

## Промышленные установки для разделения смесей при температурах 68...78 К методом вымораживания

© В.Л. Бондаренко<sup>1</sup>, А.А. Чигрин<sup>2</sup>, Б.А. Пилипенко<sup>2,3</sup>,  
Ю.М. Симоненко<sup>3</sup>

<sup>1</sup> МГТУ им Н.Э. Баумана, Москва, 105005, Россия

<sup>2</sup> ООО «Криоин Инжиниринг», Одесса, 65026, Украина

<sup>3</sup> Одесская национальная академия пищевых технологий, Одесса, 65039, Украина

*Рассмотрены физические принципы разделения бинарных и многокомпонентных смесей за счет фазового перехода газ — твердое тело. Проведена оценка влияния температуры на концентрацию выходящего потока и степень извлечения целевого продукта. Представлены примеры применения десублимации в процессах обогащения ксенона, разделения легких инертных газов и очистки газовых концентратов от высококипящих примесей. В разработанных установках при получении инертных газов с использованием вымораживателей удалось достичь извлечения высококипящих продуктов из малопродуктивных концентратов.*

**Ключевые слова:** десублимация, редкие газы, сепарация, газовые смеси

**Введение.** Производство инертных газов включает в себя ряд последовательных процессов, направленных на концентрирование, очистку от побочных компонентов и отделение одних инертных газов от других [1, 2]. В разных сочетаниях и на различных температурных уровнях для этих целей используют методы дистилляции, низкотемпературной и короткоцикловой адсорбции, а также баромембранную сепарацию. В качестве альтернативы процессу адсорбции применяются аппараты, работа которых основана на выделении из смеси компонентов в твердом виде. При этом в одном случае в качестве вымораживаемого вещества выступают целевые продукты [3], в другом — побочные примеси, присутствие которых может нарушить нормальную работу сепараторов [4]. Многообразие смесей и различия в свойствах компонентов обусловили необходимость проведения анализа кристаллизации веществ в газовых потоках, характерных для технологии извлечения редких газов.

**Физические принципы процесса вымораживания.** Явления адсорбции и десублимации имеют общие признаки, в частности протекают циклично и нуждаются в периодической процедуре, условно именуемой регенерацией. Эти процессы полностью обратимы. Как при десорбции, так и при сублимации извлекают поглощенные продукты, в первую очередь высококипящие. За счет этого на выходе поток обогащается низкокипящими веществами. В случае разделения

бинарных смесей низкокипящий компонент получают в чистом виде. Понижение температуры, повышение давления, а также концентрации высококипящего компонента способствуют активизации процесса его поглощения.

Наряду с множеством сходных свойств рассматриваемые процессы имеют и существенные различия.

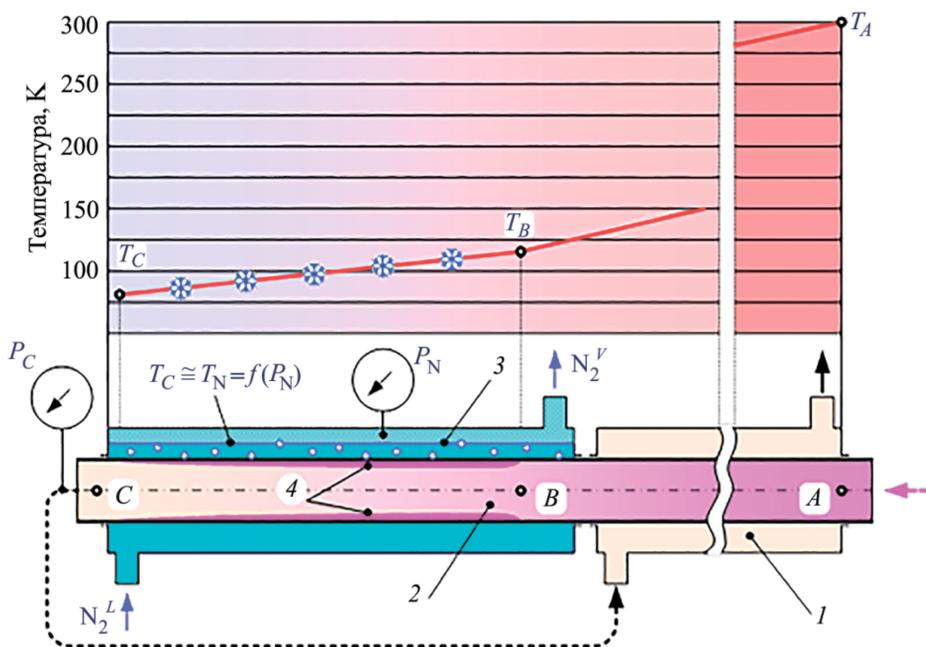
Адсорбция в той или иной степени затрагивает все компоненты смеси в широком интервале температуры и давления. Вымораживание характерно только для избранных компонентов при появлении условий для их фазового перехода, именуемых состоянием насыщения. Их жестко определяют температура и парциальное давление каждого компонента смеси.

