

ХОЛОДИЛЬНА ТЕХНІКА ТА ЕНЕРГОТЕХНОЛОГІЇ

УДК 621.564.27

Розділення неонгелієвої суміші в комбінованій установці**В. Л. Бондаренко¹, Є. В. Медушевський², Ю. М. Симоненко³**¹⁻³Одеська національна академія харчових технологій, вул. Дворянська, 1/3, Одеса, 65082, Україна✉ e-mail: ³ysimonenko@cryoim.comORCID: ¹<http://orcid.org/0000-0003-1562-7255>; ²<http://orcid.org/0000-0001-6750-8763>;³<http://orcid.org/0000-0002-7827-0591>

Розглянуто технологічну послідовність переробки неонгелієвої суміші, що включає утилізацію віддувочної фракції на основі гелію. Україна позбавлена газових родовищ, які містять гелій в концентраціях, достатніх для промислового виробництва. Тому переробка гелієвих побічних сумішей для вітчизняної промисловості є вкрай актуальною. Розділення Ne-He-сумішей зазвичай проводять шляхом низькотемпературної адсорбції. Окрім чистого гелію в адсорберах утворюються концентровані суміші неону, які можуть бути сировиною в криогенному виробництві неону. Такий крок дозволяє створити фактично безвідходний ресурсозберігаючий процес отримання легких рідкісних газів. Реалізація згаданого технічного рішення пов'язана з рядом технологічних обмежень. Зокрема, переробка зворотного потоку неону (після вилучення з віддувки основної частки гелію) можлива у разі достатньої концентрації Ne. В ідеалі, вміст неону в такому потоці має бути не нижчим, ніж у початковій сирій суміші перед ректифікаційним блоком. Для підтримання оптимальної концентрації неону у зворотному потоці запропоновано проводити утилізацію віддувки в два етапи. На першій стадії суміш розділяється у мембранному модулі і з неї формується перший потік неоновий концентрату. За рахунок часткового вилучення неону залишкова суміш збагачується гелієм і її переробка методом криогенної адсорбції спрощується. Запропонована схема поділу побічного гелієвого концентрату дозволяє автоматично підтримувати задану концентрацію за рахунок балансу потоків на виході з мембранного модуля. Попередній поділ суміші в мембрані сприяє економії холодоагенту (рідкого азоту) за рахунок зниження навантаження на адсорбційний блок отримання гелію. Комбінована система розділення суміші легких рідкісних газів дозволяє отримувати гелій з концентрацією 99,999...99,9999%.

Ключові слова: Неон; Гелій; Сепаратор; Адсорбер; Мембранний модуль; Система управління

doi: <https://doi.org/10.15673/ret.v57i2.2024>

© The Author(s) 2021. 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**

У процесі отримання неону методом ректифікації виділяється побічний продукт на основі гелію і неону в співвідношенні приблизно 4:1 [1, 2]. Ця суміш утворюється у вигляді газової віддувки фазового сепаратора ФС на вході в колону ректифікації РК (рис. 1). З віддувочної суміші (т. 3) от-

римують чистий гелій (т. 5) методом адсорбції при температурах $T = 28 \dots 78 \text{ K}$ [3-5]. Для зниження енерговитрат на переробку віддувочного потоку запропоновано встановити перед адсорбером мембрану [6, 7], в якій відділяється значна частина неону (т. 6, рис.1). За рахунок цього концентрація гелію на вході в адсорбційний блок (т. 4) зростає, а період активної роботи (насичення адсорбера не-

оном) збільшується. Таке рішення знижує частоту регенерації адсорбційного блоку і витрати на його кріогенне забезпечення. В роботі [8] представлений один з варіантів комбінованої установки для поділу віддувочного потоку на основі мембранно-

го модуля і двосекційного адсорбера. Там же зазначено, що важливим технологічним обмеженням для такої системи є підтримка певної концентрації неону в потоках, які повертаються в ректифікаційний блок отримання неону.

