

ХОЛОДИЛЬНА ТЕХНІКА ТА ЕНЕРГОТЕХНОЛОГІЇ

УДК 621.564.27

Дослідження багатоцільової промислової установки для отримання криптону та ксенону високої чистоти

Є. В. Медушевський¹✉, Ю. М. Симоненко²¹Одеська національна академія харчових технологій, вул. Дворянська, 1/3, Одеса, 65082, Україна;²ТОВ «Кріоін Інжинірінг», пл. Митна, 1-а, Одеса, 65026, Україна✉ e-mail: ¹evgenyer19588@gmail.comORCID: ¹<http://orcid.org/0000-0001-6750-8763>; ²<http://orcid.org/0000-0002-7827-0591>

У процесі розгляду технологічних послідовностей переробки криптоно- і ксеномісних сумішей було визначено, що їх розділення зазвичай виконують шляхом комбінації методів адсорбції і низькотемпературної ректифікації. Залежно від технології отримання, концентрація домішок у таких сумішах може коливатися від часток відсотка до десятків відсотків. Тому переробка криптоно- і ксеномісних сумішей для вітчизняної промисловості є вкрай актуальною. Такий крок дозволяє створити фактично безвідходний ресурсозберігаючий процес отримання важких рідкісних газів. Умовно процес збагачення криптоно- і ксеномісних сумішей та отримання кожного з продуктів у чистому вигляді можна розділити на: вилучення первинного концентрату із вмістом 0,1...0,2% (Kr+Xe) та його збагачення шляхом видалення вибухонебезпечних домішок C_mH_n та отримання чистої криптоноксенонової суміші; поділ цієї суміші та виробництво чистого криптону та ксенону. У процесі реалізації технічних етапів виникає ряд технологічних складностей. Зокрема, при переробці кисню, що містить Kr та Xe, одночасно з інертами концентруються вуглеводні. У процесі збагачення кисню висококиплячими компонентами, у тому числі і C_mH_n, газовий аналіз стає невід'ємною умовою безпеки та серйозно регламентується. Друга складність виникає при процесі очищення від низькокиплячих домішок, що здійснюється переважно у ректифікаційних колонах. Найчастіше в якості охолоджуючого середовища в конденсаторах колон використовують киплячий азот, температура кипіння якого нижче 100 К. Однак застосування такого холодоагенту може призвести до замерзання на стінках конденсатора цільових компонентів (Kr і Xe), температури переходу в твердий стан яких рівні 116 К і 161 К, відповідно. Виключити можливість замерзання Kr і Xe в процесі азотного охолодження колони можна за рахунок введення в конденсатор проміжного теплоносія. Проектована установка призначена для переробки різноманітних сумішей на основі криптону та ксенону. Комбінована установка очищення та поділу криптоно- та ксеномісних сумішей повинна забезпечувати отримання криптону та ксенону з концентрацією 99,999...99,9999%.

Ключові слова: Криптон; Ксенон; Ректифікаційна колона; Адсорбер; Термосифон; Конденсатор

doi: <https://doi.org/10.15673/ret.v58i1.2313>

© The Author(s) 2022. This article is an open access publication

This work is licensed under the Creative Commons Attribution 4.0 International License (CC BY)

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>

1. Вступ

Інертні гази мають унікальні властивості. Низькі температури кипіння та плавлення зумовили використання неону, гелію, криптону та ксенону у кріо-

генних системах. Через малу хімічну активність ці речовини застосовують у якості захисних середовищ у зварювальних технологіях, металургії, енергетиці та напівпровідниковій промисловості [1,2].

Невичерпним джерелом інертних газів є атмо-

сфера Землі. За винятком аргону, газу, що входить до VIII групи періодичної таблиці Д.І. Менделєєва, містяться у повітрі у кількості мільйонних часток [3]. З цієї причини більшість інертів отримують як побічні продукти при поділі повітря. Сучасні повітродозильні установки (ПРУ) здатні переробляти сотні тисяч кубічних метрів повітря за годину. У процесі криогенної сепарації отримують

два переважаючі компоненти – азот і кисень [4]. Висококиплячі інертні газу (криптон і ксенон) концентруються в кисні, температура кипіння якого при нормальному тиску на 13 К вище, ніж у азоту.

Залежно від технології отримання криптону та ксенону [5-11] концентрація домішок у таких сумішах може коливатися від часток відсотка до десятків відсотків (табл.1).