Для извлечения замороженного вещества достаточно повысить температуру до определенного уровня, и начнется сублимация продукта или его переход в жидкую фазу, легко извлекаемую из аппарата под действием гравитации. Важным эксплуатационным преимуществом вымораживателей является относительно узкий интервал между температурами поглощения и сублимации. Даже при умеренном нагреве извлекаемое вещество полностью покидает объем аппарата, за исключением «мертвого» объема канала. Это существенно уменьшает удельные затраты на криогенное обеспечение по сравнению с процессами адсорбции-десорбции. В отличие от адсорбера, требующего для регенерации сброс давления или переход в вакуум, вымораживатели могут выдавать сублимируемый продукт с повышенным давлением.

Пример использования азота, кипящего при атмосферном давлении ( $T_C = 77,4$  К), представлен на рис. 1. (Процесс вымораживания ксенона из потока смеси обозначен на рис. 1 и 2 в виде снежинок.)

Жидкий азот — относительно доступный хладагент — применен в этом случае в качестве охлаждающей среды. Разделяемая смесь, например  $N_2$ -Xe, с начальной температурой  $T_A$  и концентрацией  $u_A$  охлаждается в теплообменнике 1 до состояния  $T_B$ . При этих условиях, регламентируемых давлением смеси и концентрацией, наступает состояние насыщения потока ксеноном. В точке B начинается его переход в твердое состояние и задержка на стенках канала 2, охлаждаемого с помощью азотной ванны 3. С параметрами  $T_C$  и концентрацией  $u_C$  поток отогревается в рекуперативном теплообменнике 1.

Температура на выходе из аппарата  $T_C$  является важнейшим эксплуатационным параметром рассматриваемого процесса. Она определяет состав компонентов на выходе из канала 2 и уровень потерь намораживаемого продукта 4. Однако при малых концентрациях поглощаемого вещества практикуют понижение температуры  $T_C \rightarrow 66$  К путем вакуумирования паров  $N_2$  в охлаждающей ванне 3.



**Рис. 1.** Упрощенная схема вымораживателя ксенона и изменение параметров потока в аппарате при давлении смеси  $P_A = P_B = P_C = \text{const}$ ; концентрации  $y_A = y_B > y_C$  ( $y_A = y_B = 1\%$ ,  $y_C = 0,00136\%$ ); температуре  $T_A > T_B > T_C$ :

1 — теплообменник; 2 — канал вымораживателя; 3 — охлаждающая рубашка; 4 — слой твердого вещества на стенках канала, точки состояния потока: А — начальная, В — насыщения и перехода в твердое состояние, С — равновесное (конечная точка вымораживания);

