{ МПа}$	0,9169
КРИПТОН		
$P_{2\text{min}} = 0,12 \text{ МПа}$	$P_{2\text{min}}^{\text{кр}} = 0,108 \text{ МПа}$	0,998
$P_{2\text{max}} = 0,6 \text{ МПа}$	$P_{2\text{max}}^{\text{кр}} = 0,54 \text{ МПа}$	0,989
$P_{3\text{min}} = 2,0 \text{ МПа}$	$P_{3\text{min}}^{\text{кр}} = 1,8 \text{ МПа}$	0,9631
$P_{3\text{max}} = 15 \text{ МПа}$	$P_{3\text{max}}^{\text{кр}} = 13,5 \text{ МПа}$	0,754

Суміш із джерела 1 з постійною витратою подається в ресивер низького тиску 2.

У початковий момент після завантаження обсягу v_2 компресором К тиск в ресивері 2 $P_{2\text{min}} = P_{\text{БК}} = 0,12 \text{ МПа}$. За рахунок надходження суміші із джерела 1 тиск поступово підвищується до $P_{2\text{max}} = P_1 = 0,6 \text{ МПа}$. У цей момент необхідно запустити компресор К, щоб уникнути «замикання» джерела 1 та вимушеного скидання суміші в атмосферу. Період спорожнення ресивера 2 компресором К визначається за формулою:

$$\Delta\tau_{2\text{К}} = \frac{V_{2\text{max}} - V_{2\text{min}}}{F_{\text{К}} - F_1} \quad (3.1)$$

де $V_{2\text{max}}$ та $V_{2\text{min}}$ – обсяги суміші в ресивері 2 на початку та в кінці завантаження, нм^3 ;

$(F_{\text{К}} - F_1)$ – фактична швидкість відбору газу з ресивера 2 (з урахуванням F_1 – надходження суміші з джерела), $\text{нм}^3/\text{год}$.

Об'єм суміші в ресивері 2, наведений до нормальних умов ($T_{\text{HY}} = 293 \text{ K}$ і $P_{\text{HY}} = 0,1013 \text{ МПа}$), визначається співвідношенням:

$$V_{2\text{HY}} = \frac{v_2 \cdot \rho_2}{\rho_{\text{HY}}^{\Sigma}} \quad (3.2)$$

де ρ_2 – густина суміші при довільному тиску P_2 , кг/м^3 ;

$\rho_{\text{HY}}^{\Sigma}$ – нормальна густина суміші при P_{HY} , кг/м^3

У свою чергу густина суміші за нормальних умов визначається концентрацією та нормальними густинами компонентів

$$\rho_{\text{HY}}^{\Sigma} = y^{\text{Xe}} \cdot \rho_{\text{HY}}^{\text{Xe}} + y^{\text{Kr}} \cdot \rho_{\text{HY}}^{\text{Kr}} = y^{\text{Xe}} \cdot \rho_{\text{HY}}^{\text{Xe}} + (1 - y^{\text{Xe}}) \cdot \rho_{\text{HY}}^{\text{Kr}} \quad (3.3)$$

де $\rho_{\text{HY}}^{\text{Xe}} = 5,49,3 \text{ кг/м}^3$ й $\rho_{\text{HY}}^{\text{Kr}} = 3,49 \text{ кг/м}^3$.

Для прийнятих умов (табл. 3.7 і 3.8) густина суміші складе

$$\rho_{\text{HY}}^{\Sigma} = 0,1 \cdot 5,49 + 0,9 \cdot 3,49 = 3,69 \text{ кг/м}^3.$$

Густина газової суміші ρ_2 при довільних параметрах P_2 і T_2 залежить від стискань компонентів Z_i , їх атомних мас μ_i , концентрацій y_i і парціальних тисків ($y_i \cdot P_2$), табл. 3.8,

$$\rho_2 = 10^6 \cdot \frac{P_2}{R_0 \cdot T_2} \cdot \left(\frac{\mu_{\text{Xe}} \cdot y_{\text{Xe}}}{Z_{\text{Xe}}} + \frac{\mu_{\text{Kr}} \cdot y_{\text{Kr}}}{Z_{\text{Kr}}} \right) \quad (3.4)$$

де $\mu_{\text{Xe}} = 131,3 \text{ кг/кмоль}$ та $\mu_{\text{Kr}} = 83,8 \text{ кг/кмоль}$ – атомні маси компонентів; Z_{Xe} та Z_{Kr} – коефіцієнти стисливості при парціальному тиску (табл. 3.8); $R_0 = 8314 \text{ Дж/(кмоль} \cdot \text{K)}$ – універсальна газова постійна; T^{Σ} – температура газу в об'ємі.

Густина суміші в ресивері 2 за $P_{2\text{max}} = 0,6 \text{ МПа}$ за формулою (3.4)

$$\rho_{2\text{max}} = V_{\text{HY}}^{\Sigma} = \frac{10^6 \cdot 0,6}{8314 \cdot 298} \cdot \left(\frac{131,3 \cdot 0,1}{0,9969} + \frac{83,8 \cdot 0,9}{0,9889} \right) = 21,6 \text{ кг/м}^3 \quad (3.5)$$

Густина суміші в ресивері 2 після завантаження до $P_{2\text{min}} = 0,12 \text{ МПа}$

$$\rho_{2\text{min}} = \frac{10^6 \cdot 0,12}{8314 \cdot 298} \cdot \left(\frac{131,3 \cdot 0,012}{0,9994} + \frac{83,8 \cdot 0,108}{0,9978} \right) = 4,30 \text{ кг/м}^3 \quad (3.6)$$

Згідно (1) час завантаження компресором ресивера 2 складе

$$\Delta\tau_{2K} = \frac{V_{2\max} - V_{2\min}}{F_K - F_1} = \frac{v_2}{\rho_{\text{НУ}}^{\Sigma}} \cdot \frac{\rho_{2\max} - \rho_{2\min}}{F_K - F_1} \quad (3.7)$$

З урахуванням обчислених значень ρ_2 тривалість роботи компресора К

$$\Delta\tau_{2K} = \frac{5}{3,69} \cdot \frac{21,6 - 4,30}{10 - 2,5} = 3,13 \text{ год} \quad (3.8)$$

а безкомпресорний період наповнення ресивера 2 із витратою $F_1 = 2,5 \text{ нм}^3/\text{год}$ дорівнює

$$\Delta\tau_{1-2} = \frac{5}{3,69} \cdot \frac{21,6 - 4,30}{7,5} = 9,38 \text{ год} \quad (3.9)$$

За час роботи компресора буде перекачано всього $(F_K \cdot \Delta\tau_{2K}) = 10 \cdot 3,13 = 31,3 \text{ м}^3$ суміші. Частина цього потоку з витратою $F_{\text{БО}} = F_1 = 2,5 \text{ нм}^3/\text{год}$ надійде до блоку очищення (БО, рис. 3.16), а залишок – до ресивера високого тиску 3 з витратою $(F_K - F_{\text{БО}}) = 10 - 2,5 = 7,5 \text{ нм}^3/\text{год}$. Вміст ресивера 3 буде використано для живлення БО під час зупинки компресора $\Delta\tau_{1-2}$.

За час роботи компресора до блоку очищення подано

$$\Delta V_{\text{БО}} = F_1 \cdot \Delta\tau_{2K} = 2,5 \cdot 3,13 = 7,82 \text{ нм}^3 \quad (3.10)$$

а в ресивер високого тиску 3 завантажено

$$\Delta V_3 = (F_K - F_1) \cdot \Delta\tau_{2K} = (V_{2\max} - V_{2\min}) = 7,5 \cdot 3,13 = 23,5 \text{ нм}^3 \quad (3.11)$$

Визначимо необхідний гідравлічний об'єм v_3 ресивера високого тиску з огляду на обмеження тиску $P_{3\max} < 15 \text{ МПа}$. При цьому тиску відповідно до формули (3.4) та таблиці 3.8 густина суміші

$$\rho_{3\max} = \frac{10^6 \cdot 15}{8314 \cdot 298} \cdot \left(\frac{131,3 \cdot 0,1}{0,9169} + \frac{83,8 \cdot 0,9}{0,7540} \right) = 692,3 \text{ кг/м}^3 \quad (3.12)$$

Аналогічно густина в кінці відбору суміші з ресивера 3 при $P_{3\min} = 2,0 \text{ МПа}$ дорівнює

$$\rho_{3\min} = \frac{10^6 \cdot 2,0}{8314 \cdot 298} \cdot \left(\frac{131,3 \cdot 0,1}{0,9937} + \frac{83,8 \cdot 0,9}{0,9631} \right) = 73,9 \text{ нм}^3 \quad (3.13)$$

Різниця між кінцевою та початковою кількістю газу $[V_{3\max} - V_{3\min}]$ відповідає обчисленому раніше додатку суміші, що надійшов в ресивер 3 при роботі компресора ΔV_3 . Відповідно до (3.2)

$$V_{3\max} - V_{3\min} = \frac{v_3}{\rho_{HV}^{\Sigma}} \cdot (\rho_{3\max} - \rho_{3\min}) = \Delta V_3 \quad (3.14)$$

$$v_3 = \frac{\rho_{HV}^{\Sigma} \cdot \Delta V_3}{\rho_{3\max} - \rho_{3\min}} = \frac{3,69 \cdot 23,5}{692,3 - 73,9} = 0,140 \text{ м}^3 \quad (3.15)$$

При такому і більш ємному ресивері 3 високого тиску буде забезпечено безперервне живлення блоку очищення БО протягом $\Delta\tau_{1-2} = 9,4$ год, поки при зупиненому компресорі К наповнюється ресивер 2 низького тиску. У якості ресиверу 3 можна використовувати три паралельно включених стандартних балона з гідравлічним об'ємом кожного 50 літрів.

