

УДК 621.565

В.Л. Бондаренко

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

e-mail: nadia@iceblick.com

И.А. Лосяков, О.Ю. Симоненко

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

e-mail: lnr@iceblick.com

О.В. Дьяченко, Ю.М. Симоненко

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

e-mail: ysim1@yandex.ru

ОПТИМИЗАЦИЯ ГЕОМЕТРИЧЕСКИХ РАЗМЕРОВ АДСОРБЕРОВ, ИСПОЛЬЗУЕМЫХ В ТЕХНОЛОГИЯХ ОЧИСТКИ РЕДКИХ ГАЗОВ

Разработан комплекс расчётных моделей для описания последовательности процессов периодической адсорбции. В качестве целевой функции оптимизации предложено использовать обобщённый критерий эффективности адсорбера, который учитывает реальную поглощающую способность сорбента и продолжительность рабочего цикла. Приведены примеры оптимизации размеров адсорберов. Найдены резервы для дальнейшего совершенствования промышленных адсорберов, используемых для извлечения и очистки редких газов. Результаты исследований позволили сократить объём расчётов в процессе разработки новой техники и упростить начальный этап проектных работ.

Ключевые слова: Редкие газы. Неон. Гелий. Периодическая адсорбция. Рабочая фаза. Регенерация. Сорбент. Адсорбер. Оптимизация.

V.L. Bondarenko, I.A. Losyakov, O.Yu. Simonenko, O.V. Diachenko, Yu.M. Simonenko

OPTIMIZATION OF ADSORBERS GEOMETRICAL SIZES, USED IN CLEANING TECHNOLOGIES OF RARE GASES

The complex of calculation models is worked out for description the sequence of periodical adsorption processes. As a target function optimization is proposed to use a generalized performance criterion of the adsorber, which takes into account the real absorptive capacity of the sorbent and the duration of the working cycle. Examples of optimization adsorbers sizes are reduced. Reserves for the further perfection of industrial adsorbers used for recovery and cleaning inert gases are found. The research results helped to reduce the volume of calculations in the process of development new technology and simplify the initial stage of the project works.

Keywords: Rare gases. Neon. Helium. Periodic adsorption. Working phase. Regeneration. Sorbent. Adsorber. Optimization.

1. ВВЕДЕНИЕ

Адсорбционные системы тонкой очистки работают в жёстких технологических условиях. Из-за низкого порога остаточных примесей (<0,001 %) и высокочувствительного аналитического оборудования явление проскока на выходе из аппарата регистрируется задолго до насыщения слоя. Строгие требования предъявляются также и к качеству регенерации адсорбента. Игнорирование этого может удлинять рабочий цикл и, в некоторых случаях, увеличивать число адсорберов, необходимых для обеспечения непрерыв-

ного процесса очистки. Специфика рассматриваемых технологий и ограниченность имеющейся о них информации затрудняют выбор конструктивных размеров проектируемых адсорбционных систем.

Важнейшая утилитарная функция адсорбера в системах очистки — удержание примеси П и получение на выходе продукта О в чистом виде, как показано на рис. 1. В первую очередь, такое свойство определяется величиной поглощающей способности сорбента $A_{\text{п}}$ по отношению к примеси. Величина $A_{\text{п}}$ равна объёму вещества-примеси, захваченному единицей массы сорбента. При разделении газовых смесей не-

обходимо также учитывать то, что их компоненты оказывают взаимное влияние на индивидуальные значения поглощающих способностей каждого из веществ. Молекулы других газов, занимая определенную часть поверхности поглотителя, «сдерживают» адсорбцию примеси П. В простейшем случае для оценки поглощающей способности сорбентом одного из компонентов бинарной смеси приемлемо модифицированное уравнение Ленгмюра:

$$A_{\text{П}} = A_{\text{П}}^m \frac{b_{\text{П}} P_{\Sigma} y_{\text{П}}}{1 + b_{\text{П}} P_{\Sigma} y_{\text{П}} + b_{\text{О}} P_{\Sigma} y_{\text{О}}}, \quad (1)$$

где $A_{\text{П}}^m$ — предельная поглощающая способность сорбента по отношению к отдельно взятому компоненту П в условиях полного насыщения слоя; $b_{\text{П}}$ и $b_{\text{О}}$ — константы, зависящие от свойств данного сорбента и компонентов смеси; $P_{\Sigma} y_{\text{П}}$ и $P_{\Sigma} y_{\text{О}}$ — парциальные давления примеси и целевого продукта в исходной смеси.

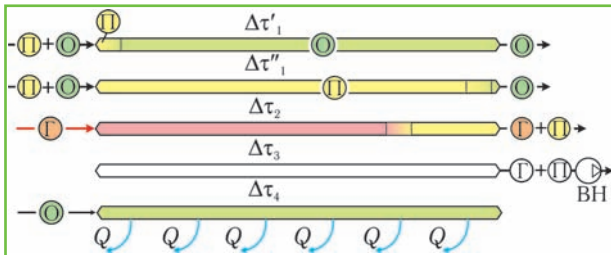


Рис. 1. Отдельные фазы рабочего цикла адсорбера, используемого для очистки целевого продукта О от примеси П: $\Delta\tau_1$ — поглощение примеси П; $\Delta\tau_2$ — регенерация адсорбента греющим газом Г; $\Delta\tau_3$ — понижение давления при помощи вакуум-насоса ВН; $\Delta\tau_4$ — охлаждение адсорбента и подпитка объёма чистым целевым продуктом

На рис. 2 и в табл. 1 приведены конструктивные и эксплуатационные параметры типового адсорбера. Как следует из представленных в табл. 1 соотношений, время насыщения сорбента массой m определяется поглощающей способностью $A_{\text{П}}$ (по отношению к примеси), концентрацией $y_{\text{П}}$ и расходом очищаемого продукта Q_{Σ} .

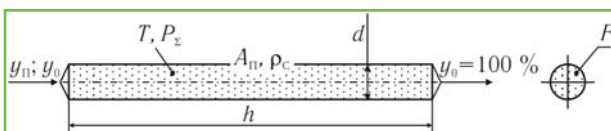


Рис. 2. Характеристики адсорбера, предназначенного для разделения компонентов: целевого продукта О и примеси П (к табл. 1)

Задачей настоящего исследования является анализ всех составных частей цикла сорбции в неподвижном слое, разработка критерия для сопоставления аппаратов с различной формой каналов и выявление резервов повышения эффективности адсорбционной очистки.