$N_2^L$  и  $N_2^V$  — жидкий и газообразный азот соответственно

В случае извлечения высококипящего целевого продукта из многокомпонентной смеси возникает вероятность наступления условий фазового перехода для иных (побочных) компонентов [5]. В целях предотвращения нежелательной конденсации или вымораживания таких продуктов следует повысить температуру охлаждения и/или снизить до определенного уровня давление смеси. Такие вынужденные меры обычно сопровождаются увеличением потерь высококипящего целевого продукта, например криптона или ксенона. Для принятого типа хладагента и при заданном наборе компонентов смеси имеются две «степени свободы»: давление в охлаждающей ванне  $T_N = f(P_N)$  и давление смеси  $P_C$ . Возможные их сочетания дают четыре варианта основных режимов (табл. 1) работы вымораживателя, обоснованные значениями этих параметров.

Условия для конденсации низкокипящих побочных компонентов N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, Ar

Концентрация высококипящего целевого продукта Кг, Хе	Отсутствие условий для конденсации при $T_C = T_N$	Вероятность конденсации
Приемлемая	$T_N = 77,4 \text{ К}; (P_N = 10^5 \text{ Па})$ $P_C = 10^5 \text{ Па}$	$T_N > 77,4 \text{ К}; (P_N > 10^5 \text{ Па})$ $P_C = 10^5 \text{ Па}$
Низкая	$T_N < 77,4 \text{ К}; (P_N < 10^5 \text{ Па})$ $P_C = 10^5 \text{ Па}$	$T_N < 77,4 \text{ К}; (P_N < 10^5 \text{ Па})$ $P_C < 10^5 \text{ Па}$
<i>Примечание.</i> $P_N$ — давление и $T_N$ — температура в охлаждающей рубашке вымораживателя.		

Для идеальной смеси температура фазового перехода высококипящего вещества в интервале  $T_B — T_C$  (см. рис. 1.) определяется его парциальным давлением. Например, для ксенона в соответствии с законом Дальтона

$$\tilde{P}_{Xe} = P_{\Sigma} y_{Xe}, \tag{1}$$

где  $P_{\Sigma} = P_B = P_C$  — давление смеси, Па;  $y_{Xe}$  — объемная концентрация ксенона.

Температура смеси уменьшается по мере прохождения ее в канале вымораживателя от точки В до точки С. Это приводит к снижению давления насыщенных паров намораживаемого компонента. Для чистого ксенона  $P$ – $T$ -зависимость параметров фазового перехода [6] выражает соотношение

$$\lg P_{Xe} = c_1 - \frac{c_2}{T_{Xe}} - c_3 \lg T_{Xe}, \tag{2}$$

где  $c_1 = 11,6675$ ;  $c_2 = -851,35$ ;  $c_3 = 0,6702$ .

Например,  $\lg P_{Xe} = -0,5977$ ,  $P_{Xe} = 0,253 \text{ Па}$  для  $T_{Xe} = 77,4 \text{ К}$  (рис. 2).

При неизменном давлении  $P_{\Sigma} = P_B = P_C$  в соответствии с формулой (1) снижение парциального давления ксенона приводит к падению его концентрации  $y_{Xe}$  в смеси (за счет извлечения части ксенона в виде твердой фазы).

**Эксплуатационные параметры, характеризующие работу десублиматоров и примеры их использования.** Если целевым продуктом является высококипящий компонент, то его относительные потери можно оценить соотношением

$$\gamma = \frac{V_C y_C}{V_{AB} y_{AB}}, \tag{3}$$

где  $y$  и  $V$  — расходы смеси в характерных точках (см. рис. 1).