На рис. 3.17 показано циклограму зміни тиску в контурі подачі суміші відповідно до рис. 3.16.



Рис. 3.17. Циклічна зміна тисків у ресиверах установки для подачі суміші до блоку очищення по рис. 3.16

На рис. 3.18 показана схема контуру, призначеного для забезпечення сировиною блоку очищення у разі централізованої переробки суміші, що доставляється з декількох джерел.

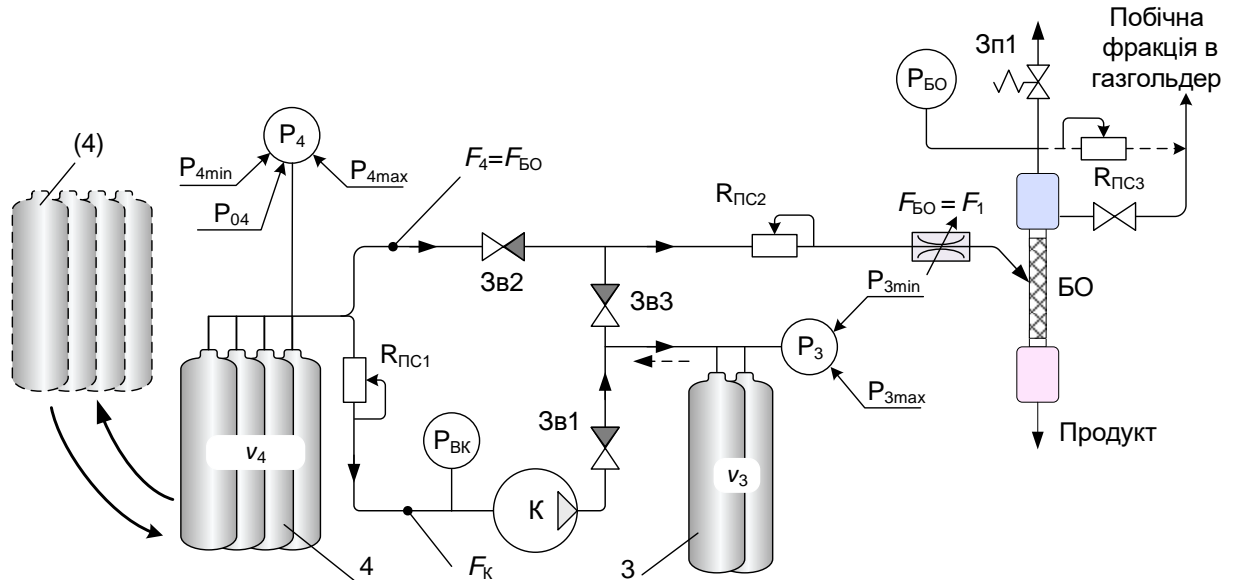


Рис. 3.18. Схема контурів подачі сирової суміші в ректифікаційну колону блоку очищення (БО) у разі доставки концентрату у балонах з кількох віддалених джерел: 1 – джерело газового концентрату; 2 – ресивер низького тиску; 3 – ресивер високого тиску; 4 – група балонів; ЗВ – зворотні клапани; К – компресор; $R_{ДС}$ та $R_{ПС}$ – регулятори тиску «До себе» та «Після себе».

Позначення параметрів відповідають таблиці 3.7

На відміну від розглянутого варіанту живлення блоку очищення, показаному на рис. 3.18 забезпечується не джерелом суміші, а групою балонів гідравлічним об'ємом $v_4 = 200 \text{ дм}^3$. Інтервал тисків в балонах 4 (табл. 3.7) обмежена потенціалом компресора $P_{4\max} = P_{3\max} = P_K = 15 \text{ МПа}$, і заданий умовами роботи блоку очищення з урахуванням запасу тиску $P_{4\min} = P_{3\min} = (P_{БО} + \Delta P) = 2,0 \text{ МПа}$.

Для визначення обсягу суміші, що надходить із балонів 4 через зворотний клапан (ЗВ2) скористаємося формулою (3.2)

$$V_{4\max} - V_{4\min} = \frac{v_4}{\rho_{\Sigma}} \cdot (\rho_{3\max} - \rho_{3\min}) = \frac{0,2}{3,69} \cdot (692,3 - 73,9) = 33,52 \text{ нм}^3 \quad (3.16)$$

Час безкомпресорної подачі суміші з витратою $F_{\text{БО}}$ з балонів 4 в блок очищення БО

$$\Delta\tau_4 = \frac{V_{4\max} - V_{4\min}}{F_{\text{БО}}} = \frac{33,52}{2,5} = 13,4 \text{ год} \quad (3.17)$$

Після закінчення цього часу тиск у балонах 4 знизиться до мінімального рівня $P_{4\min} = 2,0$ МПа і для продовження живлення БО буде потрібно включити компресор К. Функціональне призначення редуктора $R_{\text{ПС1}}$ таке саме, як й у схемі на рис. 3.16 – зниження тиску всмоктування агрегату К. Після пуску компресора з групи балонів буде відбиратися залишок суміші для спустошення тари перед поверненням. При цьому тиск P_4 впаде з $P_{4\min}$ до $P_{04} = 0,12$ МПа. Залишковий тиск $P_{04} = 0,02$ МПа(над) необхідний для збереження чистоти балонів.

Для оцінки часу роботи компресора при спустошенні балонної групи 4 до P_{04} розрахуємо кількість відкачаної суміші за формулою (3.2) для відповідних парціальних тисків компонентів. Густина суміші для $P_{4\min} = P_{3\min} = 2,0$ МПа і $P_{04} = P_{2\min} = 0,12$ МПа визначені раніше. Нормальний обсяг газу, що відбирається компресором з балонів 4, дорівнює

$$V_{04} = \frac{v_4}{\rho_{\Sigma}} \cdot \rho_{04} = \frac{0,2}{3,69} \cdot 4,3 = 0,233 \text{ нм}^3 \quad (3.18)$$

З урахуванням (2) час остаточного спустошення групи балонів 4 до тиску P_{04} становитиме

$$\Delta\tau_{04} = \frac{V_{4\min} - V_{04}}{F_{\text{К}}} = \frac{4,0 - 0,233}{10} = 0,38 \text{ год} \quad (3.19)$$

За час роботи компресора буде перекачано всього $(F_{\text{К}} \cdot \Delta\tau_{04}) = V_{\min} = 3,77 \text{ м}^3$ суміші. Частина цього потоку з витратою $F_{\text{БО}} = 2,5 \text{ нм}^3/\text{год}$ надійде до блоку очищення (БО, рис. 3.18).

$$\Delta V_{\text{БО}} = F_{\text{БО}} \cdot \Delta\tau_{04} = 2,5 \cdot 0,377 = 0,943 \text{ нм}^3 \quad (3.20)$$

Частка потоку з витратою $(F_K - F_{BO}) = 10 - 2,5 = 7,5$ $\text{нм}^3/\text{год}$ буде направлено після компресора в ресивер високого тиску 3

$$\Delta V_3 = (F_K - F_{BO}) \cdot \Delta \tau_{04} = 7,5 \cdot 0,377 = 2,83 \text{ нм}^3 \quad (3.21)$$

Вміст ресивера 3 буде використано для живлення БО після зупинки компресора К в період заміни балонної групи 4. Обчислене значення ΔV_3 дозволяє визначити час, відведений на заміну групи балонів (4) протягом якого живлення блоку очищення здійснюється з ресивера (3)

$$\Delta \tau_3 = \frac{\Delta V_3}{F_{BO}} = \frac{2,83}{2,5} = 1,1 \text{ год} \quad (3.22)$$

Знайдемо гідравлічний обсяг ресивера 3, який буде достатнім для забезпечення БО протягом часу $\Delta \tau_3$. Відповідно до (6) Різниця між кінцевою і початковою кількістю газу $[V_{3\max} - V_{3\min}]$ відповідає обчисленій раніше додатку суміші, що надійшов в ресивер 3 під час роботи компресора ΔV_3 . Відповідно до (3.2)

$$v_3 = \frac{\rho_{\text{НУ}}^{\Sigma} \cdot \Delta V_3}{\rho_{3\max} - \rho_{3\min}} = \frac{3,69 \cdot 2,83}{692,3 - 73,9} = 0,0169 \text{ м}^3 \quad (3.23)$$

Отже, в якості ресиверу (3) може бути використаний стандартний балон з гідравлічним об'ємом 20 літрів

Призначення елементів $R_{\text{ПС2}}$ та F_{BO} відповідають їх функціям у схемі 3.16. Зворотний клапан ЗК2 необхідний для запобігання байпасуванню компресора під час його роботи. За його відсутності виникне перетікання суміші з лінії високого тиску назад у балони v_4 . Зворотний клапан ЗК3 перешкоджає наповненню ресивера в період безкомпресорного живлення БО групи балонів (4).