Таблица 1. Основные параметры адсорбера периодического действия

Параметр	Обозначение, формула
Диаметр адсорбера, м	d
Площадь поперечного сечения адсорбера, м ²	$F = \pi d^2 / 4$
Длина канала с сорбентом, м	h
Объём сорбента, м ³	$V = Fh$
Насыпная плотность гранул, кг/м ³	ρ_c
Масса сорбента, кг	$m = \rho_c V$
Давление смеси, МПа	P_{Σ}
Температура адсорбера, К	T
Концентрации компонентов на входе: — примесь П — целевой продукт О	$y_{\text{П}}$ $y_{\text{О}} = 1 - y_{\text{П}}$
Величина адсорбции (статическая поглощающая способность по примеси в условиях полного насыщения), нм ³ /кг	$A_{\text{П}}$
Объём поглощённой примеси в условиях полного насыщения, нм ³	$v_{\text{П}} = A_{\text{П}} m$
Объём поданной в адсорбер смеси, нм ³	$v_{\Sigma} = v_{\text{П}} / y_{\text{П}}$
Объёмный расход смеси на входе, нм ³ /ч	Q_{Σ}
Время полного насыщения сорбента, ч	$\Delta\tau_1^{\text{Н}} = v_{\Sigma} / Q_{\Sigma}$

2. ФАКТОРЫ, ХАРАКТЕРИЗУЮЩИЕ ЭФФЕКТИВНОСТЬ ЦИКЛИЧНОЙ РАБОТЫ АДСОРБЕРА

Периодическая работа адсорбера осуществляется в условиях колебания температуры в пределах от T_1 до T_2 (рис. 3). Важный эксплуатационный показатель процесса сорбционной очистки в одиночном адсорбере — относительная длительность его продуктивной фазы

$$t_1 = \frac{\Delta\tau_1}{\Delta\tau_1 + \Delta\tau_2 + \Delta\tau_3 + \Delta\tau_4} = \frac{\Delta\tau_1}{\Delta\tau_{\Sigma}}, \quad (2)$$

где $\Delta\tau_1$ — время насыщения; $\Delta\tau_{\Sigma}$ — продолжительность всего цикла.

Рост относительного рабочего времени t_1 способствует повышению продуктивности адсорбера. При непрерывной очистке в нескольких устройствах возрастание t_1 приводит к сокращению числа поочередно включаемых аппаратов. В работе [1] рассмотрены условия осуществимости непрерывного процесса в двух-адсорберной схеме ($N=2$). В установках получения чистых газов зачастую необходимо осуществлять особые режимы регенерации адсорбента, при которых $t_1 < 0,5$ и $N > 2$. В связи с этим более общим является критерий обеспечения непрерывности очистки в N -адсорберной установке. При этом число аппаратов

$$N \geq k / t_1, \quad (3)$$

где $k > 1$ — коэффициент запаса.

Проиллюстрируем, как пользоваться относитель-

но простым соотношением (3). При продолжительности рабочего периода $\Delta\tau_1 = 10$ ч и суммарном времени на подготовку адсорбера $\Delta\tau_{2-4} = \Delta\tau_2 + \Delta\tau_3 + \Delta\tau_4 = 25$ ч относительное время работы отдельного аппарата $t_1 = 0,29$. В этом случае, согласно (3), для бесперебойной очистки потребуется минимум $N=4$ однотипных адсорбера, так как $1/t_1 = 3,45$.

На регенерацию и последующее охлаждение сорбента массой m в течение каждого цикла работы установки тратится определённое количество тепла и расходуется ценный криопродукт. Естественное стремление потребителя новой техники — минимизация удельных эксплуатационных затрат. Между тем, от цикла к циклу, некоторая часть слоя сорбента не в полной мере реализует свои функции, т.е. энергия на изменение температуры этой доли сорбента расходуется бесполезно.

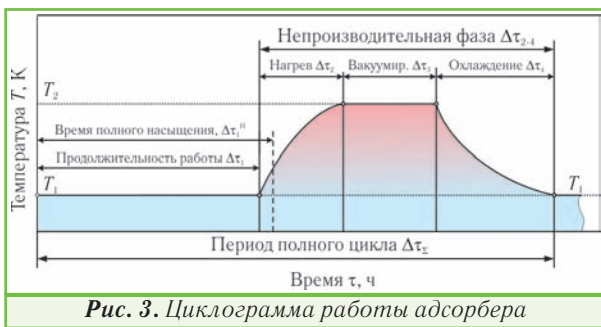


Рис. 3. Циклограмма работы адсорбера

Данное явление обусловлено тем, что время, в течение которого адсорбер способен на выходе выдавать чистый продукт $\Delta\tau_1$, всегда меньше продолжительности полного насыщения слоя $\Delta\tau_1^H$ (см. табл. 1), т.е.

$$\left\{ \Delta\tau_1 = \frac{a_{\Pi} m}{y_{\Pi} Q_{\Sigma}} \right\} < \left\{ \Delta\tau_1^H = \frac{A_{\Pi} m}{y_{\Pi} Q_{\Sigma}} \right\}, \quad (4)$$

где a_{Π} — средняя степень насыщения слоя на момент проскока примеси на выходе из адсорбера.

Иными словами, для одной и той же массы сорбента m при заданном составе y_{Π} и расходе смеси Q_{Σ} существуют два различных значения поглощающей способности: теоретическая (статическая) A_{Π} и реальная (динамическая) a_{Π} . Упомянутое различие демонстрирует рис. 4. В соответствии с [2], в начальный период времени $\Delta\tau_1$ (см. рис. 1) в слое сорбента формируется фронт адсорбционной волны. Как показали исследования [3,4], характер изменения концентрации в пределах слоя длиной h_{Φ} достаточно стабилен. После образования адсорбционной волны она перемещается вдоль канала с постоянной скоростью, не меняя своих очертаний. В пределах участка активного массообмена h_{Φ} концентрация примесей в потоке падает от y_{Π} до 0 (рис. 4). Левее «работающего» слоя h_{Φ} (со стороны подачи исходной смеси) находится зона «использованного» поглотителя, полностью насыщенного до уровня A_{Π} . Правее расположены слои чистого сорбента, которые способны удерживать примесь.

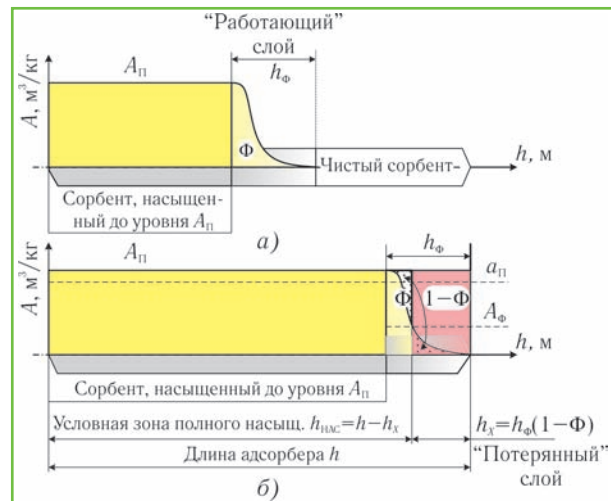


Рис. 4. Распределение поглощённой примеси по длине адсорбера в середине (а) и конце (б) рабочей фазы $\Delta\tau_1$: A_{Π} — полное насыщение ограниченной части слоя протяжённостью $h-h_{\Phi}$; A_{Φ} — среднее насыщение «работающего» слоя h_{Φ} ; a_{Π} — среднее значение поглощения всего слоя h