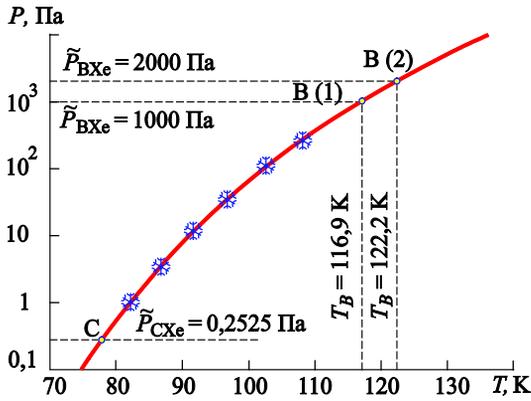


Рис. 2.  $P$ - $T$ -зависимость ксенона при фазовом равновесии пар — твердое тело:  
 $B(1)$  и  $B(2)$  — точки состояния насыщения в виде точек для начальной концентрации ксенона в потоке 1 и 2 % соответственно

В рассматриваемых технологиях относительное количество извлекаемого в вымораживателе вещества  $\Delta V$  незначительно. В случае, когда  $\Delta V \ll V_{AB}$  и  $V_{AB} \rightarrow V_C$ , соотношение (3) упрощается. С учетом равенства (1) эта зависимость принимает вид

$$\gamma \approx \frac{y_C}{y_{AB}} = \frac{\tilde{P}_{CXe}}{\tilde{P}_{BXe}}. \quad (4)$$

Очевидно, чем меньше температура на выходе  $T_C$  и парциальное давление  $\tilde{P}_{CXe}$ , тем меньше ксенона будет потеряно в остаточном потоке (табл. 2).

Таблица 2

**Расчитанные параметры вымораживателя ксенона, извлекаемого из смеси  $O_2$ —Xe (существует вероятность конденсации низкикипящего компонента при  $T_C = T_N$ )**

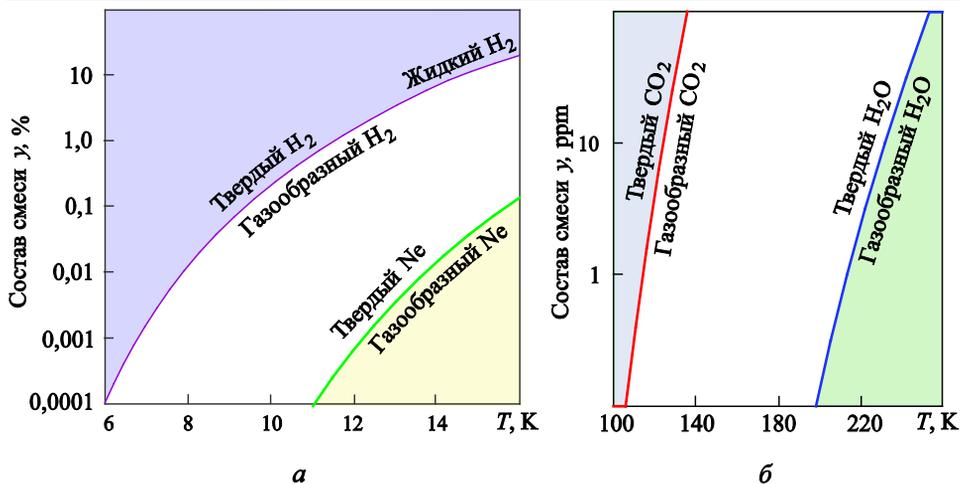
Параметр, размерность	Обозначение	Значение			
Давление $N_2$ в охлаждающей рубашке, Па	$P_N$	$3,92 \cdot 10^5$	$10^5$	$10^5$	$0,21 \cdot 10^5$
Температура $N_2$ в охлаждающей рубашке, К	$T_N$	91	77,4	77,4	68
Температура на выходе из вымораживателя, К	$T_C$				
Давление смеси, Па	$P_\Sigma$	$10^5$	$0,2 \cdot 10^5$	$0,2 \cdot 10^5$	4 300
Начальная концентрация Xe, %	$y_{BXe}$	0,1	0,1	0,01	0,01