Графіки циклів зміни тиску в контурах установки (рис. 3.18) представлені на рис. 3.19.

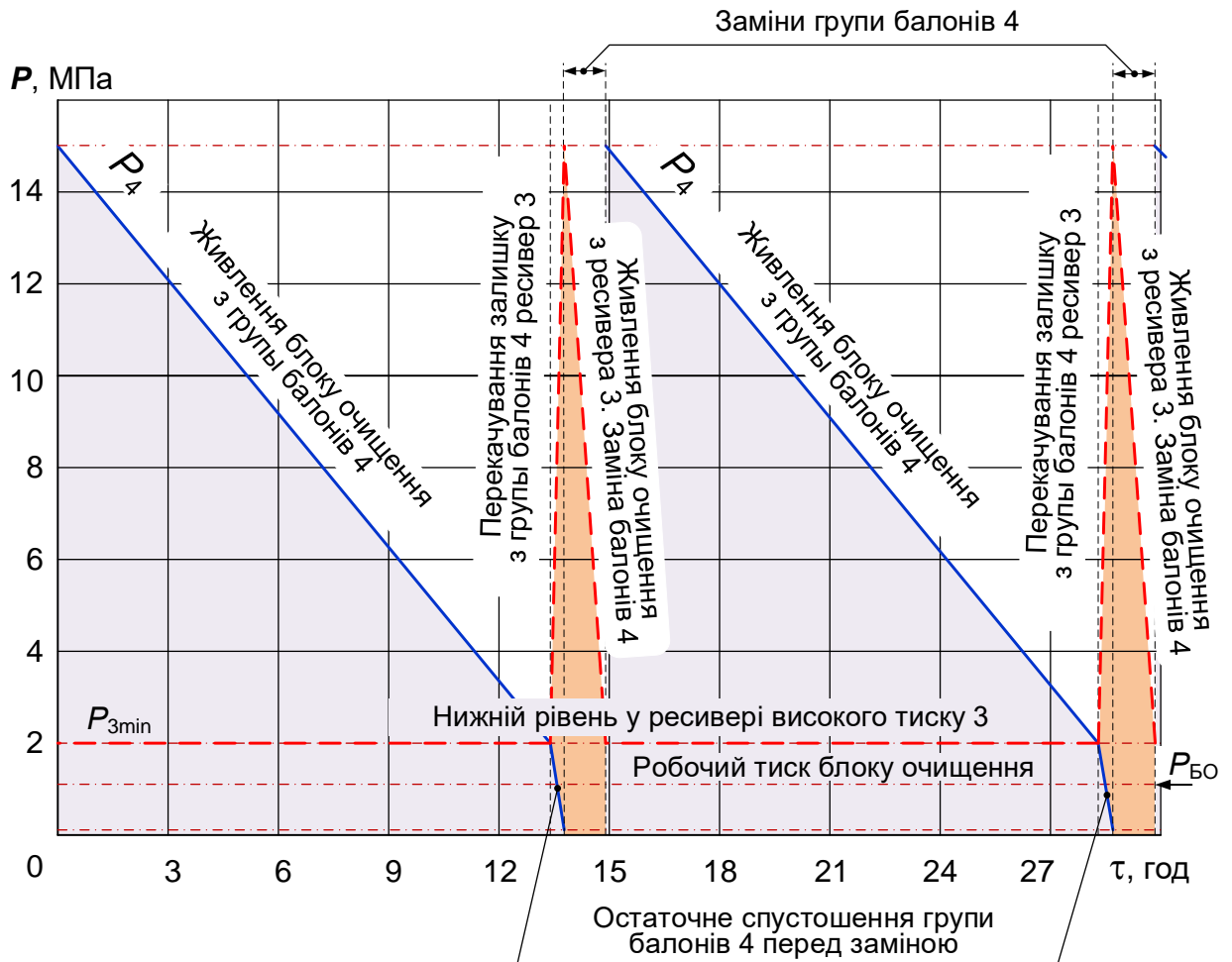


Рис. 3.19. Циклограма зміни тиску в контурах установки для подачі суміші в блок очищення по рис. 3.18

3.3. Багатоцільова промислова установка для отримання кріптон та ксенону високої чистоти

3.3.1. Розробка схеми установки. Створювана установка призначена для переробки різноманітних сумішей з урахуванням кріптон та ксенону відповідно до таблиць 3.4...3.6 [3.15]. Початкові стадії технологічної послідовності орієнтовані на видалення домішок (табл. 3.1) рівня $< 0,0001\%$. На заключному етапі передбачено поділ очищеної Kr-Xe-суміші. Установка також повинна забезпечувати вилучення цільових продуктів із вторинних сумішей, що накопичуються у процесі переробки. Схема комплексу показана на рисунку 3.19. Вона включає в себе:

1. Блок адсорбційного очищення;
2. Блок збагачення та поділу;
3. Блок хімічної очистки;
4. Блок отримання чистих продуктів.

Конструктивно блоки представляють собою комплекс апаратів, компресорів та допоміжного обладнання, з'єднаних трубопроводами з необхідною арматурою, перерахованих у таблиці 3.9. Частина апаратів, що працюють при низькій температурі, поміщена в кожух із перлітною теплоізоляцією (блок збагачення та поділу, блок отримання чистих продуктів). Блоки можуть працювати незалежно один від одного, що зручно під час переробки суміші з різних джерел. Система контролю та управління установкою забезпечує можливість спостереження за технологічним процесом, переходу з режиму на режим, зміни робочих параметрів, управління агрегатами та дистанційно керованою арматурою.

Таблиця 3.9

Складові частини установки

Найменування	Позначення на рис. 3.1
1. Блок адсорбційного очищення	
Адсорбер	АД0
2. Блок збагачення та поділу	
Колона збагачення	К0
Колона первинного поділу	К1
3. Блок хімічної очистки	
Піч для випалювання фторвмісних сполук й N ₂ O	АП1
Піч для випалювання вуглеводнів	АП2
Адсорбери	АД1, АД2
4. Блок отримання чистих продуктів	

Колона криптонова	K2
Колона ксенонова	K3
5. Позаблочні апарати та агрегати	
Рампа початкової суміші	PM1
Рампа збагаченої суміші	PM2
Рампа проміжних фракцій	PM3
Рампа криптонова	PM4
Рампа ксенонова	PM5
Ємність азотна	AE
Компресор проміжних фракцій	KM1
Компресор криптоновий	KM2
Компресор ксеноновий	KM3
Компресор брудної суміші	KM0
Газгольдер	ГМ

У процесі переробки криптоноксенонової та азотно-ксенонової суміші необхідно контролювати низку параметрів:

- Тиск в апаратах.
- Температуру в апаратах.
- Витрату перероблюємої суміші.
- Рівень рідкого азоту у азотних ємностях.
- Показники приладів поточного газового аналізу.

При цьому, у разі необхідності, можна проводити додатковий контроль необхідного аналізу суміші в заданій точці схеми.

Блок адсорбційного очищення включає адсорбер АД0 (рис.3.20). Адсорбер АД0 призначений для очищення від вологи та зменшення концентрації двоокису вуглецю, присутніх у вихідній сировині. Адсорбер

включається при переробці азотно-ксенонової та криптоно-азотної суміші суміші.

Блок збагачення й поділу включає дві ректифікаційні колони К0 та К1. Колона К0 призначена для відгону азоту з ксеноно-азотних сумішей. Ізоляція всіх колон ректифікації, що працює при криогенних температурах, забезпечена наддувом парами азоту, що забезпечує захист від конденсації компонентів повітря на зовнішніх стінках апарату. При переробці криптоноксенонової суміші колона К0 і адсорбер АД0 не працюють та суміш подається в блок хімічного очищення.

Ефективним способом очищення від вуглеводнів та фторидів являється хімічний метод у поєднанні з поглинанням продуктів реакції. Цей процес здійснюється в блоці хімічного очищення. Він складається з печі випалювання фторвмісних домішок та закису азоту АП1, а також печі випалювання вуглеводнів АП2 у присутності каталізатора.

Печі в режимі очищення працюють із увімкненим нагрівачем. Потік газу спрямовується спочатку через змійовик, а потім проходить шар засипки зверху донизу. Це забезпечує підігрів газу до робочої температури перед входом у шар. При роботі печі в якості нагрівачу потік газу йде так само, як при регенерації адсорбера. Після перетворення висококиплячих компонентів продукти реакції (H_2O та CO_2) поглинаються в адсорберах АД1 і АД2. Процес адсорбційної очистки в адсорберах АД1 і АД2 ідентичний описаному в розділі 3.1.3.