Среднеинтегральная степень насыщения сорбента на участке h_{Φ}

$$A_{\Phi} = \int_0^{h_{\Phi}} A dh. \quad (5)$$

При этом площадь прямоугольника $A_{\Phi} \times h_{\Phi}$ соответствует величине плоской фигуры Φ под кривой фронта насыщения. Относительный уровень насыщения «работающего» слоя на участке h_{Φ} , согласно [3,5],

$$\phi = \frac{\Phi}{A_{\Pi} h_{\Phi}} = \frac{A_{\Phi}}{A_{\Pi}}. \quad (6)$$

С учётом фактора ϕ усреднённое значение ёмкости сорбента, отнесённое ко всему слою h ,

$$a_{\Pi} = A_{\Pi} \left[1 - (1-\phi) \frac{h_{\Phi}}{h} \right] = A_{\Pi} \beta. \quad (7)$$

Величина ϕ для большинства адсорберов, по данным [5], находится в пределах $0,5 \pm 0,15$. В случае «симметричной» формы кривой $A=f(h)$ на участке h_{Φ} степень насыщения работающего слоя $\phi \rightarrow 0,5$. Тогда

$$\beta = 1 - \frac{0,5 h_{\Phi}}{h} < 1. \quad (8)$$

Величина $\beta = a_{\Pi}/A_{\Pi}$ в выражениях (7) и (8) — степень использования сорбента [5]. При сокращении длины аппарата h фактор β снижается. Это, с учётом [6], сопровождается ростом доли неиспользованного сорбента и, следовательно, удельных затрат на очистку продукта от примеси П. Очевидно, что качества адсорбера проявляются в аппаратах разной формы неодинаково. Действительно, одно и то же количество сорбента (m, V) можно использовать в каналах с раз-

ными соотношениями h/d (рис. 5). При этом расходы на энергетическое обеспечение реализуемых процессов окажутся одинаковыми, а получаемый результат будет зависеть от формы (протяжённости) канала.

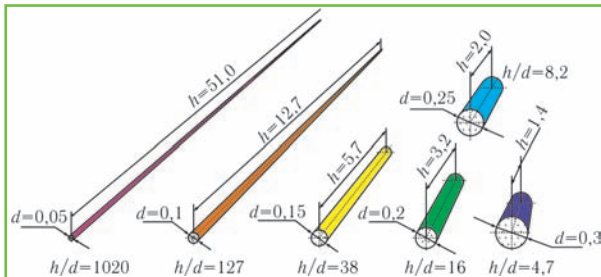


Рис. 5. Варианты геометрических размеров адсорберов (d и h — в м) одинакового объёма $V=0,1 \text{ м}^3$, которые использовались в расчётах

Показатель β важен для проектирования адсорбционных установок и оценки их экономической эффективности. Однако не следует преувеличивать его значение как параметра оптимизации, так как достижение максимума степени насыщения, когда $A_{\text{п}} \rightarrow a_{\text{п}}$ (или $\beta \rightarrow 1$), достаточно легко реализуется. Для этого, например, значительно увеличивается продолжительность рабочей фазы $\Delta\tau_1$ или существенно удлиняется канал. В последнем варианте с учётом $V=\text{idem}$ при $h \rightarrow \infty$ диаметр $d \rightarrow 0$. Однако такие установки не являются привлекательными для потребителя, так как позволяют работать с ничтожно малыми расходами продукта Q_2 .

3. АНАЛИЗ ОТДЕЛЬНЫХ ФАЗ РАБОЧЕГО ЦИКЛА

Выше показано, что, несмотря на определяющее значение параметра β , он характеризует только один (пусть и важный) показатель цикла $\Delta\tau_1$, а, значит, из-за этого не может в полной мере отражать весь комплекс процессов адсорбционной технологии. Несостоятельность β [5] как параметра оптимизации частично компенсируется введением нового критерия, учитывающего фактор времени,

$$\gamma_{\text{п}} = \beta A_{\text{п}} / \Delta\tau_{\Sigma}, \quad (9)$$

где $\Delta\tau_{\Sigma}$ — длительность одного цикла работы адсорбера; $A_{\text{п}}$ — статическая поглощающая способность сорбента; β — степень использования сорбента, учитывающая разность между динамической и статической ёмкостью поглощающего слоя.

Индекс П свидетельствует о зависимости $\gamma_{\text{п}}$ от одного из компонентов, а именно — примеси. В отличие от β , новый критерий не только характеризует количество поглощенной примеси, а, значит, и очищенного продукта, но и показывает, насколько динамично это происходит. По физической сущности, $\gamma_{\text{п}}$ — усреднённая мощность слоя. Учёт влияния размеров адсорбера на величину $\gamma_{\text{п}}$ позволяет найти наиболее удачную «форму упаковки» заданной массы сорбента m в нём. Для установления зависимости $\Delta\tau_{\Sigma} = f(h/d)$

разработаны расчётные модели, которые отражают влияние совокупности параметров на длительность отдельных частей периода (см. рис. 3).

При описании показателей продуктивной фазы цикла $\Delta\tau$, необходимо принимать во внимание режимы течения среды в криогенных адсорберах. Приведённый анализ позволил определить вероятный интервал значений критерия Рейнольдса, характерный для режимов обтекания гранул сорбента [7],

$$Re = \frac{\omega_1 \rho_1}{\mu_1} \sqrt{D_{\text{max}} D_{\text{min}}}, \quad (10)$$

где D_{max} и D_{min} — максимальный и минимальный размеры частиц полидисперсного слоя сорбента, м; ω_1 — условная, отнесённая к полному сечению аппарата, скорость, м/с; ρ_1 — средняя плотность смеси, кг/м³; μ_1 — динамическая вязкость потока вещества, очищаемого в адсорбере, Н·с/м². Входящие в выражение (10) величины ω_1 , ρ_1 и μ_1 определяются с учётом рабочих условий в адсорбере.

В табл. 2 даны пределы изменения критерия Re в случаях, отвечающих некоторым частным задачам сорбционного обогащения и очистки редких газов. При анализе течений в дисперсных системах с твёрдой фазой приняты, в соответствии с [7], граничные условия: $Re < 1$ — ламинарный режим; $Re \geq 1000$ — турбулентный. Как следует из табл. 2, криогенным адсорберам, используемым в технологиях получения редких газов, свойственны переходные режимы течения [8]. Формула, отражающая влияние вязкостных и инерционных сил на удельное гидравлическое сопротивление слоя, содержит два комплекса и имеет следующий вид:

$$\begin{aligned} \frac{\Delta P}{h} &= \Delta P_{(a)} + \Delta P_{(r)} = \\ &= 150 \frac{(1-\varepsilon)^2}{\varepsilon^3} \frac{\omega_1 \mu_1}{D^2} + 1,75 \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon^3} \frac{\omega_1^2 \rho_1}{D}, \end{aligned} \quad (11)$$

где $D = \sqrt{D_{\text{max}} D_{\text{min}}}$ — среднегеометрический размер гранул; ε — порозность сорбента (коэффициент свободного объёма); $\Delta P_{(a)}$ и $\Delta P_{(r)}$ — ламинарная и турбулентная составляющие гидравлического сопротивления.