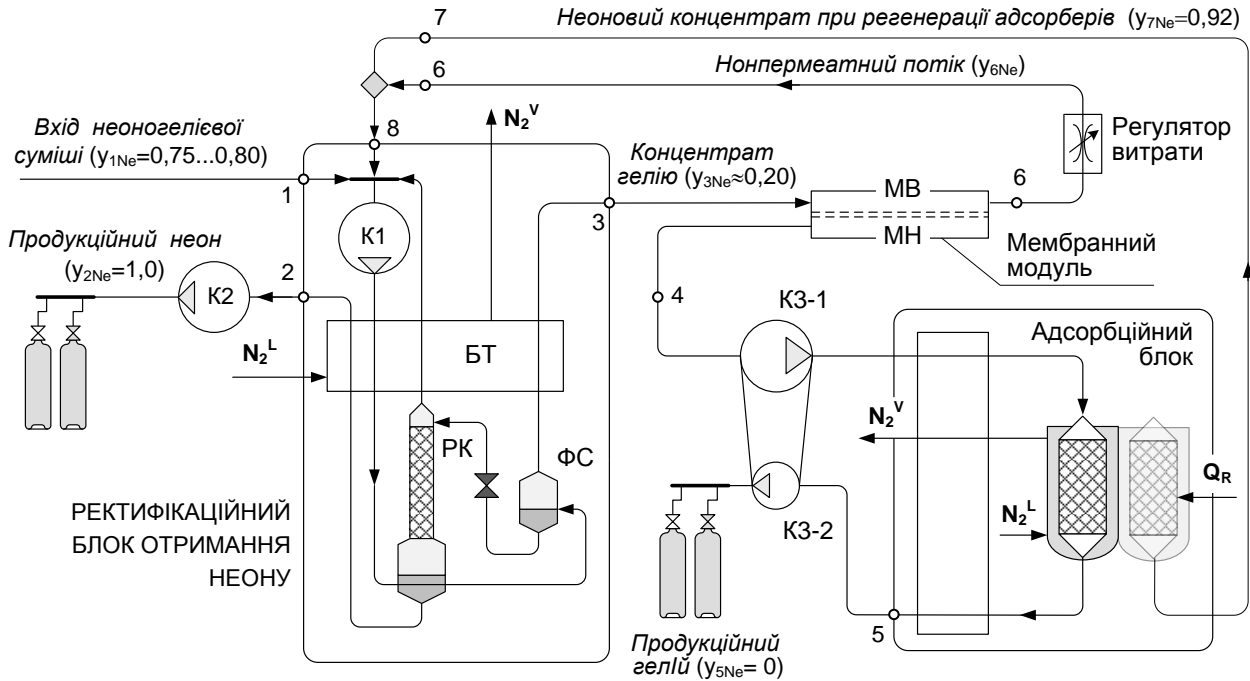


Рисунок 1 – Схема установки для отримання неону і гелію [8]: К1 ... К3 – компресори; БТ – блок теплообмінників в складі контуру кріогенного забезпечення (показаний умовно); МВ і МН – порожнини високого і низького тиску мембранного модуля, відповідно; N₂^L – рідкий азот; N₂^V – газоподібний азот; Q_R – тепловий потік при регенерації сорбенту

2. Витратні характеристики і склади потоків в комплексі «мембрана-адсорбер»

Як впливає з рис. 1, чистий гелій отримують на виході працюючого адсорбера шляхом поглинання із суміші неону. У ректифікаційний блок повертаються два потоки, в яких концентрується неон. Перший з них – неонотелієва суміш з порожнини підвищеного тиску мембрани МВ (т. 6). Другий потік виділяється в процесі регенерації адсорбера (т. 7). Після їх змішування концентрація Ne в т. 8 повинна бути близька до складу початкової суміші $y_{8Ne} \geq 0,75$. В іншому випадку це може порушити роботу ректифікаційного блоку отримання неону.