Отримання криптону та ксенону високої чистоти з очищеної від мікродомішок суміші здійснюється методом низькотемпературної ректифікації у трьох послідовно включених колонах К1 (блок збагачення та поділу), К2 та К3 (блок отримання чистих продуктів). Їхнє функціональне призначення показано вище на рис. 3.20. У процесі ректифікації цільові компоненти (криптон та ксенон) очищаються від низькокиплячих домішок (азот, кисень, аргон та ін.). Колони з'єднані між собою трубопроводами та розміщені всередині двох герметичних кожухів.

Колона К2 призначена для очищення криптону від низькокиплячих домішок. У колоні К2, за рахунок тепломасообміну між стікаючою флегмою й парою, що піднімається вгору, кисень й азот в суміші з незначною часткою криптону виводяться в якості віддувки з робочої порожнини конденсатора колони, а рідкий криптон високої чистоти накопичується в кубі.

У колоні К3 криптон з невеликою кількістю ксенону виводиться в якості віддувки з конденсатора колони, а рідкий ксенон високої чистоти накопичується в кубі.

На виході з кубів колон встановлений рекуперативний теплообмінник, що представляє собою бак з вбудованим змійовиком. В якості робочого середовища виступає гліколь. Проходячи змійовик, продукт відігрівається до 293 К. Для запобігання замерзанню гліколя в бак змонтовано електронагрівач.

Подача перероблюємої суміші здійснюється через рампу РМ1.

Видача продуктів (криптон або ксенон) та проміжних фракцій здійснюється мембранними компресорами КМ0, КМ1, КМ2 та КМ3 у наповнювальні рампи РМ2, РМ3, РМ4, РМ5. Видача газоподібних продуктів провадиться в балони.

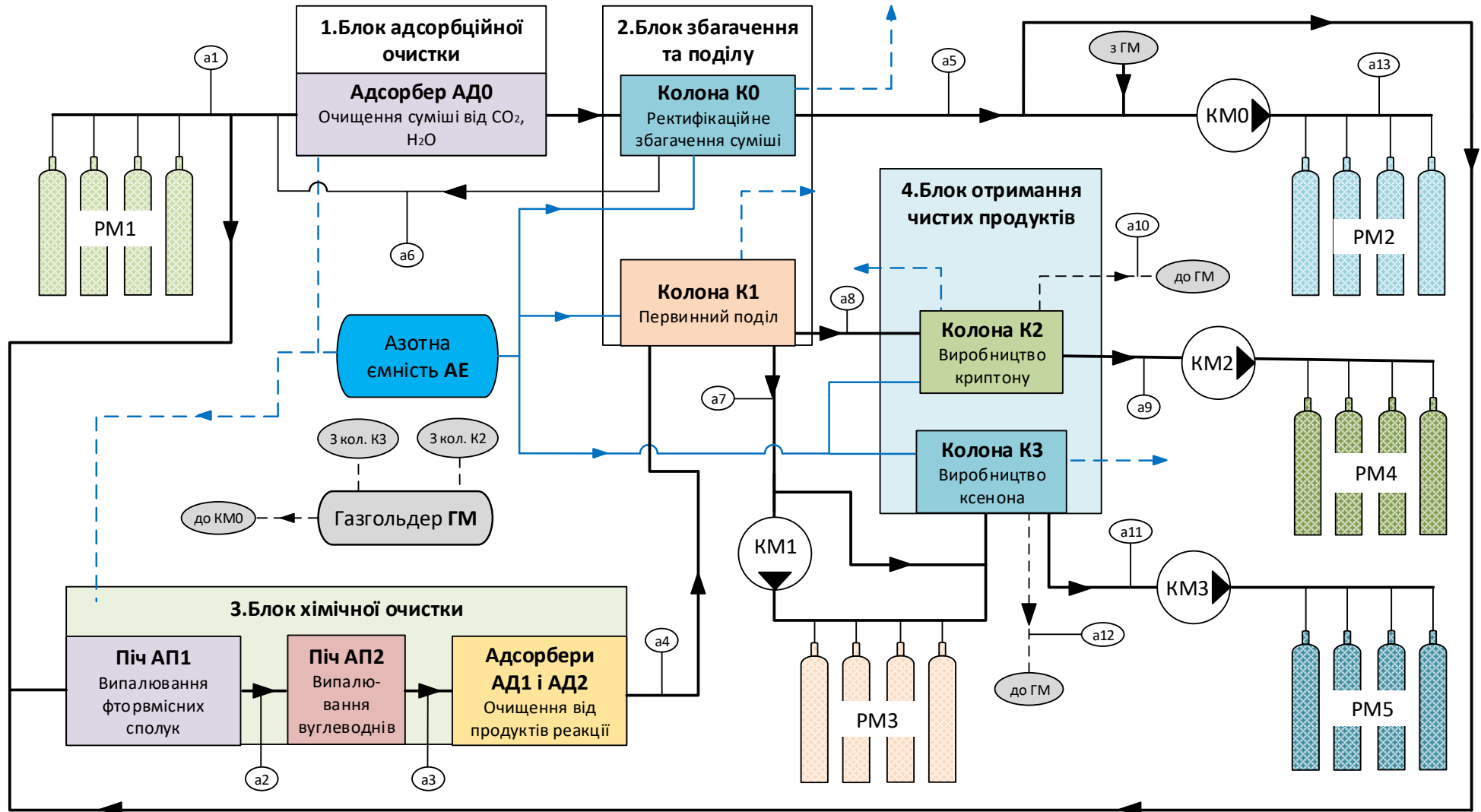


Рисунок 3.20 – Загальна схема установки для виробництва криптону та ксенону

Для збору віддувок та відкидних фракцій колон, аналізних відкидних потоків, скидів запобіжних клапанів встановлено газгольдер ГМ об'ємом 4 м³. Застосування газгольдера дозволяє знизити втрати продукційних криптону та ксенону, у тому числі і при аварійних зупинках окремих агрегатів та апаратів. Для скачування газгольдеру призначений мембранний компресор КМ0, який пов'язаний з колектором скидання газу газгольдер ГМ. Лінія нагнітання компресору КМ0 пов'язана з рампою проміжної фракції РМ2.

Склад вихідних сумішей, проміжних продуктів та фракцій, що виводяться, контролюють за допомогою детекторів в аналітичному обладнанні:

1. Гелієво-іонізаційний детектор (ГІД) 3шт.
2. Полум'яно-іонізаційний детектор (ПІД) 1шт.
3. Детектор теплопровідності (ДТП) 1шт.

Набір перелічених детекторів підключений до трьох приладів типу МАС; Agilent Technologis; GC 7900. Вимірювання вологи в суміші здійснюється приладом GEN 25. Аналітичний контроль технологічного процесу здійснюється відповідно до таблиці 3.10. Примітка: деякі точки відбору аналізу на схемі не вказані.

Таблиця 3.10

Аналітичний контроль технологічного процесу.

Найменування стадії процесу	Місце відбору проби (за рис. 3.20)	Контрольовані показники	Методика контролю
Вихідна суміш (рампа РМ1)	а1	Склад сировини	Газова хроматографія, ДТП
Вихід з АП1	а2	C_nF_m ; N_2O ;	Газова хроматографія, ПРДГІ
Вихід з АП2	а3	C_nH_m ;	Газовая хроматографія, ПРДГІ

Вихід з адсорберів АД1 й АД2	а4	$H_2O; CO_2; C_nH_m;$ C_nF_m	Аналізатор вологи GEN 25
			Газова хроматографія, ПРДГІ
Куб К0	а5	$N_2O; C_2H_6;$	Газова хроматографія, ДТП
Віддувка К0	а6	$Ar; N_2; O_2$	Газовая хроматографія, ДТП
		C_2H_6	Газова хроматографія, ПРДГІ
Куб К1	а7	$Kr; N_2; CO_2; N_2O;$ $C_nH_m; C_nF_m$	Газова хроматографія, ПРДГІ
Віддувка К1 (вход в К2)	а8	$He;$	Газова хроматографія, ПРДГІ
Куб К2	а9	Якість продукційного криптону	Газова хроматографія, ПРДГІ
			Газова хроматографія, ПІД
Віддувка К2	а10	$N_2; O_2;$	Газова хроматографія, ДТП
Куб К3	а11	Якість продукційного ксенону	Газова хроматографія, ПРДГІ
			Газова хроматографія, ПІД
Віддувка К3	а12	$N_2; O_2; Kr;$	Газовый хроматограф, ДТП
Збагачена суміш (рампа РМ2)	а13	Склад сировини	Газова хроматографія, ДТП, ПРДГІ

Результати вимірювань виводяться на екран комп'ютера та автоматично переводяться в об'ємні концентрації за допомогою програми

обробки даних шляхом розрахунку площі піку.

3.3.2. Режими роботи та призначення обладнання. У процесі попереднього очищення та збагачення концентрованих Kr-Xe-сумішей (табл. 3.11) окремі елементи установки виконують такі функції.