Величина ε зависит от формы гранул, объёма просветов между ними и, в конечном счёте, характеризуется различием между насыпной ρ_c и кажущейся ρ_k плотностями сорбента. Первый показатель, как известно, равен отношению массы всех гранул сорбента к занимаемому ими объёму, включая свободное пространство вокруг зёрен (см. табл. 1):

$$\rho_c = m/V. \quad (12)$$

Второй — представляет отношение массы отдельной гранулы к её объёму в пределах контура самой частицы

$$\rho_k = m_{\text{гп}}/V_{\text{гп}}. \quad (13)$$

Таблица 2. К определению режимов течения в адсорберах установок получения редких газов

Рабочая среда	d , м	Q_{Σ} , $\text{нм}^3/\text{ч}$	ω_1 , м/с	ρ_1 , $\text{кг}/\text{м}^3$	$\mu_1 \cdot 10^7$, $\text{Нс}/\text{м}^2$	$D = \sqrt{D_{\max} D_{\min}}$, м (тип сорбента)	Re
1. Получение (Кг-Хе)-фракции из первичного концентрата ($T=100$ К, $P=0,12$ МПа)							
O_2 (99 %)	0,6	60	0,018	4,7	76	0,0044 (силикагель КСМГ)	49
		100	0,027				73
2. Очистка (Ne-He)-смеси от азота ($T=80$ К, $P=1,0$ МПа)							
(Ne-He) (90 %)	0,15	50	0,024	22,6	112	0,0035 (силикагель КСМ)	170
3. Получение гелия из (Ne-He)-смеси ($T=70$ К, $P=1,5$ МПа)							
He (80 %)	0,1	20	0,012	18,6	83	0,0021 (уголь СКТ-4)	56

С учётом (12) и (13) коэффициент свободного объёма

$$\epsilon = 1 - \rho_c / \rho_k \quad (14)$$

Анализ типовых задач криогенной сепарации показал, что турбулентная составляющая $\Delta P_{(т)}$ в несколько раз больше ламинарной $\Delta P_{(л)}$ доли сопротивления. Суммарное же значение ΔP_{Σ} не превышает единиц кПа/м. При выборе геометрических характеристик адсорбера h/d , помимо гидравлического сопротивления, следует учитывать ограничение на значение скорости потока. Зависимость времени рабочей фазы адсорбера от условной скорости, отнесённой ко всему сечению канала F , можно описать соотношением:

$$\Delta \tau_1 = \frac{v_{\Sigma}}{\omega_1 F} \frac{\rho_0}{\rho_1} = \frac{a_{\Pi} m}{\omega_1 F y_{\Pi}} \frac{\rho_0}{\rho_1}, \quad (15)$$

где v_{Σ} — объём смеси, переработанной за один цикл, нм^3 ; ρ_0/ρ_1 — отношение плотностей смеси при нормальных условиях P_0 и T_0 и при рабочих параметрах P_1 и T_1 .

В первом приближении, полагая, что смесь подчиняется закономерностям идеального газа, можно принять:

$$\frac{\rho_0}{\rho_1} = \frac{P_0 T_1}{T_0 P_1}, \quad (16)$$

где $P_0=0,1$ МПа и $T_0=273$ К — параметры, характеризующие нормальные условия газа.

После подстановки (16) в (15) устанавливается упрощённая зависимость времени рабочей фазы адсорбера от геометрических размеров канала (h, d) в виде:

$$\Delta \tau_1 = \frac{\beta A_{\Pi} \rho_c h}{\omega_1 y_{\Pi}} \frac{0,1 T_1}{273 P_1} = 4,67 \cdot 10^{-4} \frac{\beta A_{\Pi} \rho_c V T_1}{\omega_1 d^2 y_{\Pi} P_1}, \quad (17)$$

где β — степень использования сорбента в соответствии с (8); обозначения других величин даны выше в табл. 1.

На рис. 6 показаны расчётные зависимости, построенные на основе формулы (17). Графики соответствуют условиям, указанным в п. 2, табл. 2 и характерны для группы адсорберов с одним и тем же объёмом $V=100$ дм^3 , изображённых на рис. 5.

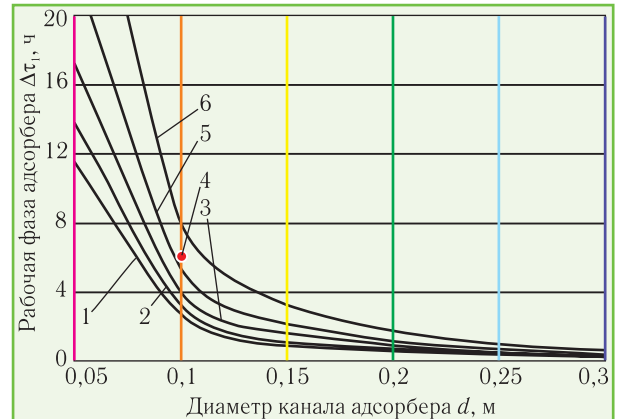


Рис. 6. Зависимость продолжительности рабочей фазы адсорбера $\Delta \tau_1$ от диаметра канала d при следующих значениях условной скорости ω_1 , м/с: 1 — 0,06; 2 — 0,05; 3 — 0,04; 4 — 0,036 (● — эксперимент при указанном ω_1 и $d=100$ мм); 5 — 0,03; 6 — 0,02

При расчётах кривых, представленных на рис. 6, использовались следующие данные: масса сорбента $m=45$ кг; адсорбционная способность $a_{\Pi}=0,20$ $\text{нм}^3/\text{кг}$; насыпная плотность сорбента (уголь СКТ-4) $\rho_c=450$ $\text{кг}/\text{м}^3$; доля примеси (азот — в неонгелиевой смеси) $y_{\Pi}=0,1$; давление $P_1=1,0$ МПа; рабочая температура $T_1=80$ К. Необходимо также учитывать, что цвета вертикальных линий соответствуют моделям аппаратов на рис. 5.

После анализа особенностей рабочего периода $\Delta \tau_1$ последовательно было изучено влияние формы канала на длительность других (непроизводительных) фаз цикла $\Delta \tau_2 - \Delta \tau_4$. Важное место среди этих фаз занимает процесс регенерации насыщенного адсорбента в течение $\Delta \tau_2$. Для этой цели применяется термическая десорбция в потоке нагретого газа. На рис. 7 представлена расчётная схема адсорбера для случая его регенерации потоком греющего газа в течение фазы $\Delta \tau_2$.

Изменения температур при продольном нагреве адсорбера можно выразить как

$$T = T_0 + (T_{T0} - T_0) Y(X, t); \quad (18)$$

$$T_{\Gamma} = T_0 + (T_{T\Gamma} - T_0) Z(X, t), \quad (19)$$

где T_0 и T — начальная и текущая температуры сорбента; T_{T0} и T_{Γ} — начальная и текущая температуры греющего потока, омывающего гранулы; $Y(X, t)$ и

$Z(X,t)$ — характеристические функции.

Зависимости (18) и (19) получены из решения уравнения

$$\frac{\partial^2 T}{\partial t \partial X} + \frac{\partial T}{\partial t} + \frac{\partial T}{\partial X} = 0 \quad (20)$$

с учётом граничных условий: $T=T_0$ при $t=0$ и $T=T_{T0}+(T_0-T_{T0})\exp(-t)$ при $X=0$.