Таблиця 1 – Концентрації цільових продуктів (Kr+Xe) в залежності від методу отримання та утилізації вторинних сумішей

№	Вилучення та збагачення		Вторинне концентрування		Побічні домішки
	Джерело	Концентрація	Технологія	Концентрація	
1.	ПРУ і Kr-колона	0,2 %	Гідрування +ректифікація	99,5%	O ₂ ; CF ₄ ; C ₂ F ₆ ; C _m H _n
2.	ПРУ (фракція безпеки)	0,02 %	Адсорбція +заміщення	4...12 %	N ₂ ; C _m H _n ; O ₂ ; N ₂ O;
3.	Віддувка NH ₃ (CH ₄ -фракція)	0,005 %	Ступенева ректифікація	60%	CO; C _m H _n
4.	Утилізація Kr-Xe-сумішей	5...20 %	Адсорбція +ректифікація	99,8%	Ar; N ₂ ; O ₂ ; CO ₂

З таблиці 1 випливає, що багатокомпонентні суміші на основі криптону і ксенону містять безліч побічних газів з різними властивостями. Відмінності в температурах кипіння цільових продуктів та деяких домішок дозволяють відокремлювати Kr та Xe від побічних речовин методами фазової сепарації. Серед них: безперервний процес ректифікації [12,13] та періодичний процес виморожування. 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.

Ще одним прикладом періодичного процесу сепарації є адсорбція [5, 14]. На відміну від фазових методів, сорбційні явища можуть протікати в широкому інтервалі температур. Залежно від домішок, що поглинаються, адсорбери працюють від криогенних температур рівня навколишнього сере-

довища і можуть включатися в схему у вигляді декількох ступенів очищення.

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

Початкова стадія очищення та первинного збагачення характерна більшістю видів сумішей, одержуваних як шляхом ректифікації, так і адсорбційним методом. У таблиці 2 у спрощеному вигляді показана раціональна технологічна послідовність попереднього очищення сумішей, складена з урахуванням набору наявних процесів та характеру фізичних властивостей компонентів. У таблиці 3 наведено послідовності отримання чистих продуктів залежно від способу вилучення вихідних сумішей (табл. 1).

Таблиця 2 – Технологія попереднього очищення та збагачення Kr-Xe-сумішей

№	Призначення	Процес
1.	Попереднє очищення суміші від CO ₂ , N ₂ O та H ₂ O	Адсорбція
2.	Збагачення шляхом відгону N ₂ , Ar, O ₂ , CO; CH ₄	Ректифікація
3.	Конверсія фтористих сполук (CF ₄ , C ₂ F ₆) та N ₂ O	Високотемпературна хімічна реакція
4.	Очищення від вуглеводнів CH ₄ , C ₂ H ₆	Високотемпературне каталітичне гідрування
5.	Поглинання продуктів реакції	Адсорбція

Таблиця 3 – Технологія переробки суміші, залежно від методу одержання

№	Призначення	Процес	Kr-Xe-суміш, одержання ректифікацією	Kr-N ₂ -суміш, отримана адсорбцією	Xe-N ₂ -суміш, отримана методом адсорбції
1	Первинне очищення від низькокиплячих N ₂ , Ar, O ₂	Ректифікація	-	+	+
2	Часткове очищення від C ₂ F ₆ (для захисту реакторів)	Ректифікація	-	-	+
3	Конверсія фтористих сполук (CF ₄ , C ₂ F ₆) та N ₂ O	Високотемпературна хімічна реакція	+	+	+
4	Очищення від вуглеводнів CH ₄ , C ₂ H ₆	Високотемпературне каталітичне гідрування	+	+	+
5	Поглинання продуктів реакції	Адсорбція	+	+	+
6	Відділення ксенонової фракції від криптонової	Ректифікація	+	-	-
7	Очищення від низькокиплячих N ₂ , Ar, O ₂ , CH ₄ , C ₂ H ₆	Ректифікація	-	+	+
8	Остаточне очищення від мікродомішок, одержання продукту чистотою 99,9999%	Ректифікація	+	+	+

Виходячи з перелічених технологій у таблицях 2 і 3, виникла необхідність створення універсальної установки для отримання криптону та ксенону чистотою 99,999%, із сумішею різних джерел.

2. Особливості проектованої установки

Проектована установка призначена для переробки різноманітних сумішей на основі криптону та ксенону відповідно до таблиць 2 та 3. Початкові стадії технологічної послідовності орієнтовані на видалення домішок (табл. 1) рівня < 0,0001%. На заключному етапі передбачено поділ очищеної суміші на окремі Kr та Xe. У ході розробки установки було ухвалено рішення щодо впровадження наступних технічних рішень:

1. Забезпечення працездатності блоків установки незалежно один від одного, що зручно при переробці суміші з різних джерел.

2. Особливістю системи охолодження є використання ступеневих конденсаторів, що містять проміжний холодоагент. Таке технічне рішення дозволяє знизити можливість замерзання компонентів суміші на трубках конденсатора шляхом регулювання маси азоту в проміжній порожнині.

Спрощена технологічна схема установки по-

казана на рисунку 1 і включає:

- Блок адсорбційного очищення;
- Блок збагачення та поділу;
- Блок хімічної очистки;
- Блок одержання чистих продуктів.