Таблиця 3.11

Режими роботи установки для отримання криптону та ксенону

Перероблювана суміш	Процес			
	Колона К0	Колона К1	Колона К2	Колона К3
Криптоно-ксенонова	-	Відділення ксенонової фракції від криптонової	Отримання чистого криптону	Отримання чистого ксенону
Криптоно-азотна	Попереднє очищення суміші від азоту та метану	Відділення криптону від низькокиплячих домішок	Отримання чистого криптону	-
Ксеноно-азотна	Попереднє очищення суміші від азоту та етану	Відділення ксенону від низькокиплячих домішок	-	Отримання чистого ксенону

Розглянемо режими роботи установки при розділенні криптоно-ксенонової суміші та азото-ксенонової суміші докладніше.

3.3.3. Процес очищення криптоноксенонової суміші.

Сира суміш з концентрацією, що відповідає складу за ТУ У 20.1-39032768-008: 2018 (таблиця 3.12), подається з групи балонів рампи РМ1 (точка 1) до блоку хімічного очищення (точка 2) рис. 3.21 під тиском $1,0 \div 1,2$

МПа. Проходячи через піч АП1, суміш очищається від фреонів, вуглекислого газу і закису азоту шляхом їх розкладання на каталізаторі при температурі 600°С. Далі суміш направляється в піч АП2, де відбувається очищення від вуглеводнів методом каталітичного з'єднання з киснем за температури 400÷500°С. Продукти реакції (волога та двоокис вуглецю) поглинаються в поперемінно працюючих адсорберах АД1 та АД2.

Для попередження проскоку в адсорбері АД1 (АД2) та попадання вологи в колону К1, очищена суміш охолоджується до температур 223К (-50 °С) у виморожувачі вологи ВВ1 (на схемі не вказано). Для рівномірної подачі суміші в колону К1 (точка 3) та зниження тиску суміші до 0,6 МПа на вході в виморожувач встановлено регулятор витрати, робочий діапазон якого виставлений на 3÷6 нм³/год.

Таблиця 3.12

Склад початкової криптоноксенонової суміші

Вміст домішок	Криптоно-ксенонова суміш
Об'ємна частка криптону, Kr (у сумі з ксеноном, Xe), %, не менше	99,50
Об'ємна частка ксенону, Xe, %, не менше	5,00
Об'ємна частка азоту, N ₂ , %, не більше	0,40
Об'ємна частка кисню, O ₂ , %, не більше	0,05
Об'ємна частка метану, CH ₄ , %, не більше	0,01
Об'ємна частка двоокису вуглецю, CO ₂ , %, не більше	0,01
Об'ємна частка водяної пари, H ₂ O, %, не більше	0,01

У колоні К1 очищена та охолоджена суміш поділяється внаслідок тепломасообміну на криптонову та ксенонову фракції при температурі 155 К (-118 °С). При переробці криптоноксенонової суміші в кубі колони К1

накопичуватиметься концентрат ксенону у вигляді рідини, а в конденсаторі криптонова віддувка. При досягненні значення 5-10 м³ в кубі проводиться закачування концентрату в технологічні балони. Для цього суміш закачують компресором КМ1 на рампу РМ3 (точка 13), попередньо нагрівши до 293 К в теплообміннику, встановленому на виході з куба.

При цьому існує можливість прямої подачі ксенонового концентрату з балонів у колону К3, незалежно від того, чи знаходиться в роботі колона К1 та/або колона К2.

На виході з куба колони К1 (точка 8) ксеноновий концентрат містить близько 0,1% криптону та інших домішок (таблиця 3.13). Тому подальше очищення концентрату проводиться у колоні К3 (точка 9). Внаслідок очищення ксенон високої чистоти (99,9995) у вигляді рідини збирається в кубі колони К3.

При досягненні рівня рідини в кубі понад 0,5 м³ проводиться видача продукційного ксенону. Для цього ксенон закачується компресором КМ3 в балони рампи РМ5 (точка 11), попередньо відігрівшись до температури близько 293 К в теплообміннику. При досягненні кубі колони К3 рівня рідини нижче 0,25 м³ скачування ксенону припиняється.

У разі зниження рівня рідини в кубі колони К1 нижче 0,2 м³ необхідно зупинити подачу кубової рідини з колони К1 в колону К3. При цьому можна не зупиняти закачування чистого ксенону із куба К3.

Віддувка колони К3 (точка 12) містить близько 20% криптону і на 75% складається з ксенону. Незважаючи на малу кількість виробленої віддувки, близько 0,02 м³/год, викидати її в атмосферу марнотратно, тому вона прямує до газгольдеру.

При заповненні газгольдера на 80% включається компресор КМ0, який закачує суміш із газгольдера в балони рампи РМ2 (точка 15).

Нижче представлена таблиця 3.13, в якій зазначені параметри суміші в різних точках установки виробництва інертних газів криптону та ксенону відповідно до рис.3.21, у режимі переробки криптоноксенової суміші.

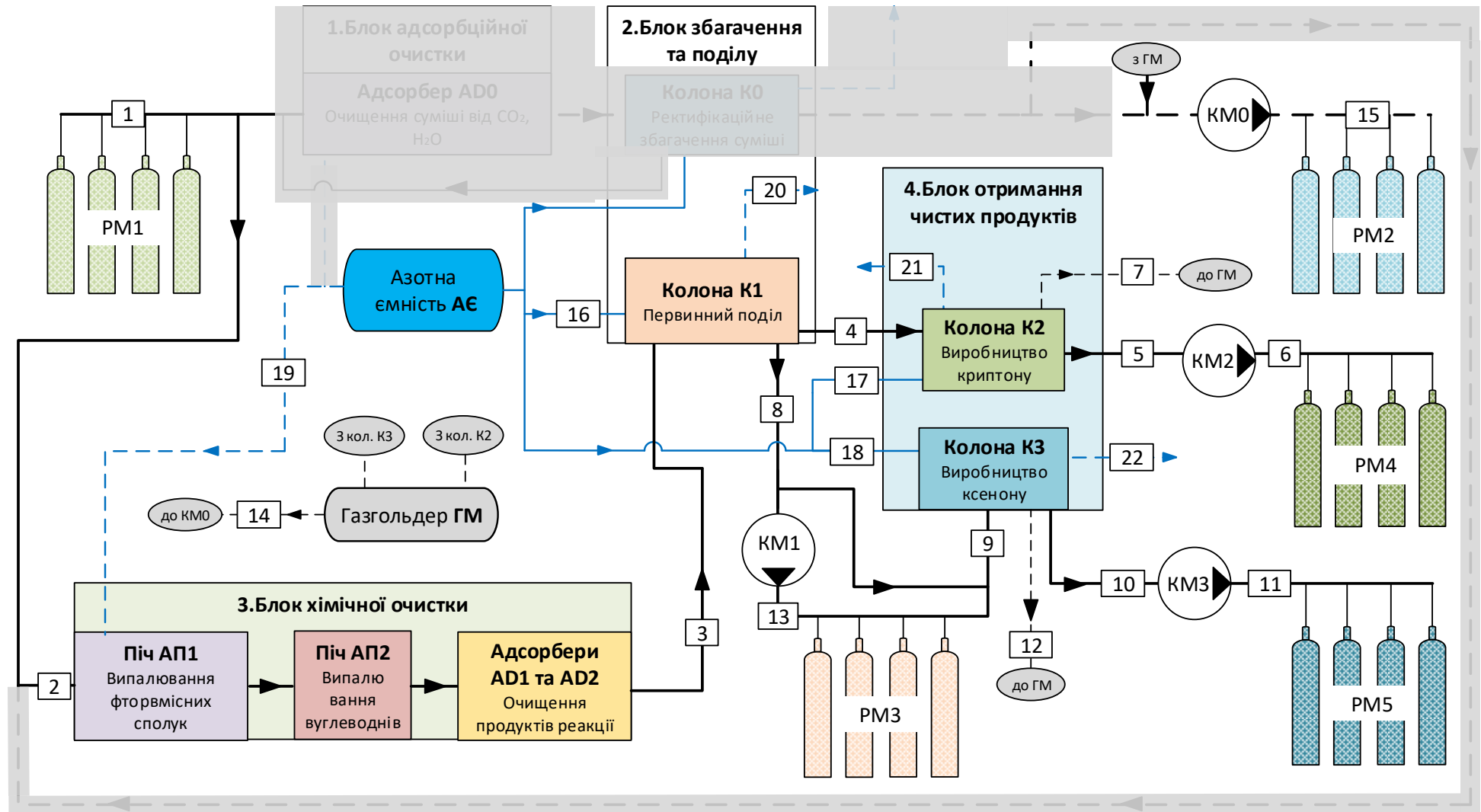


Рисунок 3.21 – Схема установки під час процесу очищення криптоноксенонової суміші

Примітка: компоненти установки, точки та магістралі, які не беруть участь у процесі, зафарбовані сірим кольором.

Таблиця 3.13

Параметри суміші установки в режимі переробки криптоно-ксенонової суміші.