Безразмерные комплексы, входящие в (20), имеют вид:

— безразмерная координата

$$X = \frac{(\alpha \Sigma)}{c_{\Gamma} \rho_{\Gamma} \omega_2} h; \quad (21)$$

— безразмерное время

$$t = \frac{(\alpha \Sigma)}{c \rho_c} \tau, \quad (22)$$

где c_{Γ} и ρ_{Γ} — теплоёмкость, Дж/кгК, и плотность, кг/м³, греющего потока; c и ρ_c — теплоёмкость, Дж/кгК, и насыпная плотность, кг/м³, сорбента; ω_2 — условная скорость греющего газа, отнесённая к полному сечению канала F , м/с; α — коэффициент теплоотдачи, Вт/м²К; Σ — поверхность теплообмена в единице объёма, м⁻¹; τ — текущее время, с.

Суммарная поверхность частиц, содержащихся в 1 м³ слоя, как следует из [3], зависит от порозности (коэффициента свободного объёма) ϵ , описываемой выражением (14). С учётом этого

$$\Sigma = \frac{6(1-\epsilon)}{D}. \quad (23)$$

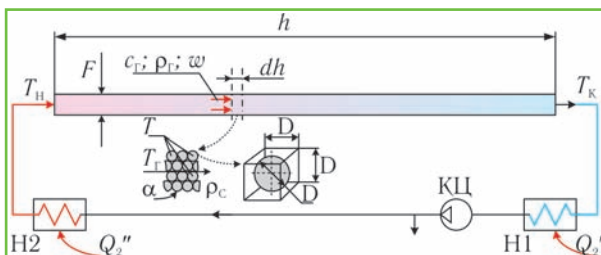


Рис. 7. Схема регенерации адсорбера путём продувки его греющим газом: КЦ — циркуляционный компрессор; Н1, Н2 — нагреватели потока за счёт подвода тепла Q_2' и Q_2''

Согласно данным [7], значения коэффициента свободного объёма зависят от размещения зёрен сорбента в объёме: при плотной регулярной укладке сферических зёрен $\epsilon=0,26$; при рыхлой неупорядоченной структуре $\epsilon=0,47$. Представленная на рис. 7 упаковка соответствует рыхлой кубической структуре, для которой $\epsilon=0,476$. При структуре зёрен сорбента, соответствующей рис. 7, $\Sigma_{\min}=f/v=\pi D^2/D^3=\pi/D$ м⁻¹.

На рис. 8 показано изменение характеристической функции Y , входящей в (18), в интервале от 0 до 1. Эти пределы соответствуют повышению темпера-

туры в сечении адсорбера от $T_1=80$ К до $T_2=400$ К. Анализ представленных графиков свидетельствует, что образование устойчивого фронта температур наблюдается при достижении значения $h=0,4\pm 0,05$ м, отсчитываемого от входного сечения. При этом протяжённость сформировавшегося фронта переменной температуры (80...400 К) практически не зависит от скорости потока и для рассматриваемых условий составляет примерно $\Delta h_{\phi}=0,5...0,7$ м. В связи с этим графики $Y(h,\tau)$ для $h>1,2$ м малоинформативны и поэтому на рис. 8 не представлены. В то же время скорость греющего газа ω_2 существенно влияет на быстроту перемещения теплового фронта в осевом направлении, что подтверждают сравнения рис. 8,а с рис. 8,б. Верхняя часть рис. 8,б характеризует динамику развития теплового фронта при $\omega_2=0,2$ м/с.

На рис. 9 представлены схемы, отражающие процесс вакуумирования полости адсорбера в случаях разного распределения примесей по его длине. Эту процедуру практикуют в период $\Delta\tau_3$ (см. рис. 1) для глубокой очистки сорбента после нагрева до $T_2=T_3$. Изучены два случая распределения остаточных примесей по длине адсорбера: а) накопление в удаленных от вакуум-насоса сечениях; б) равномерное распределение поглощённого вещества в адсорбере.

В первом случае (рис. 9, а) по длине аппарата устанавливается поток вещества с постоянным расходом, равным расходу на входе в насос ВН

$$Q=PS \approx P_H S_H, \quad (24)$$

где P_H — давление перед вакуум-насосом, Па; S_H — производительность вакуум-насоса при давлении P_H , м³/с; $S=f(L)$ — текущая скорость откачки.

Во втором случае расход потока вещества, по мере удаления от насоса ВН, будет монотонно уменьшаться. В пределе при $L \rightarrow h$ расход $Q=f(L) \rightarrow 0$.

Для расчёта времени понижения давления в объёме адсорбера воспользуемся соотношением из [7]:

$$\Delta\tau_3 = \frac{V_{\Sigma}}{\tilde{S}} \ln \left(\frac{P_2}{P_3} \right)^{\frac{1}{n}}, \quad (25)$$

где P_2 и P_3 — абсолютные давления до и после вакуумирования; V_{Σ} — эквивалентный объём (суммарное количество газа в адсорбере, приведённое к начальным параметрам всасывания насоса P_2 и T_2); \tilde{S} — среднеинтегральная скорость откачки адсорбера, м³/с; $n \approx 0,5(k+1)$ — показатель политропы процесса.

Задача вычисления времени $\Delta\tau_3$ сводится к расчёту среднеинтегральной скорости откачки \tilde{S} . Эта величина зависит от текущего значения параметра $S=f(L)$ как функции длины слоя. Из основных положений вакуумной техники [9], следует, что

$$\frac{1}{\tilde{S}} = \frac{1}{S_H} - \frac{\Delta P}{Q} = \frac{1}{S_H} - \frac{\Delta P}{P_H S_H}, \quad (26)$$