Параметр, размерность	Обозначение	Значение			
Начальное парциальное давление Хе, Па	$\tilde{P}_{B\text{Хе}}$	100	20	2	0,430
Температура начала кристаллизации, К	$T_B$	110,6	94,1	84,5	79,1
Парциальное давление Хе на выходе, Па	$\tilde{P}_{C\text{Хе}}$	10,000	0,254	0,254	0,00835
Концентрация Хе на выходе, %	$y_{C\text{Хе}}$	0,01	$1,27 \cdot 10^{-3}$	$1,27 \cdot 10^{-3}$	$1,94 \cdot 10^{-4}$
Доля Хе, теряемого в составе выходящего потока, %	$\gamma \approx \frac{\tilde{P}_{C\text{Хе}}}{\tilde{P}_{B\text{Хе}}}$	10	1,27	12,7	1,94

Анализ данных, приведенных в табл. 2, показывает, что в случае извлечения ксенона из малопродуктивных смесей ( $y_{A\text{Хе}} = y_{B\text{Хе}} < 0,01$  %) уровень температур  $T_N = T_C = 77,4$  К недостаточен для обеспечения приемлемого уровня потерь. За счет вакуумирования кипящего азота и перехода к пониженным температурам охлаждения доля ксенона, теряемого в составе выходящего потока ( $\gamma$ ), уменьшается в несколько раз. Однако при угрозе конденсации низкикопящего компонента ( $\text{O}_2$ ) параметры охлаждения и давление смеси следует выбирать таким образом, чтобы не допустить ожигения ( $\text{O}_2$ ) в вымораживателе (см. табл. 2, строки 2, 4). Важно учитывать, что при вынужденном понижении давления смеси  $P_\Sigma$  для уменьшения парциального давления кислорода увеличивается доля потерь  $\gamma$ .

Наряду с рассмотренным примером, процесс вымораживания применяется при разделении неон-гелиевой смеси и очистке гелия. Для получения гелия чистотой 99,995 % при  $P_\Sigma = 2 \cdot 10^5$  Па необходима температура  $T_C = 13$  К (рис. 3, а). При глубокой очистке технического (низкосортного) гелия, поставляемого из месторождений природного газа [7, 8], содержание водорода требуется снизить на три порядка в целях получения продукта высокой чистоты. Для криогенного обеспечения очистки гелия от водорода и неона методом вымораживания можно использовать гелиевые рефрижераторы или двухступенчатые газовые криогенные машины с циркуляционным контуром.

Во многих установках для переработки газовых концентратов вымораживатели используются для поглощения высококипящих примесей (рис. 3, б). При этом в качестве хладагента применяют пары азота с температурой  $T = 100 \dots 150$  К. Такой прием позволяет практически полностью удалить из смеси влагу и диоксид углерода, которые могут отрицательно повлиять на работоспособность низкотемпературных сепараторов.



**Рис. 3.** Концентрации примесей в зависимости от температуры процесса вымораживания:

*a* — при очистке гелия от водорода и неона,  $P_{\Sigma} = 10^5$  Па; *б* — при очистке газовых концентратов от высококипящих примесей,  $P_{\Sigma} = 10^6$  Па

При прогнозировании достигаемых в вымораживателе концентрационных характеристик предполагалось, что на выходе из аппарата поток смеси принимает температуру хладагента  $T_C = T_N$ . В действительности эти температуры достаточно близки только в начале процесса. По мере нарастания слоя инея эта разность температур увеличивается, и степень извлечения высококипящего целевого продукта (или эффективность очистки низкокипящего) уменьшается. Естественным приемом снижения термического сопротивления между хладагентом и потоком является уменьшение эквивалентного размера ячейки вымораживателя путем перехода к кольцевым каналам или использования развитого оребрения [3, 5].

**Заключение.** Разработаны установки, реализующие процессы фазового перехода газ — твердое тело. Использование вымораживателей в технологиях получения инертных газов позволило извлекать высококипящие целевые продукты (криптон и ксенон) из малопродуктивных концентратов. Для очистки сырых смесей от побочных продуктов, в частности, диоксида углерода и видимого пара используются потоки газообразного азота, обладающие пониженной температурой. Перспективным направлением являются разделение неон-гелиевых смесей и очистка технического гелия от водорода и других компонентов.