№ потоку	Назва	Склад, % об.					Параметри
		Kr	Xe	N ₂	O ₂	CH ₄ +CO ₂ +H ₂ O	
1-2	Криптоно-ксенонова суміш	91÷94	5÷8	0,4	0,05	0,03	P = 1 МПа T = 300 К
3	Очищена Kr-Xe суміш	91÷94	5÷8	0,4	0,01	0,00003	P=0,8 МПа T = 300 К
4	Криптоновий концентрат	99,5	0,0002	0,4	0,005	0,00003	P=0,5 МПа T = 120 К
5	Криптон високої чистоти	99,999	0,0002	0,0002	0,0001	0,00003	P=0,35МПа T = 120 К
6	Стиснутий криптон високої чистоти	99,999	0,0002	0,0002	0,0001	0,00003	P≤7 МПа T = 310 К
7	Відкидний потік колони К2	1÷20	-	71÷99	1÷6	-	
8-9	Ксеноновий концентрат	0,1	99,8	0,0001	0,00005	0,00002	P=0,5 МПа T = 205 К

10	Ксенон високої чистоти	0,0001	99,9995	0,0001	0,00003	0,00002	P=0,35МПа T = 205 К
11	Стиснутий ксенон	0,0001	99,9995	0,0001	0,00003	0,00002	P≤7 МПа T = 310 К
12	Відкидний потік колони КЗ	20	75	4,3	0,7	-	-
13	Стиснутий ксеноновий концентрат	0,1	99,8	0,0001	0,00005	0,00002	P≤7 МПа T = 293 К
14	Брудна суміш із газгольдера ГМ	-	-	-	-	-	-
15	Стиснута брудна суміш на РМ2	-	-	-	-	-	P≤7 МПа T = 293 К
16-18	Рідкий азот						
19-22	Азот газоподібний						

3.3.4. Процес очищення азотно-ксенонової суміші.

Таблиця 3.14

Склад вихідної азотоксенонової суміші

Вміст домішок	Азото-ксенонова суміш
Об'ємна частка азоту, %	51,0÷95,0
Об'ємна частка ксенону, %, не більше	30,0
Об'ємна частка криптону, %, не більше	0,01
Об'ємна частка етану, %, не більше	4,0
Об'ємна частка кисню, %, не більше	1,0

Перероблена азотно-ксенонова суміш відповідає ТУ У 20.1-39032768-004: 2016 складається переважно з азоту (табл. 3.14). Тому на першому технологічному етапі з переробки азотно-ксенонової суміші знижують концентрацію азоту. Для цього суміш, що надходить з балонів рампи РМ1 (точка 1) направляється на первинне збагачення в блок адсорбційної очистки (адсорбер АД0) та на колону К0.

В адсорбері АД0 суміш очищається від вологи та двоокису вуглецю, присутніх у вихідній сировині (табл. 3.14). Далі суміш надходить в колону ректифікації К0, в якій проводиться відгін азоту. Азот, як низькокиплячий компонент, виводиться з колони К0 у вигляді віддувки, а ксеноновий концентрат з етаном конденсується в кубі колони. В результаті видалення азоту його концентрація в суміші падає до 0,01%, однак підвищується концентрація етану разом з іншими домішками до 15%.

Тому суміш з куба колони К0, що накопичилася, направляють на повторне збагачення (точка 2) з метою зменшення вмісту етану до рівня менше 0,01%. При повторному збагаченні в колоні К0 етан накопичується в кубі, оскільки етан має більш високу температуру кипіння в порівнянні з ксеноном. А збагачений ксеноновий концентрат $y_{Xe} = 95\%$ виводиться з

нижньої частини конденсатора і направляється на блок хімічного очищення (точка 3).

Подальша технологія очищення ксенонової суміші від фреонів, вуглеводнів, вуглекислого газу, закису азоту в блоці хімічного очищення, нічим чим не відрізняється від наведеної вище технології очищення криптоно-ксенонової суміші (розділ 3.2.1.1).

Після охолодження збагаченої та очищеної ксенонової суміші у виморожувачі вологи ВВ1, в колоні К1 суміш поділяється на ксенонову фракцію та віддувку колони. Процедури накопичення в кубі колони К1 концентрату ксенону, отримання продукційного ксенону в колоні К3, підігрів ксенону до температури близько 293К із закачуванням в балони, схожа на процедури отримання чистого ксенону, описаних у розділі 3.2.2.1.

Важливо відзначити, що через практичну відсутність криптону в збагаченій ксеноновій суміші, подальше очищення віддувки колони К1 в колоні К2 не має сенсу, через її малу кількість. Тому віддувка колони К1 направляється в газгольдер (точка 5), а потім, після наповнення газгольдера скачується компресором КМ0 на рампу РМ2. Нижче представлена таблиця 3.14, в якій вказані параметри суміші в різних точках установки виробництва інертних газів криптону та ксенону відповідно до рис.3.22 у режимі переробки азотно-ксенонової суміші.

Наведені вище технічні рішення показали свою доцільність при створенні установки для переробки різноманітних сумішей на основі криптону та ксенону. Відпрацьовано технологію управління експлуатаційними параметрами, при яких реалізується безвідходна технологія отримання ксенону чистотою 99,9995% з криптоно-ксенонової та азотно-ксенонової суміші. Результати проведених досліджень відображено у статті [3.15].

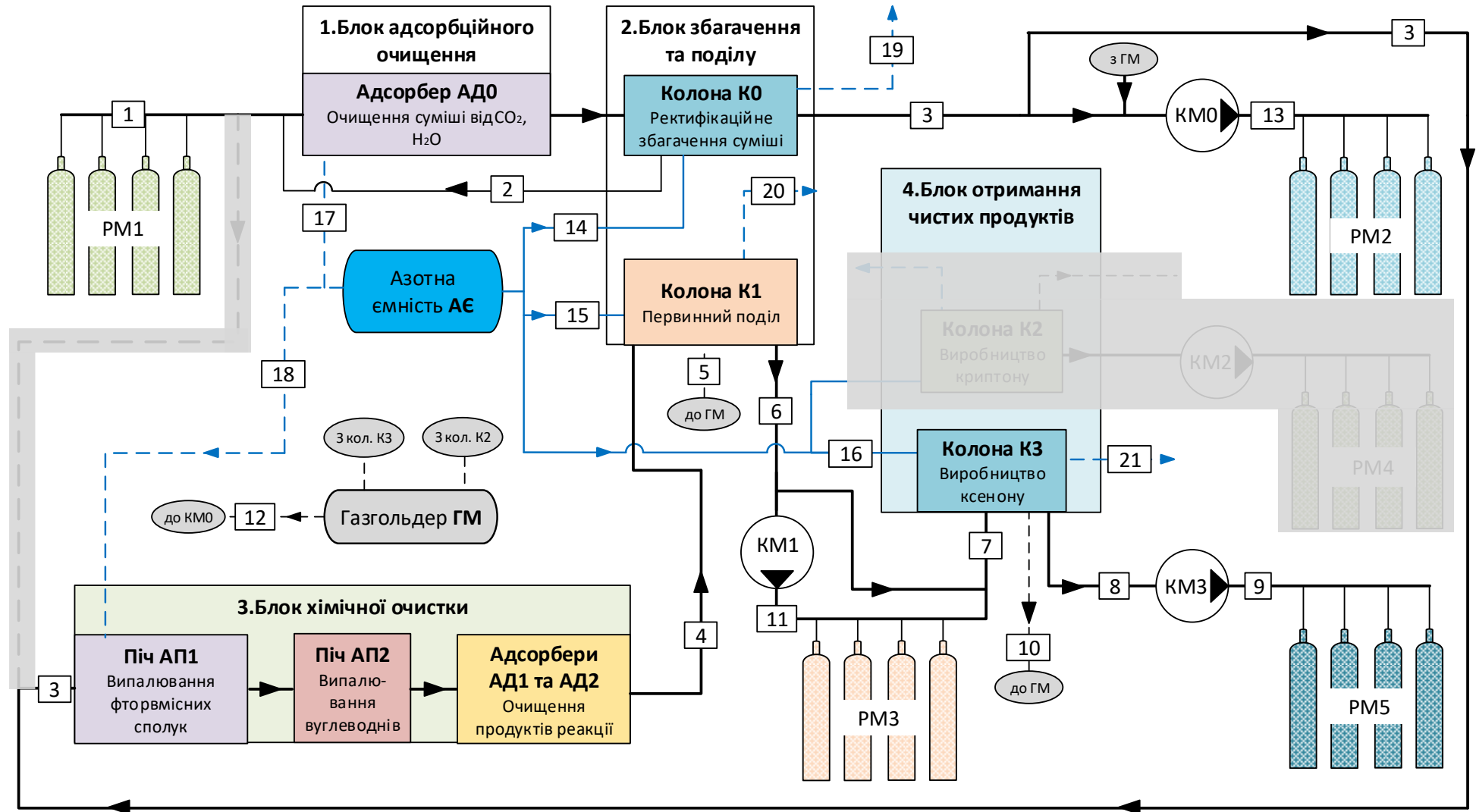


Рисунок 3.22 - Схема установки під час процесу очищення азотно-ксененової суміші

Примітка: компоненти установки, точки та магістралі, які не беруть участь у процесі, зафарбовані сірим кольором..