На підставі експериментальних даних середня концентрація неону в т. 7 досить висока $y_{7Ne} = 0,90 \dots 0,94$. Такий рівень обумовлений відносно високим коефіцієнтом поглинання неону. За рахунок цього в процесі регенерації з шару сорбенту виділяється переважно неон, а частка гелію виявляється

ся приблизно на порядок нижче [9].

Вміст неону в неонотелієвому потоці мембрани, що відбирається з порожнини МВ, залежить від співвідношення витрат в точках 4 і 6 (рис. 1). Зменшення витрат неонотелієвого потоку призводить до підвищення концентрації в ньому неону (т. 6).

Для зручності аналізу представимо спрощені схеми трьох блоків (рис. 2).

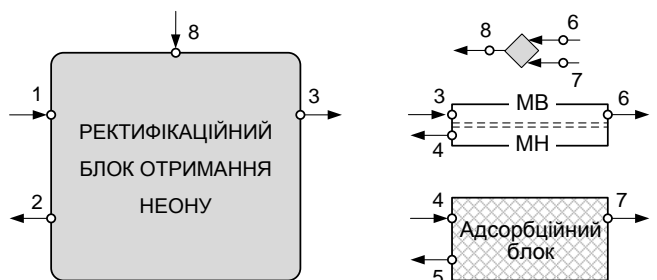


Рисунок 2 – До виведення формул матеріального балансу (відповідно до рис. 1)

Рівняння матеріального балансу для мембранного модуля мають вигляд:

$$V_3 = V_4 + V_6; \tag{1}$$

$$V_3 \cdot y_3 = V_4 \cdot y_4 + V_6 \cdot y_6, \tag{2}$$

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

Частка неону в пермеатному потоці мембранного модуля (т. 4) визначається у вигляді рішення квадратичного рівняння [1]

$$y_4 = \frac{1}{2} \left[-\frac{B}{A} + \sqrt{\left(\frac{B}{A}\right)^2 - 4\frac{C}{A}} \right], \tag{3}$$

де

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

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

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

В свою чергу:

$\alpha = 0,22$ – фактор селективності компонентів суміші Ne-Ne (дорівнює відношенню проникності через мембрану неону і гелію, відповідно);

$\varphi = P_4 / P_3$ – відношення тисків в мембрані;

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

З (1) і (2) впливає співвідношення для розрахунку складу нонпермеатного потоку в т. 6.

$$y_6 = \frac{V_3 \cdot y_3 - V_4 \cdot y_4}{V_3 - V_4} = \frac{y_3 - \theta \cdot y_4}{1 - \theta}. \tag{4}$$

В (4) обидві концентрації неону відомі – y_3 задана, а y_4 обчислюється за формулою (3) для конкретного типу мембрани з селективністю α і режимними параметрами φ і θ .

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

$$V_4 = V_5 + V_7; \tag{5}$$

$$V_4 \cdot y_4 = (V_4 - V_7) y_5 + V_7 \cdot y_7; \tag{6}$$

$$V_7 = \frac{V_4(y_4 - y_5)}{y_7 - y_5}, \tag{7}$$

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

З огляду на те, що в продукційному гелії неон практично відсутній $y_5 \approx 0$, формула (7) спрощується

$$V_7 = V_4 \frac{y_4}{y_7}. \tag{7-a}$$

Залежність концентрації Ne в потоці (т.8), що повертається в ректифікаційний блок, від співвідношення витрат мембрани дана в таблиці. Розрахунки виконані для умов, характерних для технології виробництва Ne [10]. Як показують результати обчислень, допустима концентрація потоку після змішувача $y_8 \geq 0,75$ настає за умови $\theta > 0,86$.