## ЛИТЕРАТУРА

- [1] Симоненко Ю.М. Редкие газы. Источники, ресурсы и динамичный рынок. *Gasworld*, 2014, вып. 36, с. 38–41.
- [2] Bondarenko V.L., Simonenko Yu.M. *Cryogenic Technologies of Rare Gases Extraction*. Odessa, Astroprint, 2013, 332 p.

- [3] Бондаренко В.Л., Подгорный А.В., Симоненко Ю.М. Извлечение Kr и Xe из многокомпонентных смесей методом вымораживания. *Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. Машиностроение*, 2002, спец. вып. «Холодильная, криогенная техника, системы кондиционирования и жизнеобеспечения», с. 11–14.
- [4] 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. March 5–9, 2000, Atlanta, GA, USA*. American Institute of Chemical Engineers, N.Y., 2000, pp. 71–79.
- [5] Архаров А.М., Бондаренко В.Л., Симоненко Ю.М. Совершенствование процессов и установок для извлечения криптона и ксенона из многокомпонентных смесей. *Технические газы*, 2004, № 3, с. 27–37.
- [6] Рабинович В.А., Вассерман А.А., Недоступ В.И., Векслер Л.С. *Теплофизические свойства неона, аргона, криптона и ксенона*. Москва, Изд-во стандартов, 1976, 636 с.
- [7] Симоненко Ю.М. Гелий небесный (наброски сценария XXII века нашей эры). *Gasworld*, 2013, вып. 26, с. 18–19.
- [8] Simonenko Yu.M., Bondarenko A.V., Chigrin A.A., Shevich Yu.A. Does Helium Have a Cryogenic Future? *Chemical and Petroleum Engineering*, 2016, vol. 51, issue 9–10, pp 707–713. DOI:10.1007/s10556-016-0109-5  
URL: <http://link.springer.com/article/10.1007/s10556-016-0109-5> (дата обращения 10.09.2016).

Статья поступила в редакцию 13.02.2017

Ссылку на эту статью просим оформлять следующим образом:

Бондаренко В.Л., Чигрин А.А., Пилипенко Б.А., Симоненко Ю.М. Промышленные установки для разделения смесей при температурах 68...78 К методом вымораживания. *Инженерный журнал: наука и инновации*, 2017, вып. 8.

<http://dx.doi.org/10.18698/2308-6033-2017-8-1648>

*Статья подготовлена по материалам доклада, представленного на 13-й Международной научно-практической конференции «Криогенные технологии и оборудование. Перспективы развития», состоявшейся 1–2 ноября 2016 г., Москва*

**Бондаренко Виталий Леонидович** — д-р техн. наук, академик МАХ, заведующий кафедрой «Холодильная и криогенная техника, системы кондиционирования жизнеобеспечения» МГТУ им. Н.Э. Баумана. Область научных интересов: очистка и извлечение редких газов. e-mail: [vbondarenko@cryoin.com](mailto:vbondarenko@cryoin.com)

**Чигрин Артем Александрович** — инженер-технолог компании ООО «Криоин Инжиниринг». Область научных интересов: криогенные технологии извлечения редких газов. e-mail: [achigrin@cryoin.com](mailto:achigrin@cryoin.com)

**Пилипенко Борис Александрович** — аспирант кафедры «Криогенная техника и технологии» Одесской национальной академии пищевых технологий; инженер-исследователь компании ООО «Криоин Инжиниринг». e-mail: [boris.pilipenko.92@gmail.com](mailto:boris.pilipenko.92@gmail.com)

**Симоненко Юрий Михайлович** — д-р техн. наук, профессор, заведующий кафедрой «Криогенная техника и технологии» Одесской национальной академии пище-

вых технологий. Область интересов: криогенные технологии разделения многокомпонентных газовых смесей. e-mail: ysim1@yandex.ru

## Industrial plants for separating mixtures at temperatures of 68...78 K by freezing

© V.L. Bondarenko<sup>1</sup>, A.A. Chigrin<sup>2</sup>, B.A. Pilipenko<sup>2,3</sup>,  
Yu.M. Simonenko<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Bauman Moscow State Technical University, Moscow, 107005, Russia