Конструктивно блоки є комплексом апаратів, компресорів та 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).

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.

Блок адсорбційного очищення включає адсорбер АД0 (рис .1). Адсорбер АД0 призначений для очищення від вологи та зменшення концентрації діоксиду вуглецю, що присутні у вихідній сировині.

Блок збагачення і поділу включає дві ректифікаційні колони К0 і К1. Колона К0 призначена для відгону азоту з ксеноно-азотних сумішей. Важливо відзначити, що адсорбер АД0 та колони К0

включаються при переробці азото-ксенонової та азото-криптонової суміші. А при переробці криптоно-ксенонової суміші колона К0 та адсорбер АД0 не працюють, суміш подається прямо до блоку хімічного очищення.

Так, при очищенні азото-ксенонової суміші, в адсорбері АД0 виконується очищення від вологи та діоксиду вуглецю, що присутні у вихідній сировині (табл. 3). Потім 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 ксеноновою концентрацією $y_{Xe} = 95\%$, виводиться з нижньої частини конденсатора і прямує на блок хімічної очистки (точка 3).

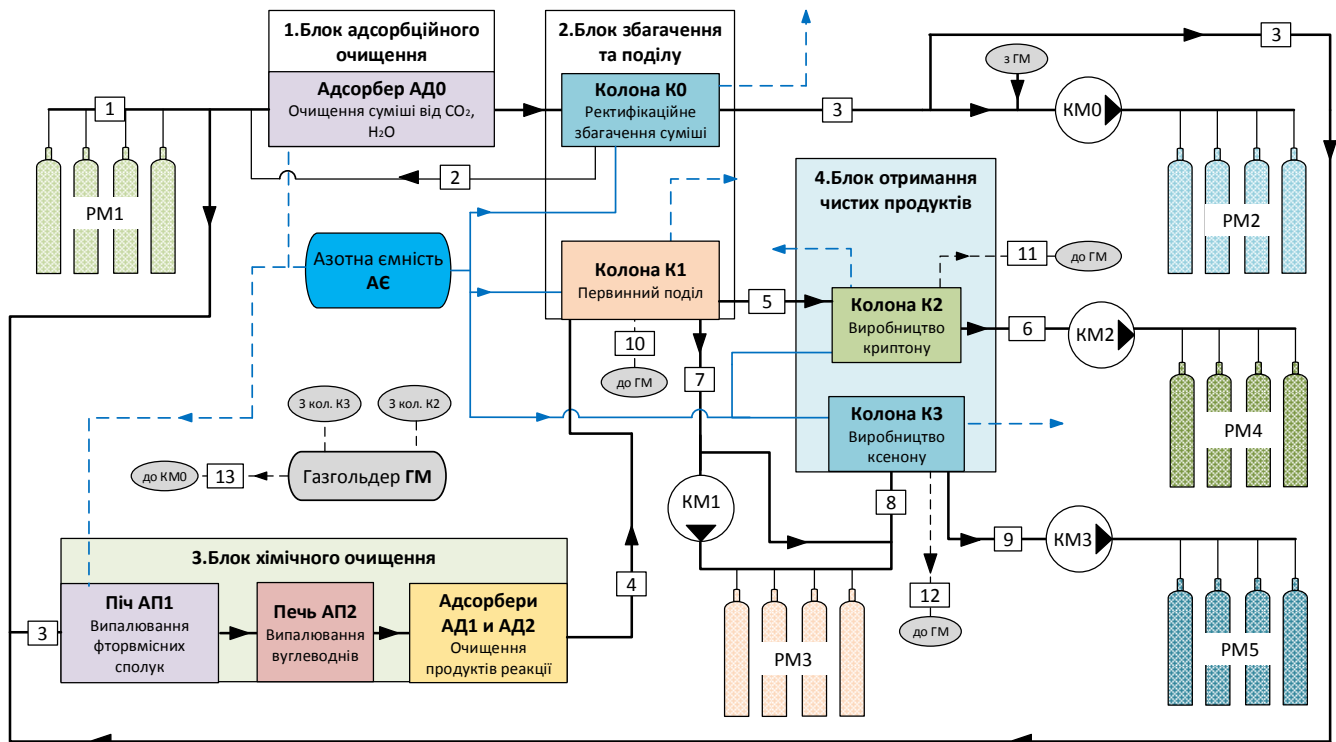


Рисунок 1 – Загальна схема установки для виробництва криптону та ксенону

Ефективним способом очищення від вуглеводнів та фторидів є хімічний метод у поєднанні з поглинанням продуктів реакції. Цей процес здійснюється в блоці хімічного очищення. Блок хімічного очищення складається з печі випалювання фторвмісних домішок і закису азоту АП1, і печі випалювання вуглеводнів АП2, у присутності каталізатора. Після перетворення висококиплячих компонентів продукти реакції (H_2O та CO_2) поглинаються в адсорберах АД1 та АД2.