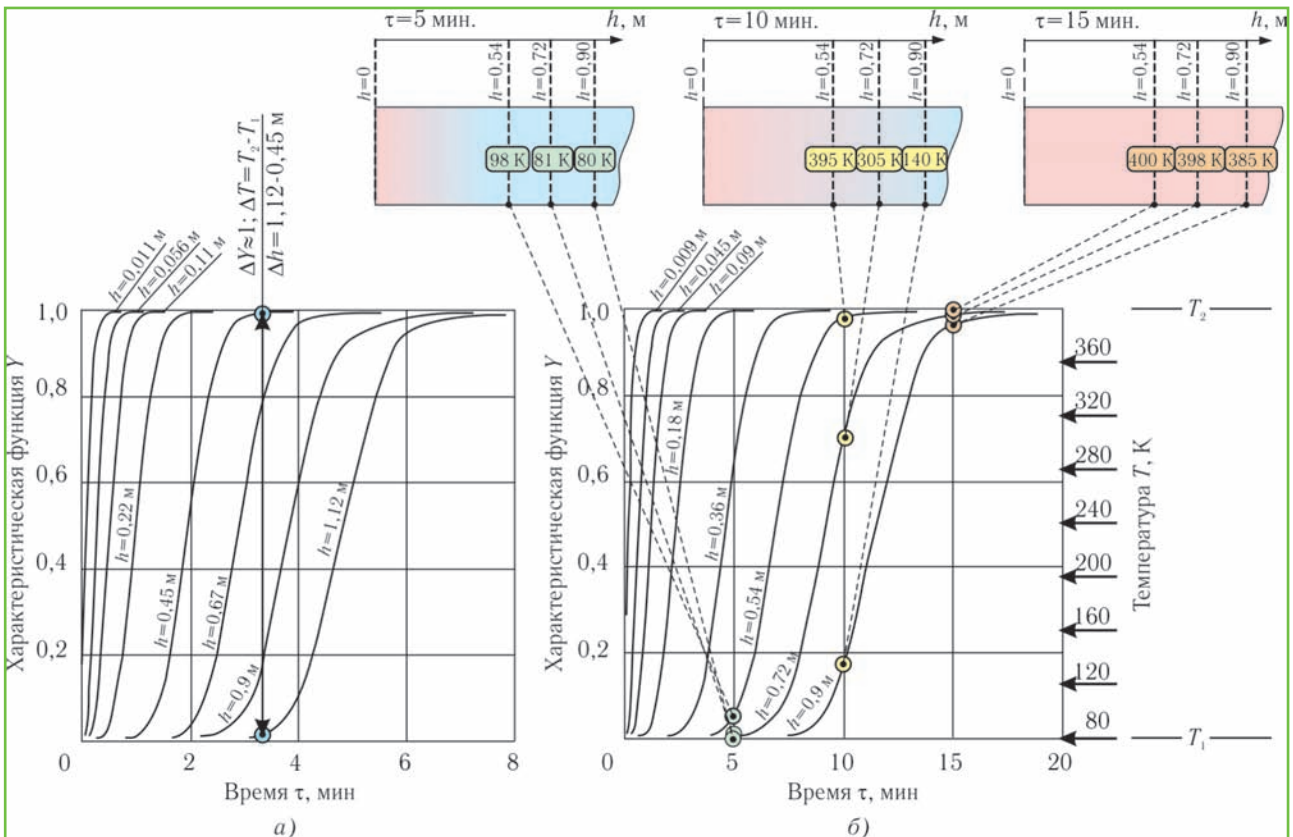


Рис. 8. Зависимость характеристической функции $Y(h, \tau)$ от реальных параметров при $T_1=80\text{ K}$, $T_2=400\text{ K}$ и условных скоростях греющего газа ω_2 , м/с: а — 0,6; б — 0,2

где P_H и S_H — параметры в сечении адсорбера, обращённом к насосу; ΔP — гидравлическое сопротивление дисперсного слоя протяжённостью L , определяемое в общем случае по соотношению (11).

$$\omega_3 = S/F. \quad (28)$$

Формулы (27) и (28) с достаточной точностью прогнозируют остаточное давление в сечениях адсорбера, удалённых от насоса на расстояние L . В качестве примера на рис. 11 дана зависимость удельного сопротивления слоя сорбента в каналах различного сечения для ряда значений скорости откачки вакуумных агрегатов.

В совокупности с (26) последние два соотношения позволяют рассчитать средние значения эффективной скорости откачки \tilde{S} , являющейся ключевым параметром при определении времени вакуумирования $\Delta\tau_3$, по уравнению (25). Из (27) выделим комплекс величин, не зависящих от L :

$$K = 150 \frac{(1-\varepsilon)^2 \mu_3}{\varepsilon^3 D^2 F}. \quad (29)$$

С учётом этого, а также (27) и (28), гидравлическое сопротивление слоя можно представить функцией текущего расстояния до насоса L :

$$\Delta P = KLS(L). \quad (30)$$

Уравнения, описывающие зависимости скорости откачки от длины слоя, достаточно громоздки. Например, в варианте, представленном на рис. 9,б, эффективная скорость откачки

$$\tilde{S} = \frac{2}{3A^2 h^2} \left[2(Ah + B)^{\frac{3}{2}} - (3Ah + 2B)\sqrt{B} \right], \quad (31)$$

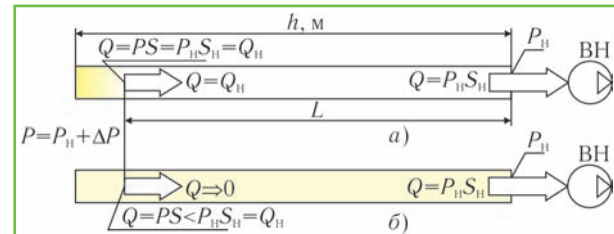


Рис. 9. Варианты распределения остаточных примесей в слое сорбента перед вакуумированием

В ранее рассмотренных в табл. 2 адсорберах при $T=400\text{ K}$ ламинарный режим ($Re < 1$) наступает при достаточно высоком пороге значений $(P_3 S) < 10...50\text{ Па}\cdot\text{м}^3/\text{с}$. Из-за малых величин определяющего диаметра D и высоких значений температуры при регенерации аппарата $T_2 = T_3$ в уравнении (11) преобладает вязкостная составляющая гидравлического сопротивления (рис. 10).

Таким образом, для предварительного расчёта удельного сопротивления слоя применимо соотношение:

$$\frac{\Delta P}{L} = 150 \frac{(1-\varepsilon)^2 \omega_3 \mu_3}{\varepsilon^3 D^2}. \quad (27)$$

При этом величина условной скорости газа в сечении канала может быть представлена в виде:

где $A=2K/h_{\text{H}}S_{\text{H}}$; $B=S_{\text{H}}^{-2}$.

Вывод уравнений для оценки текущих S и усреднённых значений \bar{S} для обоих вариантов распределения примеси (см. рис. 9) представлен в работе [10].

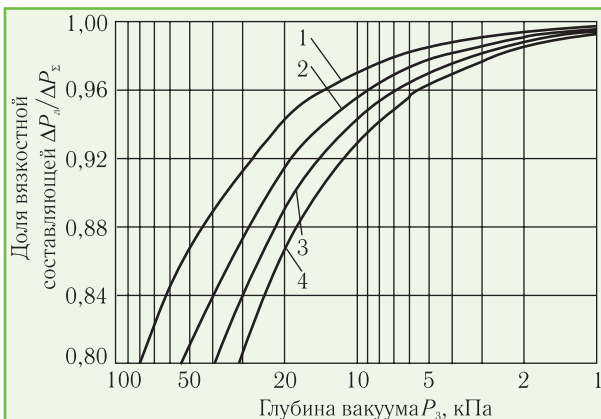


Рис. 10. Доля вязкостной составляющей $\Delta P_v/\Delta P_\Sigma$ гидравлического сопротивления в уравнении (11) в зависимости от глубины вакуума P_3 при $T_3=400$ К и средних скоростях откачки \bar{S} , $\text{дм}^3/\text{с}$: 1 — 2; 2 — 3; 3 — 4; 4 — 5

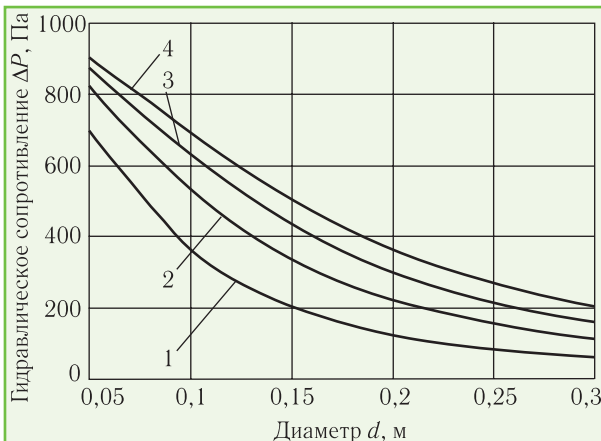


Рис. 11. Гидравлическое сопротивление одного метра слоя сорбента при давлении в вакуумной магистрали $P_{\text{H}}=500$ Па и $T_3=400$ К для насосов с производительностью S_{H} , $\text{м}^3/\text{с}$: 1 — 0,005; 2 — 0,01; 3 — 0,15; 4 — 0,02

На рис. 12 обобщены результаты расчётов, выполненных для адсорберов с $d=150$ мм, имеющих длину $h=2,5$ и 10 м, при условиях, соответствующих рис. 11: $S_{\text{H}}=0,01$ $\text{м}^3/\text{с}$; $P_{\text{H}}=500$ Па; $T_3=400$ К.