Таблиця – Концентрація неону в змішаному потоці (т.8) в залежності від співвідношення витрат θ (для $\varphi = 1,5/25 = 0,06$; $y_3 = 0,20$; $y_7 = 0,92$ (в середньому); $V_3 = 10$ нм³/год)

θ	0,84	0,85	0,86	0,87	0,88	0,89
V_6 , нм ³ /год	1,6	1,5	1,4	1,3	1,2	1,1
y_6	0,572	0,585	0,598	0,611	0,625	0,639
y_4	0,129	0,132	0,135	0,139	0,142	0,146
y_8	0,72	0,735	0,751	0,766	0,781	0,797

При відсутності мембранного модуля весь віддувочний потік з витратою $V_3 = 10$ нм³/год і концентрацією неону $y_3 = 0,20$ потрапляв би в адсорбційний блок. Для прийнятих умов це еквівалентно кількості неону $V_{3Ne} = 2,0$ нм³/год. З таблиці впливає, що за рахунок включення мембранного модуля при $\theta = 0,86 \dots 0,89$ навантаження адсорбційного блоку по неону y_4 ($V_3 - V_6$) складе $V_{4Ne} = 1,16 \dots 1,30$ нм³/год. Тобто, в порівнянні з базовим варіантом ($V_{3Ne} = 2,0$ нм³/год) знижується на 42 ... 35%, відповідно.

3. Реалізація проекту

Проведені розрахункові дослідження дозволили узгодити витратні характеристики окремих блоків завершальної стадії неонових виробництва. Відпрацьовано технологію управління експлуатаційними параметрами, при яких реалізується безвідходна технологія розділення неонгелієвої

суміші. Розроблено і захищено охоронними документами зразки нової техніки (рис. 3 ... 5), [11, 12].

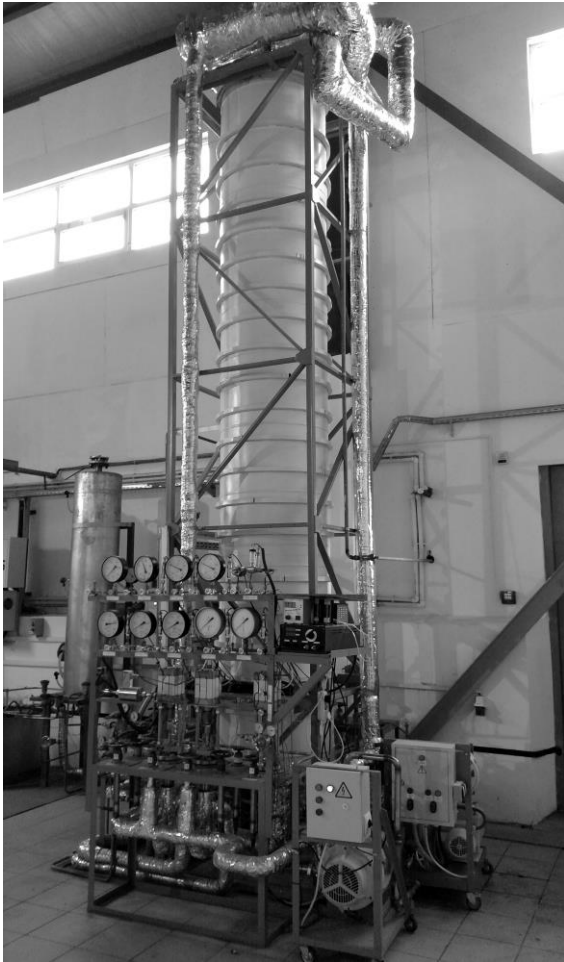


Рисунок 3 – Адсорбційний блок для отримання спектрально чистого гелію з віддувки неоновому виробництва