Відігрів та сушіння блоку ректифікації, а також регенерація печей та адсорберів блоку очищення здійснюється газоподібним азотом, що надходить в установку з азотної ємності АЄ.

Отримання криптону та ксенону високої чи-

стоти 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). У процесі ректифікації цільові компоненти (криптон та ксенон) очищаються від низькокиплячих домішок (азот, кисень, аргон та ін.). Причому залежно від суміші буде задіяна та чи інша колона.

Усі колони складаються з трьох безпосередньо з'єднаних один до одної частин: конденсатора, насадочної частини та випарника.

Конденсатор забезпечує живлення колони криптоновою флегмою при частковій конденсації парів криптону, що піднімаються по колоні за ра-

хунок випаровування рідкого азоту, що подається з азотної ємності (АС).

Робоча частина колони є вертикальною трубою, заповненою насадкою. Рідина, що стікає по колоні, частково зливається в куб (і частково випаровується). По висоті колони встановлено датчики температури. Контроль температури по висоті колони є індикатором процесу поділу суміші. Сигнали датчиків температури виведені на цифрові прилади. Усі термометри мають єдину базову точку, прив'язану до умов куба колони. Таке рішення дозволяє зменшити вплив тиску в колоні та стабілізувати роботу термометрів.

Куб є циліндричним збірником рідини з еліптичним днищами в нижній та верхній частині. Він працює із змінним рівнем рідини, тобто виконує роль накопичувача рідини. Для процесу кипіння до куба підводиться тепло за допомогою електронагрівача через теплоносій.

Основним завданням колони К1 (рис. 1) є поділ суміші, що надходить, на криптоновий і (або) ксеноновий концентрат. Так, при переробці криптоно-ксенонової суміші в кубі колони К1 накопичуватиметься концентрат ксенону у вигляді рідини, а в конденсаторі криптонова віддувка.

Колона К2 призначена для очищення криптону від низькокиплячих домішок. У колоні К2 кисень і азот, з незначною часткою криптону, виводяться із суміші як віддувка з робочої порожнини конденсатора колони, а рідкий криптон високої чистоти накопичується в кубі.

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

На виході з кубів колон встановлений рекупративний теплообмінник, що є баком із вбудованими змійовиками. Проходячи змійовик, продукт відігривається до 293 К. Для запобігання замерзанню теплоносія в баку змонтовано електронагрівач.

Видача продуктів (криптон або ксенон) та проміжних фракцій здійснюється мембранними компресорами КМ0, КМ1, КМ2 та КМ3 у балони наповнювальних рамп РМ2, РМ3, РМ4, РМ5.

Для збору віддувок та відкидних фракцій колон, аналізованих відкидних потоків, скидів запобіжних клапанів встановлено газгольдер ГМ. Застосування газгольдера дозволяє знизити втрати продукційних криптону та ксенону, у тому числі при аварійних зупинках окремих агрегатів та апаратів. Для закачування газгольдера призначений

мембранний компресор КМ0, який пов'язаний з колектором скидання газу в газгольдер. Лінія нагнітання компресора КМ0 пов'язана з рампою проміжної фракції РМ2. Залежно від вмісту криптону і ксенону в газгольдері суміш з рампи РМ2 можна направити назад на переробку в установку.

Склади вихідних сумішей, проміжних продуктів і фракцій, що виводяться, контролюють за допомогою газової хроматографії. Результати вимірів виводяться на екран комп'ютера і автоматично переводяться в об'ємні концентрації за допомогою програми обробки даних шляхом розрахунку площі піку.

3. Використання ступеневого конденсатора в системі охолодження насадочних колон

Як випливає з табл. 2-3 фінішною технологією одержання важких інертних газів є ректифікація, яка застосовується у колонах К0...К3. Враховуючи відносно невеликі витрати продуктів ($F = 1...5 \text{ нм}^3/\text{год}$) процес очищення від низькокиплячих домішок здійснюють переважно в колонах з контактним насадковим простором. Так як температури кипіння компонентів, що відокремлюються в колоні (N_2 , CO , Ar , O_2) 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 (Кг та Хе). Температури переходу в твердий стан криптону і ксенону дорівнюють 116 К і 161 К, відповідно, тобто на десятки градусів вище азотних температур.

Запобігти можливість замерзання Кг і Хе в процесі азотного охолодження колони можна за рахунок введення в конденсатор проміжного теплоносія. Подібне технічне рішення широко використовується в теплотехніці для відведення охолодження теплонапружених об'єктів. Пристрої такого типу названі "термосифонами". Тепловий потік в таких пристроях значно перевищує інтенсивність перенесення енергії за рахунок теплопровідності металів [15]. Принцип роботи термосифона заснован на протитечії пари та рідини. Пара генерується в теплій зоні при охолодженні об'єкта, а рідина утворюється за рахунок відведення тепла зовнішньому охолоджувальному середовищу (рис. 2). Потім конденсат повертається в теплу зону під дією сили тяжіння, де відбувається кипіння.