Созданные модели позволяют, таким образом, определять значение $\Delta\tau_3$. С учётом предыдущих исследований можно рассчитывать длительность всего цикла $\Delta\tau_3$ для адсорберов с каналами, которые характеризуются различными соотношениями h/d , что очень важно для решения задачи. Для проверки корректности расчётных моделей выполнены испытания макетных образцов адсорберов. На рис. 13 — стенд для определения скорости откачки канала, заполненного сорбентом. На этом же рисунке представлены также некоторые опытные данные. При исследованиях адсорбер заполнялся сухим азотом с параметрами $T_2=293$ К, $P_2=0,1$ МПа. Адсорбер имел $h=2,5$ м и

$d=100$ мм. В нём использовался сорбент со среднегеометрическим диаметром зёрен $D=3,5$ мм. Результаты исследований представлены в обычных координатах (рис. 13,б) и в полулогарифмических (рис. 13,в).

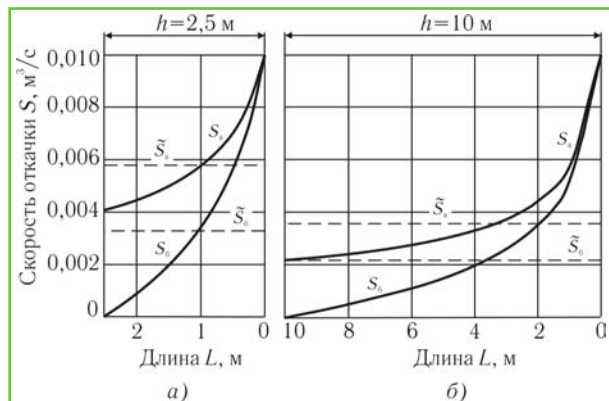


Рис. 12. Текущие и средние скорости откачки адсорберов насосом с $S_{\text{H}}=0,01$ $\text{м}^3/\text{с}$ при разных вариантах распределения примесей в слое (обозначения а) и б), а также направления шкалы L соответствуют рис. 9)

4. ОПТИМИЗАЦИЯ ХАРАКТЕРИСТИК ОДИНОЧНОГО АДСОРБЕРА

Комплекс созданных расчётных моделей позволяет оценить сопротивление насадочного слоя сорбента в рабочем цикле и при вакуумировании его как неподвижной дисперсной системы. С их помощью изучены изменения температурного поля при охлаждении слоя сорбента и в период его регенерации. Полученная информация даёт возможность перейти к результирующей оценке продолжительности отдельных фаз циклов адсорберов одного объёма и различной формы канала. На рис. 5 в качестве примера представлен типоразмерный ряд аппаратов с $V=0,1$ м^3 и диаметрами d от 50 до 300 мм. Результаты расчётов длительности отдельных фаз рабочих циклов адсорберов и значений критерия γ_{H} даны в табл. 3. Более наглядно эта информация представлена на рис. 14.

Зависимости $\Delta\tau=f(d)$ и $\gamma_{\text{H}}=\varphi(d)$ (табл. 3 и рис. 14) справедливы для следующих условий: масса сорбента $m=45$ кг; рабочее давление $P_1=1,0$ МПа; условная скорость в рабочий период $\omega_1=0,04$ м/с; статическая поглощающая способность $A_{\text{H}}=0,38$ $\text{нм}^3/\text{кг}$; насыпная плотность сорбента (уголь СКТ-4) $\rho_c=450$ $\text{кг}/\text{м}^3$; доля примеси (азот — в неонгелиевой смеси) $y_{\text{H}}=0,1$; рабочая температура $T_1=80$ К.

Графики на рис. 14 подтверждают правильность выбора в качестве целевой функции оптимизации критерия γ_{H} . Из рис. 14,б видно, что максимуму γ_{H} отвечает оптимальное значение d . При этом значении d достигается минимальная продолжительность рабочего периода адсорбера, что следует из рис. 14,а.

С точки зрения потребителя адсорберы с диаметрами $d'=120$ мм и $d''=220$ мм (точки b' и b'') будут характеризоваться одним и тем же значением γ_{H} . Таким образом, в разных по форме аппаратах с массой

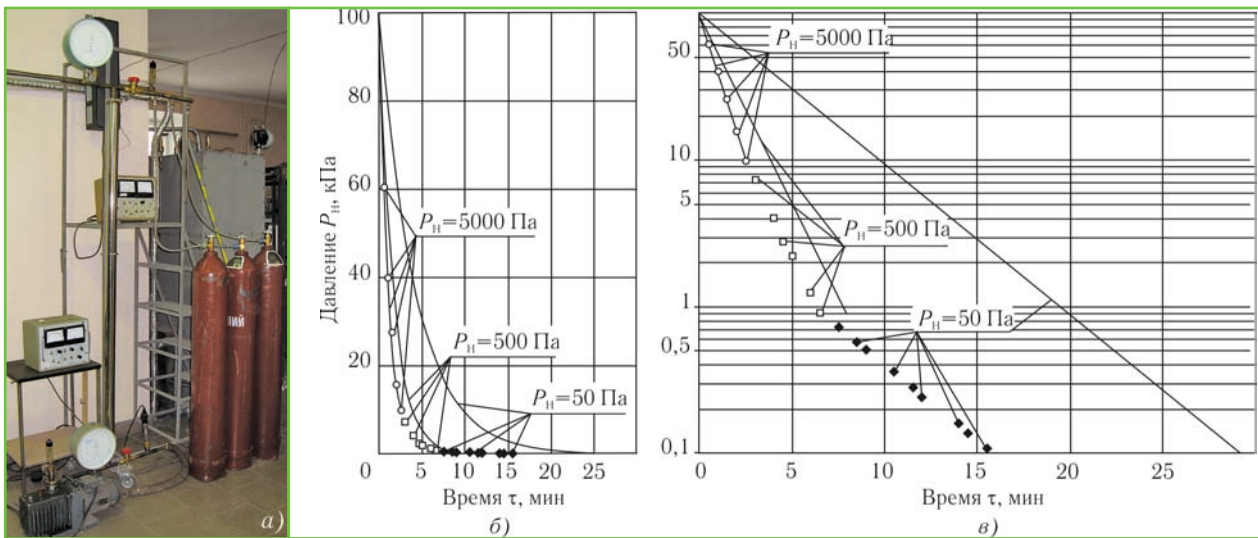


Рис. 13. Стенд для изучения процесса вакуумирования неподвижных дисперсных систем и результаты исследований изменения давления в удалённом от насоса сечении адсорбера при производительности агрегата $S_{II}=5 \text{ дм}^3/\text{с}$ и различных ступенчато изменяющихся давлениях перед насосом (сплошными линиями представлены расчётные данные для $P_{II}=50 \text{ Па}$)