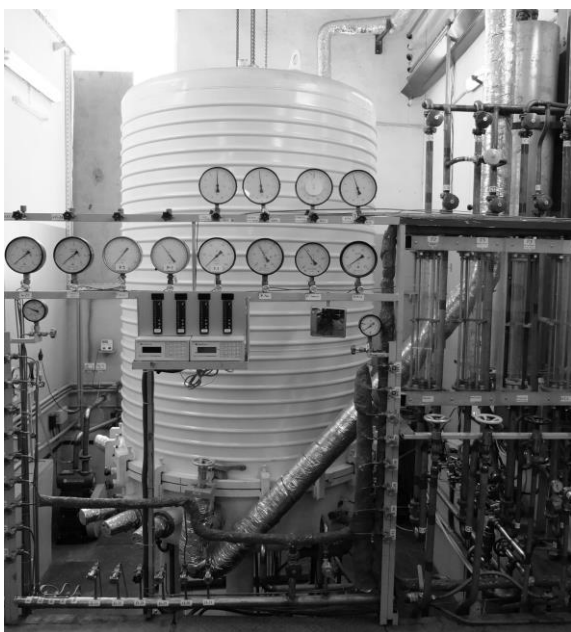


Рисунок 4 – Ректифікаційний блок отримання неону високої чистоти

4. Висновки

В процесі поділу неонгелієвої суміші, що супроводжується отриманням чистих компонентів, утворюються побічні газові продукти.

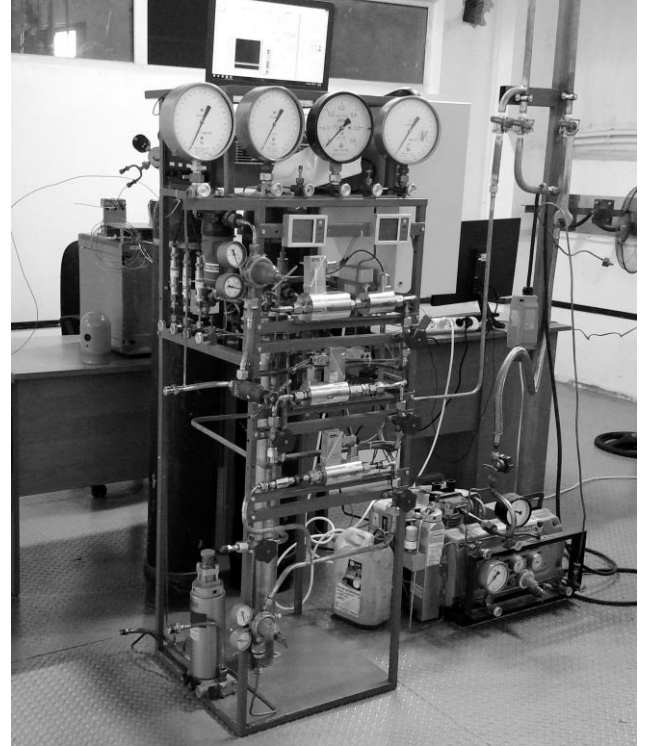


Рисунок 5 – Мембранний модуль з системою регуляторів витрати для попереднього збагачення гелієвого концентрату

При концентрації неону в побічних сумішах понад 75% їх переробка можлива в ректифікаційному блоці одночасно з основним потоком вихідної Ne-Ne-сировини.

Підтримка заданої концентрації неону в суміші, що підлягає поверненню на переробку, проводиться зміною витратного режиму мембранного модуля.

Крім регулювання складу потоку, включення мембранного ступеня дозволяє знизити навантаження на адсорбційний блок отримання гелію.

Зменшення частоти перемикання адсорберів сприяє економії холодоагенту (рідкого азоту), що використовується для криогенного забезпечення виробництва.

Особистий внесок авторів CRediT

Бондаренко В.Л.: концептуалізація, дослідження, методологія, формальний аналіз. **Медушевський Є.В.:** формальний аналіз, візуалізація,

програмне забезпечення. **Симоненко Ю.М.:** адміністрування, верифікація, еволюція загальних цілей та завдань, формальний аналіз.