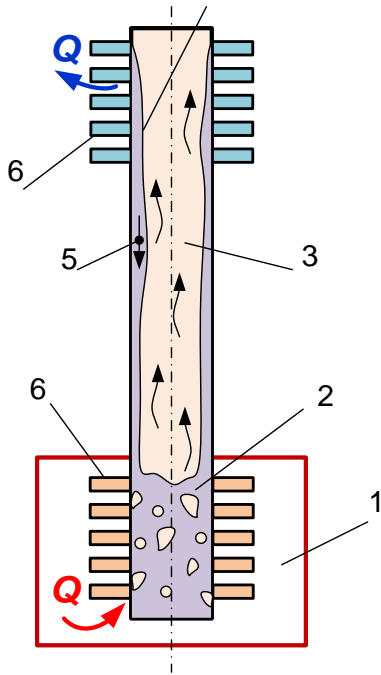


Рисунок 2 – Основні елементи термосифону:
 1 – об’єкт охолодження; 2 – зона випаровування;
 3 – паровий простір; 4 – зона конденсації;
 5 – напрямок руху рідини; 6 – ребра;
 7 – пористий шар (фітіль, кераміка)

На рисунках 3 і 4 показані варіанти конденсаторів колон ректифікації, в яких між речовиною в колоні і зовнішнім охолоджувачем (рідким азотом) передбачений додатковий контур з проміжним холодоагентом.

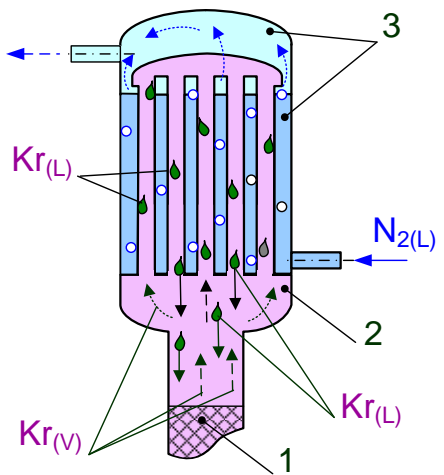


Рисунок 3 – Схема конденсатора колони ректифікації класичного типу: 1 – контактний простір колони, заповнений масообмінними елементами; 2 – порожнина конденсатора, у якій генерується криптонова флегма; 3 – охолоджуюча сорочка з киплячим азотом.

При роботі звичайного конденсатора зовніш-

ній холодоагент $N_{2(L)}$ омиває зовнішню поверхню трубок охолоджуючої сорочки 3 (рис. 3). За рахунок різниці температур порожнини 2 відбувається конденсація парів речовини в колоні $Kr_{(V)} \rightarrow Kr_{(L)}$, а зовнішній холодоагент випаровується $N_{2(L)} \rightarrow N_{2(V)}$ і виводиться у зону скидання. Рідка криптонова флегма $Kr_{(L)}$ зрошує контактний простір колони 1 і під дією гравітації рухається вниз у протитоці з паром $Kr_{(V)}$ забезпечуючи процес ректифікації.

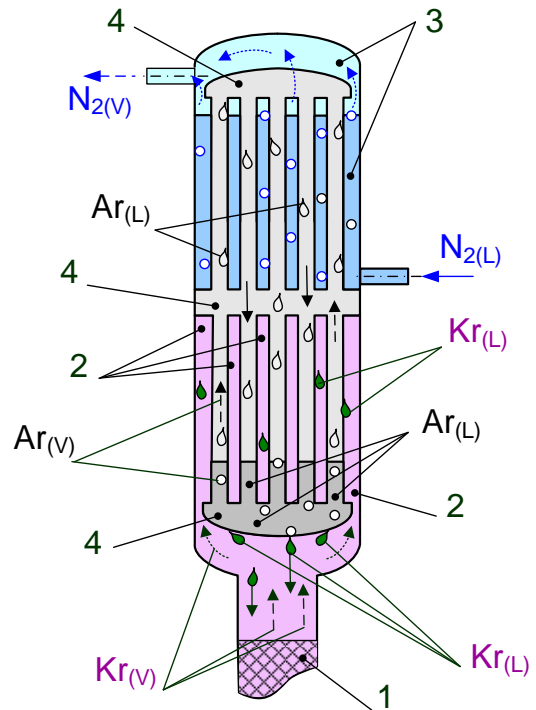


Рисунок 4 – Схема конденсатора ректифікаційної колони з термосифоном: 1-3 – див. рис. 3; 4 – порожнина термосифона, заповнена проміжним холодоагентом, наприклад, аргонем. Індекс "L" – рідка речовина, індекс "V" – пара.