<sup>2</sup> Cryoin Engineering Ltd, Odessa, 65026, Ukraine

<sup>3</sup> Odessa National Academy of Food Technologies, Odessa, 65039, Ukraine

*The article deals with physical principles of separating binary and multicomponent mixtures due to the phase transition of a gas-solid body. We estimated the temperature effect on the concentration of the effluent flow and the degree of extraction of the desired product. We also give examples of applying desublimation in xenon enrichment processes, separation of light inert gases and purification of gas concentrates from high-boiling impurities.*

**Keywords:** desublimation, rare gases, separation, gas mixtures

### REFERENCES

- [1] Simonenko Yu.M. *Gasworld*, 2014, iss. 36, pp. 38–41.
- [2] Bondarenko V.L., Simonenko Yu.M. *Cryogenic Technologies of Rare Gases Extraction*. Odessa, Astroprint Publ., 2013, 332 p.
- [3] Bondarenko V.L., Podgorni A.V., Simonenko Yu.M. *Vestnik MGTU im. N.E. Bauman. Ser. Mashinostroenie — Herald of the Bauman Moscow State Technical University. Series Mechanical Engineering*, 2002, special iss. “Kholodil'naya, kriogennaya tekhnika, sistemy konditsionirovaniya i zhizneobespecheniya” [Refrigerating, cryogenic devices, air conditioning and life support systems], pp. 11–14.
- [4] 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. March 5–9, 2000, Atlanta, GA, USA*. American Institute of Chemical Engineers, N.Y., 2000, pp. 71–79.
- [5] Arkharov A.M., Bondarenko V.L., Simonenko Yu.M. *Technical gases — Industrial gases*, 2004, no. 3, pp. 27–37.
- [6] Rabinovich V.A., Vasserman A.A., Nedostup V.I., Veksler L.S. *Teplofizicheskie svoystva neona, argona, kriptona i ksenona* [Thermal properties of neon, argon, krypton and xenon]. Moscow, Izd. Standartov Publ., 1976, 636 p.
- [7] Simonenko Yu.M. *Gasworld*, 2013, iss. 26, pp. 18–19.
- [8] Simonenko Yu.M., Bondarenko A.V., Chigrin A.A., Shevich Yu.A. *Chemical and Petroleum Engineering*, 2016, vol. 51, issue 9–10, pp 707–713. DOI: 10.1007/s10556-016-0109-5  
Available at: <http://link.springer.com/article/10.1007/s10556-016-0109-5> (accessed September 10, 2016).

**Bondarenko V.L.** (b. 1955) graduated from Odessa Technological Institute of Refrigeration Industry in 1977. Dr. Sc. (Eng.), Academician of the International Academy of Re-

frigeration, Head of the Department of Refrigerating and Cryogenic Technology, Systems of Air Conditioning and Life Support Department of the Bauman Moscow State Technical University. Research interests include technology of high purity inert gases, cryogenic systems separators, gas-dynamic coolers. e-mail: vbondarenko@cryoin.com

**Chigrin A.A.** (b. 1987) graduated from Odessa National Academy of Food Technologies in 2011. Processing engineer of Cryoin Engineering Ltd. Research interests include cryotechnologies of high purity inert gases. e-mail: achigrin@cryoin.com

**Pilipenko B.A.**, post-graduate student of the Department of Cryotechnologies, Odessa National Academy of Food Technologies; research engineer of Cryoin Engineering Ltd. e-mail: boris.pilipenko.92@gmail.com

**Simonenko Yu.M.** (b. 1952) graduated from Odessa Technological Institute of Refrigeration Industry in 1974. Dr. Sc. (Eng.), Professor, Head of the Department of Cryotechnologies of Odessa National Academy of Food Technologies. Research interests include cryogenic separation technology of multi-component gas mixtures. e-mail: ysim1@yandex.ru