Література

1. **V.L. Bondarenko, A.M. Arkharov, A.A. Golubev.** Pilot Commercial Plant for High Purity Neon Production // Preprints of the XX International Congress of Refrigeration. – Sydney. – 1999. – P. 1-5
2. **Бондаренко В.Л., Симоненко Ю.М.** Криогенные технологии извлечения редких газов. – Одесса: «Астропринт», 2013. – 332 с.
3. **Bondarenko V. L., Losiakov N. P., Simonenko Y. M. et al.** Problems of Quality Check While Producing Helium 99,9999% // Proceedings of 8 International Conference «Cryogenics 2004». – Prague, 2004. – P. 184-188.
4. **Симоненко Ю.М.** Криогенные методы получения гелия из атмосферы // Холодильная техника и технология. – 2014. – Т. 50, № 2. – С. 64-70.
5. **Симоненко Ю.М.** Гелий небесный (наброски сценария XXII-го века нашей эры) // Gasword. – 2013. – Вып. № 26 – С. 18-19.
6. **Bondarenko V. L., Losyakov N. P., Simonenko Yu. M.** Enrichment of Rare Gases Concentrates with Application of Diaphragm Technologies // Proceedings of 12 International Conference «Cryogenics 2012». – Dresden, Germany, 2012. – P. 309-315.
7. **Бондаренко В.Л., Лосяков Н.П., Симоненко Ю.М. и др.** Применение мембранных процессов в технологиях разделения газовых смесей на основе компонентов воздуха // Технические газы. – 2012. – №2. – С. 19-30.
8. **Симоненко Ю.М.** Энергосберегающие технологии в установках для получения неона и гелия высокой чистоты // Холодильная техника и технология. – 2014. – Т. 50, № 4. – С. 4-12.
9. **Малков М.П.** Справочник по физико-техническим основам криогеники. – М.: Энергоатомиздат, 1985. – 431 с.
10. **Архаров А.М., Бондаренко В.Л., Симоненко Ю.М. и др.** Пути повышения коэффициента извлечения неона при разделении неонгелиевой смеси // Вестник МГТУ. Сер. Машиностроение. Спецвыпуск «Криогенная и холодильная техника». – 1998. – С. 44-52.
11. **Бондаренко В.Л., Симоненко Ю.М.** Установка для концентрирования неонгелиевой смеси. Патент РФ № 2486948 на изобретение. Оpubл. 10.07.2013, Бюл. № 19.
12. **Бондаренко В.Л., Симоненко Ю.М.** Установка для мембранного разделения неонгелиевой смеси. Патент РФ № 2528727 на изобретение. Оpubл. 20.09.2014, Бюл. № 26.

Отримана в редакції 16.05.2021, прийнята до друку 14.06.2021

Separation of the neon-helium mixture in the combined unit

Vitalii Bondarenko¹, Evgeny Medushevsky², Iurii Symonenko³✉

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

✉ e-mail: ³ysimonenko@cryoin.com

ORCID: ¹<http://orcid.org/0000-0003-1562-7255>; ²<http://orcid.org/0000-0001-6750-8763>;

³<http://orcid.org/0000-0002-7827-0591>

The technological sequence of processing the neon-helium mixture, which includes the utilization of the helium-based stripping fraction, is considered. Ukraine is deprived of gas fields that contain helium in concentrations sufficient for industrial production. Therefore, the processing of helium by-products for domestic industry is extremely important. Separation of Ne-He mixtures is usually carried out by low-temperature adsorption. In addition to pure helium, concentrated mixtures of neon are formed in the adsorbers, which can be a raw material in the cryogenic production of neon. This step allows you to create a virtually waste-free resource-saving process for the production of light rare gases. The implementation of this technical solution is associated with a number of technological limitations. In particular, the processing of the reverse flow of neon (after removal from the stripping of the main particle of helium) is possible in the case of a sufficient concentration of Ne. Ideally, the neon content in such a stream should not be lower than in the initial crude mixture before the distillation unit. To maintain the optimal concentration of neon in the reverse flow, it is proposed to dispose of the stripping in two stages. In the first stage, the mixture is separated in a membrane module and the first stream of neon concentrate is formed

from it. Due to the partial extraction of neon, the residual mixture is enriched with helium and its processing by cryogenic adsorption is simplified. The proposed scheme of separation of the secondary helium concentrate allows you to automatically maintain a given concentration due to the balance of flows at the outlet of the membrane module. Preliminary separation of the mixture in the membrane helps to save refrigerant (liquid nitrogen) by reducing the load on the adsorption unit for helium. The combined system of separation of a mixture of light rare gases allows to obtain helium with a concentration of 99.999...99.9999%.