У конденсаторі з термосифоном є додаткова порожнина 4 (рис. 4), яка заповнена, наприклад, аргонем. 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 і 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. 5 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». У разі ректифікації ксенону у якості проміжного холодоагенту в даному випадку рекомендується тетрафторметан (R14). Крім аргону і фреону-14 у якості проміжних холодоагентів для вирішуваної задачі можуть бути застосовані також метан, криптон і оксид азоту.

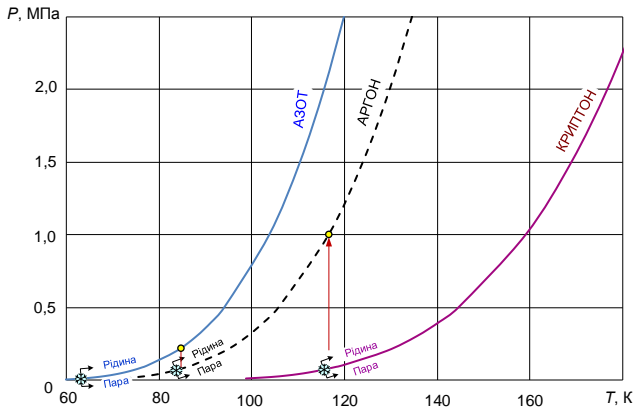


Рисунок 5 – P, T -залежності чистих речовин (азот – зовнішній холодоагент, аргон – проміжний теплоносій у термосифоні, криптон – продукт ректифікації). Сніжинками позначені потрійні точки, нижче за які речовини переходять у твердий стан

Описані вище технічні рішення показали свою доцільність при створенні установки для переробки різноманітних сумішей на основі крипто-ну та ксенону відповідно до таблиці 1. Відпрацьовано технологію управління експлуатаційними параметрами, при яких реалізується безвідходна технологія одержання ксенону чистотою 99,9995% з криптоно-ксенонової та азото-ксенонової суміші. Результати проведених досліджень відображені в таблиці 4. В ній наведені параметри хроматографічного аналізу сумішей в певних точках, відповідно до рис. 1.

4. Висновки

Газові концентрати на основі крипто-ну і ксенону містять безліч побічних компонентів з фізичними властивостями, що різко відрізняються. Склад концентратів залежить від походження сумішей та методів первинного збагачення.

Для отримання цільових продуктів рекомендуються певні технологічні послідовності, які включають адсорбцію, процеси фазової сепарації і високотемпературні хімічні реакції.

Використання рідкого азоту у якості зовнішнього холодоагенту при ректифікації Kr-Xe сумішей, що містять висококиплячі компоненти, диктує необхідність застосування конденсаторів з проміжним контуром у вигляді термосифону.

Таблиця 4 – Параметри суміші установки в режимі переробки

№ потоку (рис. 1)	Переробка криптоно-ксенонової суміші	Склад, % об.						Переробка азотно-ксенонової суміші
		Kr	Xe	N ₂	O ₂	CH ₄ +CO ₂ +H ₂ O	C ₂ H ₆	
1	Криптоно-ксенонова суміш	91÷94	5÷8	0,4	0,05	0,03	-	Азотно-ксенонова суміш
		0,01÷0,05	1,5÷25	70÷97	0,1÷1	0,1÷0,5	0,5÷5	
2	-	0,2	85÷95	0,01	0,001	0,3	5÷15	Суміш на повторне збагачення в колоні K0
3	Криптоно-ксенонова суміш	91÷94	5÷8	0,4	0,05	0,03	-	Збагачена ксенонна суміш
		0,2	95÷97	0,1	0,005	0,00005	0,01	
4	Очищена Kr-Xe суміш	91÷94	5÷8	0,4	0,01	0,00003	-	Очищена ксенонна суміш
		91÷94	5÷8	0,4	0,01	0,00003	5÷15	
5	Криптоновий концентрат	99,5	0,0002	0,4	0,005	0,00003	-	-
6	Криптон високої чистоти	99,999	0,0002	0,0002	0,0001	0,00003	-	-

Продовження таблиці 4

№ потоку (рис.1)	Переробка криптоно-ксенонової суміші	Склад, % об.						Переробка азотно-ксенонової суміші
		Kr	Xe	N ₂	O ₂	CH ₄ +CO ₂ +H ₂ O	C ₂ H ₆	
7-8	Ксеноновий концентрат	0,1	99,8	0,0001	0,00005	0,00002	-	Ксеноновий концентрат
		0,05	99,9	0,0001	0,00005	0,00002	0,00001	
9	Ксенон високої чистоти	0,0001	99,9995	0,0001	0,00003	0,00002	-	Ксенон високої чистоти
		0,0001	99,9995	0,0001	0,00003	0,00002	0,00001	
10	-	30÷99,5	0,0002	20÷99,5	0,01	0,00003	-	Віддувка колони К1
11	Відкидний потік колони К2	1÷20	-	71÷99	1÷6	-	-	-
12	Відкидний потік колони К3	20	75	4,3	0,7	-	-	Відкидний потік колони К3
		5÷20	75÷85	4,3	0,7	-	-	