Таблиця 3.15

Параметри суміші встановлення в режимі переробки азотоксенонової суміші

№ потоку	Назва	Склад, % об.						Параметри
		Kr	Xe	N ₂	O ₂	CH ₄ +CO ₂ +H ₂ O	C ₂ H ₆	
1	Азотно-ксенонова суміш	0,01÷0,05	1,5÷25	70÷97	0,1÷1	0,1÷0,5	0,5÷5	P = 1 МПа T = 300 К
2	Ксеноно-етанова суміш на повторне збагачення в колоні К0	0,2	85÷95	0,01	0,001	0,3	5÷15	
3	Збагачена ксенонова суміш	0,2	95÷97	0,1	0,005	0,00005	0,01	P=0,8 МПа T = 300 К
4	Очищена ксенонова суміш	0,2	99,5	0,2	0,005	0,00005	0,00005	P=0,8 МПа T = 300 К
5	Віддувка колоні К1	30÷99,5	0,0002	20÷99,5	0,01	0,00003	-	P=0,5 МПа T = 120 К
6-7	Ксеноновий концентрат	0,05	99,9	0,0001	0,00005	0,00002	0,00001	P=0,5 МПа T = 205 К
8	Ксенон високої чистоти	0,0001	99,9995	0,0001	0,00003	0,00002	0,00001	P=0,35МПа T = 205 К

9	Стиснутий ксенон	0,0001	99,9995	0,0001	0,00003	0,00002	0,0001	$P \leq 7$ МПа $T = 310$ К
10	Відкидний потік колони КЗ в ГМ	5÷20	75÷85	4,3	0,7	-	-	-
11	Стиснутий ксеноновий концентрат	0,1	99,8	0,0001	0,00005	0,00002	0,0001	$P \leq 16$ МПа $T = 293$ К
12	Брудна суміш із газгольдеру ГМ	-	-	-	-	-	-	-
13	Стиснена брудна суміш на РМ2	-	-	-	-	-	-	$P \leq 16$ МПа $T = 293$ К
14-16	Рідкий азот						-	-
17-21	Азот газоподібний						-	-

3.3.5. Процес очищення азотно-криптонової суміші.

Таблиця 3.16

Склад вихідної азотно-криптонової суміші

Вміст домішок	Азотно-ксеронова суміш
Об'ємна частка азоту, %	51,0÷95,0
Об'ємна частка криптону, %, не більше	0,01
Об'ємна частка ксерону, %, не більше	30,0
Об'ємна частка метану, %, не більше	4,0
Об'ємна частка кисню, %, трохи більше	1,0

Процес очищення азотно-криптонової суміші схожий за своїм принципом із процесом очищення азотно-ксеронової суміші (розділ 3.3.2.2.). Відмінність полягає в тому, що в процесі відгону азоту із суміші, в кубі колони накопичується концентрат криптону, з високим вмістом метану (до 20%). При повторному збагаченні в колоні К0, в кубі колони накопичується рідкий метан, а збагачений криптон направляється на блок хімічного очищення у вигляді віддувки колони К0.

Відповідно процес хімічного очищення і поділу в колоні К1, схожі з очищенням і поділом азотно-ксеронової суміші (розділ 3.3.2.2), з тією різницею, що задіюється колона К2, а колона К3 в процесі не застосовується, через малий вмісту ксерону у суміші (від 0,2÷5%).

3.3.6. Концептуальний дизайн промислової установки. Один із варіантів розміщення обладнання показаний на рис. 3.23. Комплекс складається з окремих блоків та компонентів, які пов'язані між собою трубопроводами та кабелями. Для наочності і кращого розуміння розташування компонентів на рис. 3.23 не відображені магістралі трубопроводів, в яких знаходяться суміші, що очищаються і розділяються.

Крім цього не відображена система розподілу живлення компонентів та магістралі розподілу сигнальних та керуючих кабелів. У таблиці 3.17 наведено найменування компонентів відповідно до їх нумерації.

Таблиця 3.17

Позиція	Найменування
1	Азотна ємність АЄ
2	Рампа вихідної суміші РМ1
3	Рампа збагаченої суміші РМ2
4	Газгольдер ГМ
5	Рампа проміжної фракції РМ3
6	Рампа криптонова РМ4
7	Рампа ксенонова РМ5
8	Ваги
9	Виморожувач вологи ВВ1
10	Шафа автоматичного керування клапанами
11	Блок отримання чистих продуктів
12	Колона К3
13	Колона К2
14	Блок збагачення та поділу
15	Колона К0
16	Колона К1
17	Шафа розподілу потужності №1
18	Адсорбер АД0
19	Адсорбер АД1
20	Адсорбер АД2
21	Теплообмінник нагріву сумішей та продуктів
22	Теплообмінник охолодження води
23	Пульт ручного керування
24	Піч випалювання АП2
25	Піч випалювання АП1
26	Шафа розподілу потужності №2
27	Компресор проміжної фракції КМ1
28	Шафа управління КМ1
29	Компресор криптоновий КМ2
30	Шафа управління КМ2
31	Компресор ксеновий КМ3
32	Шафа управління КМ3
33	Компресор брудної суміші КМ3
34	Шафа управління КМ0

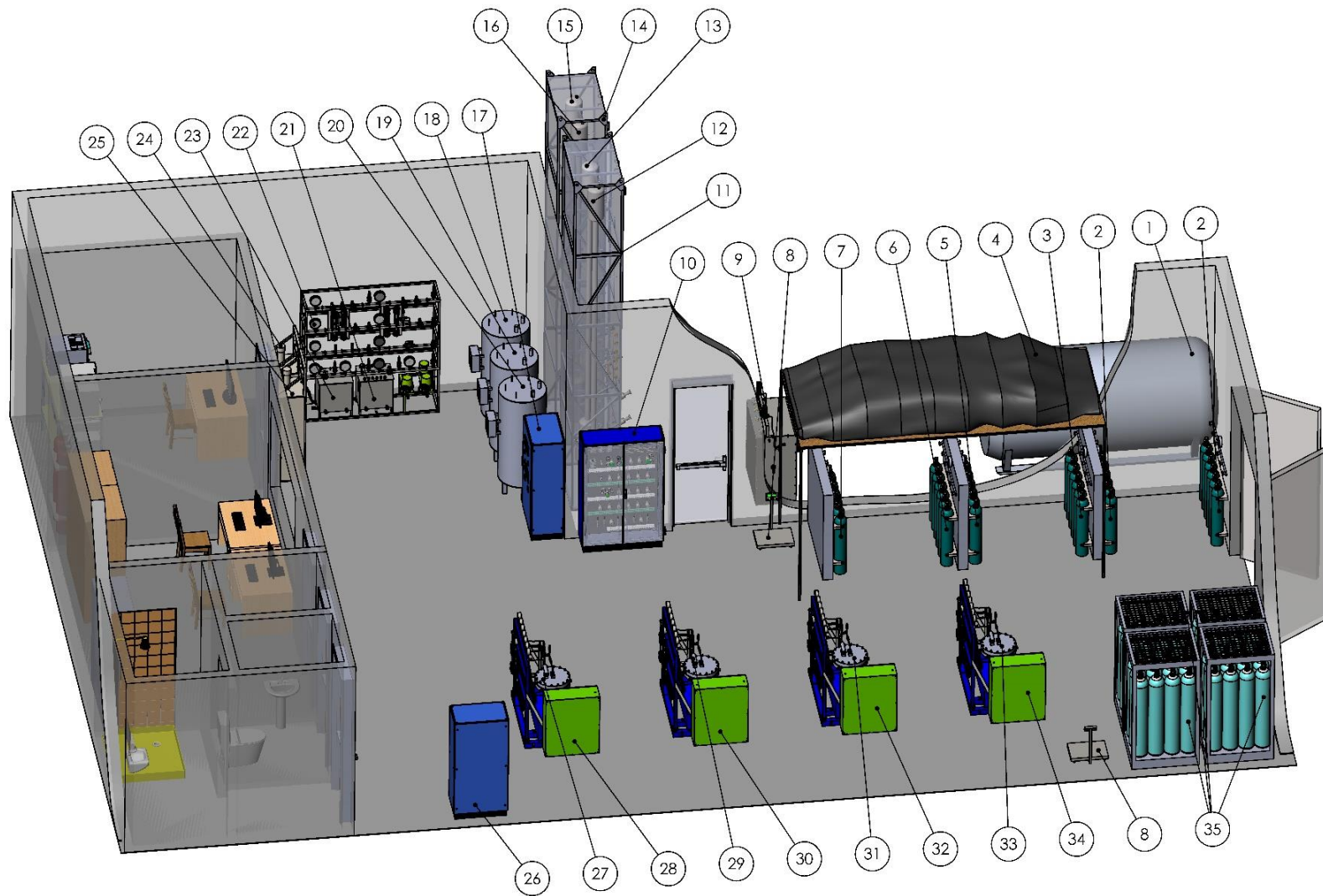


Рис.3.23. Концептуальний дизайн промислової установки для отримання криптону і ксенону