Keywords: Neon; Helium; Separator; Adsorber; Membrane module; Management system

References

1. **Bondarenko, V.L., Arkharov, A.M., Golubev, A.A.** (1999) Pilot Commercial Plant for High Purity Neon Production. *Preprints of the XX International Congress of Refrigeration, Sydney, 1-5*.
2. **Bondarenko, V. L., Simonenko, Yu. M.** (2013) Cryogenic Technologies of Rare Gases Extraction. *Odessa: «Astroprint», 332*.
3. **Bondarenko, V. L., Losiakov, N. P., Simonenko, Y. M. et al.** (2004) Problems of Quality Check While Producing Helium 99,9999%. *Proceedings of 8 International Conference «Cryogenics 2004», Prague, 184-188*.
4. **Simonenko, Yu. M.** (2014) Kriogennye metody polucheniya geliya iz atmosfery (Cryogenic methods for obtaining helium from the atmosphere). *Kholodilnaya tekhnika i tekhnologiya (Refrigeration engineering and technology), 50, 2, 64-70*.
5. **Simonenko, Yu. M.** (2013) Geliy nebesnyi (nabroski scenariia XXII-go veka nashei ery) (Heavenly Helium (outline of the script of the XXII century AD)). *Gasword, 26, 18-19*.
6. **Bondarenko, V. L., Losyakov, N. P., Simonenko, Yu. M.** (2012) Enrichment of Rare Gases Concentrates with Application of Diaphragm Technologies. *Proceedings of 12th International Conference «Cryogenics 2012», Dresden, Germany, 309-315*.
7. **Bondarenko, V.L., Losiakov, N.P., Simonenko, Yu.M. et al.** (2012) Primenenie membrannykh processov v tekhnologiyakh razdeleniia gazovykh smesei na osnove komponentov vozdukh (Application of membrane processes in technologies for the separation of gas mixtures based on air components). *Tekhnicheskie gazy (Industrial Gases), 2, 19-30*.
8. **Simonenko, Yu.M.** (2014) Energoberegajushhie tekhnologii v ustanovkakh dlia polucheniia neona i geliia vysokoi chistoty (Energy-saving technologies in installations for the production of high-purity neon and helium). *Kholodilnaya tekhnika i tekhnologiya (Refrigeration engineering and technology), 50, 4, 4-12*.
9. **Malkov, M.P.** (1985) Spravochnik po fiziko-tekhnicheskim osnovam kriogeniki (Handbook of the physical and technical foundations of cryogenics). *Moscow: Energoatomizdat, 431*.
10. **Arharov, A.M., Bondarenko, V.L., Simonenko, Yu.M. et al.** (1998) Puti povysheniia koefficienta izvlecheniia neona pri razdelenii neonogelievoi smesi (Ways to increase the neon recovery factor in the separation of a neon-helium mixture). *Vestnik MGTU. Ser. Mashinostroenie. Specvypusk «Kriogennaia i kholodilnaia tekhnika» (Bulletin of MSTU. Series Mechanical engineering. Special issue "Cryogenic and refrigeration technology"), 44-52*.
11. **Bondarenko, V.L., Simonenko, Yu.M.** (2013) Ustanovka dlia koncentrirovaniia neonogelievoi smesi. Patent RF № 2486948 na izobretenie. Opubl. 10.07.2013, Bul. № 19.
12. **Bondarenko, V.L., Simonenko, Yu.M.** (2014) Ustanovka dlia membrannogo razdeleniia neonogelievoi smesi. Patent RF № 2528727 na izobretenie. Opubl. 20.09.2014, Bul. № 26.

Received 16 May 2021
Approved 14 June 2021
Available in Internet 30 June 2021