*Зелений колір – криптоно-ксенонова суміш; жовтий – ксеноно-азотна суміш

У якості робочих речовин в конденсаторах термосифонного типу рекомендується використовувати аргон, фреон R14, метан, криптон і оксид азоту.

Розроблено багатоцільову промислову установку для отримання криптону та ксенону високої чистоти, залежно від походження початкової суміші. У цій установці застосовується той чи інший технологічний ланцюжок для одержання чистих продуктів.

Особистий внесок авторів CRedIT

Медушевський Є.В.: адміністрування, дослідження, формальний аналіз, візуалізація, програмне забезпечення. **Симоненко Ю.М.:** концептуалізація, методологія, верифікація, еволюція загальних цілей та завдань.

Література

1. Молчанов А.Г. Ексімерний лазер на рідкому ксеноні // Квантова електроніка. – 2003. – №1. – С. 33
2. Харанжевський Є.В., Кривильов М.Д. Фізика лазерів та лазерні технології: навчальний посібник. – Іржевськ, 2011. – 49 с.
3. Фастовський В.Г., Ровинський А.Є., Петровський Ю.В. Інертні гази. Видання 2-ге, перероблене та доповнене. За редакцією В.Г. Фастовського. – М.: Атоміздат, 1972. – 177 с.
4. Фінкельштейн Д.Н. Кріогенна техніка. Видання 2-ге. – М.: Видавництво «Наука», 1979. – 416 с.
5. Архаров О.М., Савінов М.Ю., Бондаренко В.Л. Промислова установка для вилучення ксенону із хвостових потоків ВРУ // Хімічне та нафтогазове машинобудування. – 2004. – № 10. – С. 14-16.
6. Головко Г.А. Установки для виробництва інертних газів. – Л.: Машинобудування, Ленінгр. відд., 1974. – 383 с.
7. Фастовський В.Г., Ровинський А.Є., Петровський Ю.В. Інертні гази. – Л.: «Машинобудування», Ленінгр. відд., 1983. – 416 с.
8. Архаров О.М., Савінов М.Ю., Бондаренко В.Л. та ін. Дослідження процесу адсорбційного нанесення ксенону на промисловій установці переробки хвостових потоків ПРУ // Хімічне та нафтогазове машинобудування. – 2007. – № 6. – С21-23.
9. Гарін В.А., Файнштейн В.І., Воротинцев В.Б. А.с. 2032870 С1, МПК F25J3/04. Спосіб очищення криптону та ксенону. – № 4955136/06; заявл. 28.06.91; опубл. 10.04.95, Бюл. №10.
10. Бондаренко В.Л., Симоненко Ю.М. Кріогенні технології вилучення рідкісних газів. – Одеса: Астропрінт, 2013. – 330 с.
11. Агєєва З.А., Адугін І.А., Гамбург Є.С., Тимофєєва В.І., Шварц С.Я. Пат. 2044974, МПК F25J3/02. Спосіб отримання криптоно-ксенонової суміші. – заявл. 02.04.93; опубл. 27.09.95.
12. Акулов Л.А. Установки для поділу газових сумішей. – Л.: Машинобудування, 1983. – 215 с.
13. Бондаренко В.Л., Лосяков Н.П., Савінов М.Ю. та ін. Високоєфективна установка «Хром-3» для

отримання криптонової суміші // Технічні гази. – 2005. – №2. – С.31-35.

14. Кельцев Н.В. Основы адсорбционной техники. –

М.: Химия, 1976. – 511 с.

15. Дан П.Д., Рей Д.А. Теплові труби. Перекл. з англ.: – М.: Енергія, 1979. – 272 с.