3.4. Висновки до третього розділу

1. Газові концентрати на основі криптону і ксенону містять безліч побічних компонентів з фізичними властивостями, що різко відрізняються.
2. Склад концентратів залежить від походження сумішей та методів первинного збагачення.
3. Для отримання цільових продуктів рекомендуються цілком певні технологічні послідовності, які включають адсорбцію, процеси фазової сепарації та високотемпературні хімічні реакції.
4. Через виділення значної теплоти реакції в процесі каталітичного гідрування потрібно забезпечити надійне та оперативне регулювання потужності нагрівачів.
5. Актуальним технологічним завданням при отриманні газових продуктів високої чистоти є узгодження процесів періодичної адсорбції та безперервної ректифікації.
6. Для підтримки стабільної витрати на виході з адсорберів, що перемикаються, розроблено алгоритм, який управляє групою з 10-ти вентилів і забезпечує послідовні процеси очищення, регенерації сорбенту та утилізацію сумішей при перемиканні апаратів.
7. Використання рідкого азоту як зовнішнього холодоагенту при ректифікації Kr-Xe-сумішей, що містять висококиплячі компоненти, диктує необхідність застосування конденсаторів з проміжним контуром у вигляді термосифону.
8. В якості робочих речовин у конденсаторах термосифонного типу рекомендується використовувати аргон, фреон R14, метан, криптон та оксид азоту.
9. Найбільш раціональним методом підтримки тиску в колоні ректифікації є зміна витрати парів холодоагенту (N_2) на виході з конденсатора за допомогою регулюючого витратоміра. При цьому показання датчика тиску в колоні повинні бути пов'язані з блоком управління за принципом PID-

регулювання зі зворотним зв'язком.

10. Застосування пневморегулюючої арматури значно спрощує технологічні схеми і може бути рекомендовано, зокрема, в системах подачі сирії суміші до блоків очищення.

11. Розроблено багатоцільову промислову установку для отримання криптону та ксенону високої чистоти.

12. Залежно від походження початкової суміші застосовується той чи інший технологічний ланцюжок отримання чистих продуктів.

13. Ефективне зниження вмісту домішок, таких як метан у азотно-криптоновій та етан у азотно-ксеноновій сумішах, досягається за рахунок дворазового очищення в адсорбері (АД0) та колони збагачення (К0).

14. Для безвідходного виробництва в системі присутній газгольдер, в який скидаються віддунні потоки колон, в яких міститься мала кількість криптону і ксенону з метою максимального вироблення.

Список використаних літературних джерел до третього розділу:

3.1 Vasserman A.A. , Rabinovich V.A. *Терлофізические свойства жидкого воздуха и его компонентов: справочник*. Москва: Izdatel'stvo standartov HSSSD, 1968. 239 s.

3.2 Вассерман А.А. Аналітичне описання теплофізичних властивостей повітря і його компонентів і складання таблиць довідникових даних // *Технічні газети*. 2009.№ 6. С. 42-53.

3.3 Akulov L. *Ustanovki dlya razdeleniya hazovykh smesey* . Leninhrad: Mashinostroenie, 1983. 215 s.

3.4 Бондаренко В.Л. , Лосяков Н.П. , Савінов М.Ю. та ін. Високоєфективна установка "Хром-3" для отримання криптованої суміші // *Технічні газети*. 2005.№ 2. С. 31-35.

3.5 Бондаренко В.Л., Медушевський Є.В., Чигрін А.О., Биканов О.М. Автоматизована установка для отримання ксенону шляхом низькотемпературної дистиляції. // *Збірник тез доповідей 80 наукової конференції викладачів академії ОНАХТ*. Одеса, Україна, 7-8 трав. 2020 р. С. 270–271.

3.6 Єкльцев Н.В. Основи адсорбційної техніки. М.: Хімія, 1976. 511 с.

3.7 Experimental studies of the process of adsorption deposition of xenon during its low-temperature extraction from tail streams of air-fractionating plants / Arkharov A. et al. // *Chemical and Petroleum Engineering*. 2007. № 43. P. 474-480. URL: <https://doi.org/10.1007/s10556-007-0084-y>.

3.8 Dunn P.D., Reay D.A. Heat Pipes: first Edition. Oxford: Pergamon Press, 1976. 299 p.

3.9 Malkov M. *Spravochnik po fiziko-tekhnicheskim osnovam krioheniki*. М.: Enerhoatomizdat, 1985. 431 p.

3.10 Романова Н. Загальна та неорганічна хімія: підручник [для студ. вищ. навч. закл. Київ: Ірпінь: ВТФ «Перун», 2004. 480 с.

3.11 Rabinovich V.A., Vasserman A.A., Nedostup V.I. et al. Thermophysical properties of neon, argon, krypton, and xenon. Moscow: Standards publishing house, 1976. 560 p.

3.12 Мазур В.А., Бондаренко В.Л., Симоненко Ю.М. Термодинамічні моделі сумішей низькопотенційних потоків повітророзподільних установок з рідкісними газами. *Сучасні проблеми холодильної техніки та технології: матеріали: 6-ий міжн. наук.-техн. конф, м. Одеса. Україна. 2009. С. 134-136.*

3.13 Бондаренко В. Л., Симоненко Ю. М. Технології вилучення рідкісних газів. Одеса: Астропринт, 2013. 306 с.

3.14 Медушевський Є.В. Особливості комплексної очистки багатокомпонентних сумішей на основі ксенону. *Всеукраїнська науково-технічна конференція молодих вчених, аспірантів та студентів “Сучасні проблеми холодильної техніки і технології”*, м. Одеса, Україна, 27-28 листоп. 2020 р. С. 148–150.

3.15 Медушевський Є.В., Симоненко Ю.М. Дослідження багатоцільової промислової установки для отримання криптону та ксенону високої чистоти // Холодильна техніка та технологія. 2022. вип. 1 Т. 58. С. 21-30.

3.16 Бондаренко В.Л., Быканов А.Н., Симоненко Ю.М., Чигрин А.А. Очищення ксенону від низькотемпературних домішок методом ректифікації // Технічні Гази. 2017.№ 6. С. 22-38.

3.17 Спосіб очищення та розділення багатокомпонентної суміші та пристрій його здійснення: пат. 79288 Україна: B01D 53/00, C01B 23/00. № 20041210384 ; заявл. 16.12.2004 ; опубл. 11.06.2007, Бюл. № 8. 5 с.

3.18 Спосіб очищення і роздшення сумішей ректифікацією і массообмінний апарат: пат. 79319 Україна: B01D 53/00, F25J 3/02. № а200503953 ; заявл. 25.04.2005 ; опубл. 11.06.2007, Бюл. № 8. 5 с.

ВИСНОВКИ

У дисертації вирішено актуальні не лише для холодильної та криогенної техніки важливі науково-технічні завдання, на основі яких зроблено суттєвий внесок у вдосконалення систем управління в установках одержання інертних газів. Перерахуємо найбільш значущі результати::

1. Подолання дефіциту інертних газів, що застосовуються у сучасних наукомістких технологіях, можливе шляхом розширення продуктивності джерел сировини, рециклінгу цільових продуктів, а також за рахунок оптимізації процесів в установках для одержання інертних газів.

2. Розроблено схему підключення кількох різнотипних повітророзподільних установок до єдиного дефлегматора, призначеного для попереднього збагачення неонogільової суміші.

3. Для систем регулювання рівнів криогенних рідин вперше отримано залежності для розрахунку плавучості герметичних поплавків з урахуванням зовнішнього тиску (від 0,1 до 1,2 МПа), геометричних розмірів (діаметрів $d_{ц} = 100...250$ мм та товщини стінки корпусу $\delta = 1...2,5$ мм) та характеристик міцності.

4. Попередній поділ потоку віддувки в мембранному модулі знижує навантаження на адсорбери очищення гелію і зменшує витрату холодоагенту при безвідходній переробці Ne-He-суміші.

5. Для підтримки стехіометричного співвідношення реакції каталітичного гідрування суміші на основі H_2 , Ne, He розроблено та впроваджено систему автоматичного дозування кисню, яка враховує витрату суміші та її склад. Пристрій забезпечує стабільне стехіометричне співвідношення реагуючих компонентів в інтервалі концентрацій H_2 0...5,5 % та витраті вихідної суміші до 50 н.м³/год.

6. При ректифікації Kr-Xe-сумішей допускається використання в якості холодоагенту рідкий азот за умови застосування конденсаторів з проміжним

контуром у вигляді термосифона. Пари холодоагенту після конденсатора доцільно направляти на регенерацію адсорберів в якості гріючого газу.

7. Реалізовано оперативний метод підтримки стабільного тиску в колоні ректифікації Kr-Xe-суміші, заснований на зміні витрати парів холодоагенту після конденсатора за принципом PID-регулювання зі зворотним зв'язком.

8. Розроблено розрахункові моделі контурів, які дозволяють гарантувати безперебійне живлення блоків очищення при різних варіантах отримання газових концентратів.

9. Оптимізація експлуатаційних параметрів у низькотемпературних установках для отримання інертних газів дозволила підвищити ступінь вилучення та знизити собівартість отримання цих унікальних продуктів.

10. Розроблен проект автоматизованої установки для переробки багатокомпонентних сумішей на основі криптону та ксенону. Автоматизовані системи управління забезпечують безперебійну подачу сумішей до колони ректифікації в залежності від джерела (складу) початкової суміші.