Отримана в редакції 10.01.2022, прийнята до друку 19.01.2022

Study of a multi-purpose industrial unit for the production of high-purity krypton and xenon

Evgeny Medushevsky¹✉, Iurii Symonenko²

¹Odessa National Academy of Food Technologies, 1/3 Dvoryanska Str., Odesa, 65082, Ukraine;

²Cryoin Engineering Ltd., sq. Mytna, 1-a, Odesa, 65026, Ukraine

✉ e-mail: ¹evgenyer19588@gmail.com

ORCID: ¹<http://orcid.org/0000-0001-6750-8763>; ²<http://orcid.org/0000-0002-7827-0591>

In the process of considering the technological sequences of processing krypton- and xenon-containing mixtures, it was determined that their separation is usually performed by a combination of adsorption methods and low-temperature rectification. Depending on the production technology, the concentration of impurities in such mixtures can vary from fractions of a percent to tens of percent. Therefore, the processing of krypton- and xenon-containing mixtures for the domestic industry is extremely relevant. Such a step makes it possible to create a virtually waste-free, resource-saving process for obtaining heavy rare gases. Conventionally, the process of enriching krypton- and xenon-containing mixtures and obtaining each of the products in their pure form can be divided into: extraction of the primary concentrate with a content of 0,1...0.2% (Kr+Xe) and its enrichment by removing explosive impurities C_mH_n and obtaining pure krypton-xenon mixture; separation of this mixture and production of pure krypton and xenon. In the process of implementing technical stages, a number of technological difficulties arise. In particular, during the processing of oxygen containing Kr and Xe, hydrocarbons are concentrated simultaneously with inerts. In the process of enriching oxygen with high-boiling components, including C_mH_n, gas analysis becomes an integral safety condition and is seriously regulated. The second difficulty arises in the process of purification from low-boiling impurities, which are mainly carried out in rectification columns. Boiling nitrogen, whose boiling point is below 100 K, is most often used as a cooling medium in column condensers. However, the use of such a refrigerant can lead to freezing of the target components (Kr and Xe) on the walls of the condenser, the transition temperatures of which are 116 K and 161 K, respectively. It is possible to exclude the possibility of freezing of Kr and Xe in the process of nitrogen cooling of the column by introducing an intermediate coolant into the condenser. The designed facility is intended for the processing of various mixtures based on krypton and xenon. The combined unit for purification and separation of krypton- and xenon-containing mixtures should ensure the production of krypton and xenon with a concentration of 99,999...99.9999%.

Keywords: Krypton; Xenon; Rectification column; Adsorber; Thermosiphon; Condenser

References

1. Molchanov, A.G. (2003) Excimer laser on liquid xenon. *Quantum electronics*, 1, 33.
2. Kharanzhevskiy, E.V., Krivylyov, M.D. (2011) Physics of lasers and laser technologies: a study guide. *Irzhevsk*, 49 p.
3. Fastovskiy, V.G., Rovinskyi, A.E., Petrovskiy, Yu.V. (1972) Inert gases. 2nd edition, revised and supplemented. Edited by V.G. Fastovsky. M.: Atomizdat, 177.
4. Finkelstein, D.N. (1979) Cryogenic technique. 2nd edition. M.: Nauka Publishing House, 416.
5. Arkharov, A.M., Savinov, M.Yu., Bondarenko, V.L. (2004) Industrial plant for Xenon extraction from tail streams of air fractionating plants. *Chemical and Petroleum Engineering*, 40, 595-599.
6. Golovko, G.A. (1974) Installations for the production of inert gases. L.: *Mechanical Engineering, Leningrad branch*, 383.
7. Fastovskiy, V.G., Rovinskyi, A.E., Petrovskiy,

- Yu.V.** (1983) *Inert gases. L.: Machine Building, Leningrad branch, 416.*
8. **Arkharov, A.M., Savinov, M.Yu., Bondarenko, V.L. et al.** (2007) Study of adsorption deposition of xenon in an industrial unit for processing ASU tail streams. *Chemical and Petroleum Engineering, 43, 330-334.*
9. **Garin, V.A., Feinstein, V.I., Vorotyntsev, V.B.** A.s. 2032870 C1, IPC F25J3/04. A method of purifying krypton and xenon. No. 4955136/06; statement 28.06.91; published 10.04.95, Bull. No. 10.
10. **Bondarenko, V.L., Symonenko, Yu.M.** (2013) Cryogenic technologies for rare gases extraction. *Odesa: Astroprint, 330.*
11. **Ageeva, Z.A., Adugin, I.A., Hamburg, E.S., Ty-mofeeva, V.I., Schwartz, S.Ya.** Pat. 2044974, IPCF25J3/02. The method of obtaining a krypton-xenon mixture; statement 02.04.93; published 27.09.95.
12. **Akulov, L.A.** (1983) Installations for separation of gas mixtures. *L.: Mashinostroenie, 215.*
13. **Bondarenko, V.L., Losyakov, N.P., Savinov, M.Yu. et al.** (2005) Highly efficient installation "Chrom-3" for obtaining a krypton mixture. *Industrial gases, 2, 31-35.*
14. **Keltsev, N.V.** (1976) Basics of adsorption technique. *M.: Khimiya, 511.*
15. **Dunn, P.D., Ray, D.A.** (1979) Heat pipes. Translate from English. *M.: Energy, 272.*
-

Received 10 January 2022

Approved 19 January 2022

Available in Internet 30 March 2022