Таблица 3. Влияние геометрических характеристик адсорбера на длительность отдельных фаз цикла и значения критерия γ_{II}

Обозначения	Отношение h/d Процесс	1020	127	38	16	8,2	4,7
		Продолжительность процесса, ч					
$\Delta\tau_1$	Работа	17,29	4,06	1,69	0,88	0,51	0,31
$\Delta\tau_2$	Регенерация греющим газом	27,20	6,80	3,03	1,70	1,09	0,76
$\Delta\tau_3$	Вакуумирование	5,48	1,52	0,80	0,55	0,45	0,39
$\Delta\tau_4$	Охлаждение	0,43	1,63	3,25	5,46	15,45	36,3
$\Delta\tau_z$	Продолжительность периода	50,40	14,01	8,77	8,59	17,5	37,76
Степень насыщения a_{II} , $\text{нм}^3/\text{кг}$		0,369	0,347	0,325	0,300	0,271	0,238
Критерий γ_{II} , $\text{нм}^3/\text{кг}\cdot\text{ч}$		0,0073	0,0248	0,0371	0,0349	0,0155	0,0063

Примечание: Цвет колонок и соотношение размеров соответствуют моделям с объёмом $V=0,1 \text{ м}^3$, изображённым на рис. 5.

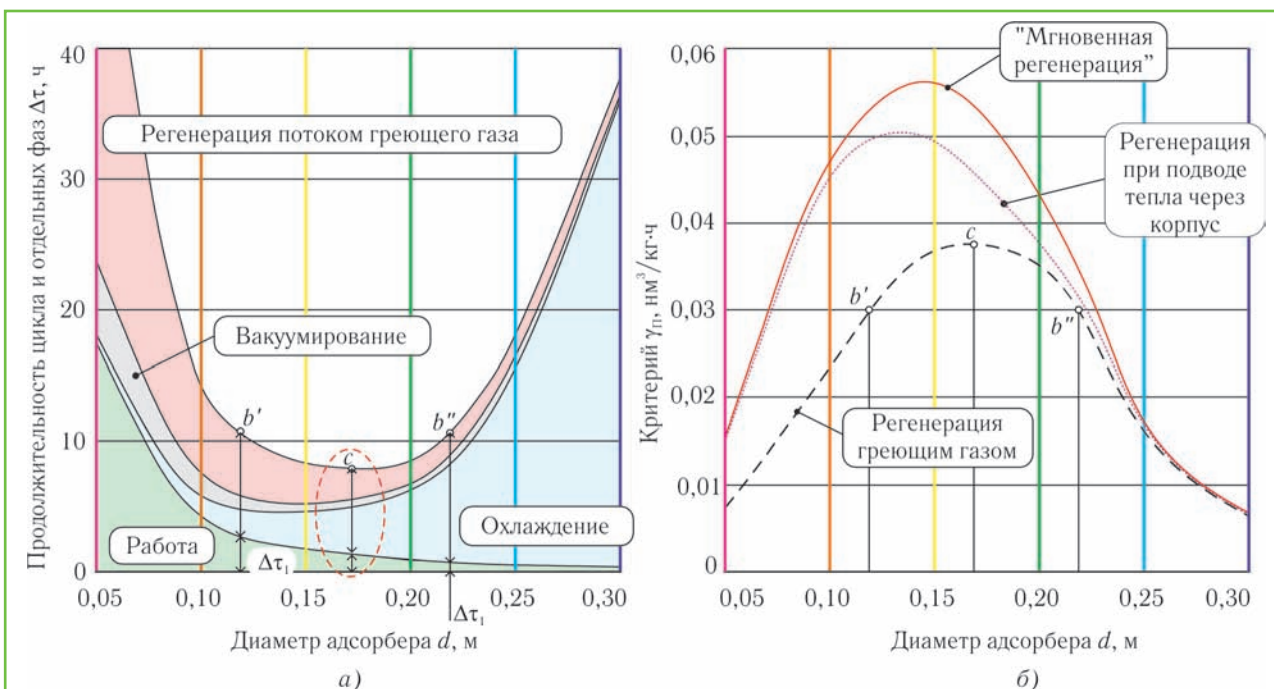


Рис. 14. Влияние диаметра адсорбера d при $V=0,1 \text{ м}^3=идет$ на его эксплуатационные характеристики: a — длительность отдельных фаз цикла работы адсорбера при регенерации сорбента греющим потоком газа; b — значение критерия γ_{II} при разных способах регенерации сорбента

слоя m каждый килограмм сорбента поглотит одно и то же количество примеси $y_{п}$ в единицу времени, например, в течение месяца (года). Причём, из-за различий в геометрии адсорберов им будет присуща разная длительность отдельных фаз $\Delta\tau_1, \dots, \Delta\tau_4$ рабочего периода. Но, в то же время, при соизмеримых затратах энергии и в случае b' , и в случае b'' будут получены одинаковые объёмы чистого продукта.

Анализ влияния размеров адсорбера на $\gamma_{п}$ позволяет находить предпочтительную форму упаковки в нём заданной массы сорбента m , при которой каждый его килограмм наиболее эффективно будет выполнять свои функции. Например, в случае адсорбционной очистки Ne-Ne-смеси [11] при фиксированном объёме аппарата $V=0,1 \text{ м}^3$ в исследованном диапазоне $h/d=5\dots 1000$ существует вполне определённое оптимальное отношение h/d , при котором критерий $\gamma_{п}$ принимает максимальное значение (точка c на рис. 14). На величину оптимума, помимо эксплуатационных и конструктивных факторов, оказывает влияние способ подвода тепла в процессе регенерации сорбента. При используемых геометрических параметрах в случае подвода тепла через стенку адсорбера оптимальные значения h/d находятся в интервале 50...80. При нагреве сорбента потоком циркулирующего

в контуре газа эти значения снижаются до 30...50.

Графики, изображённые на рис. 14, характеризуют работу одиночного адсорбера. Они позволяют оценить резервы повышения эффективности цикла сепарации за счёт сокращения продолжительности его наиболее критичных фаз. Полученная информация может использоваться при анализе систем непрерывной очистки, обеспечиваемой несколькими попеременно включаемыми аппаратами. В этом случае важно учитывать капитальные затраты на создание дополнительных блоков. Например, постоянная очистка в установке, образованной адсорберами с $d'=120 \text{ мм}$ (точка b'), достигается, как следует из (2) и (3), с помощью трёх аппаратов. Действительно,

$$N_{\min} = 1/t_1 = \Delta\tau_2/\Delta\tau_1 = 1 + \Delta\tau_{2,4}/\Delta\tau_1. \quad (32)$$

Из-за большой «непродуктивной» фазы цикла адсорберов с диаметрами 170 и 220 мм (точки c и b'') для бесперебойной работы потребуются 5-10 аппаратов! Это объясняется тем, что в области оптимальных диаметров канала d длительность непроизводительной фазы цикла $\Delta\tau_{2,4}$ существенно больше времени работы слоя $\Delta\tau_1$. Очевидно, что для уменьшения числа

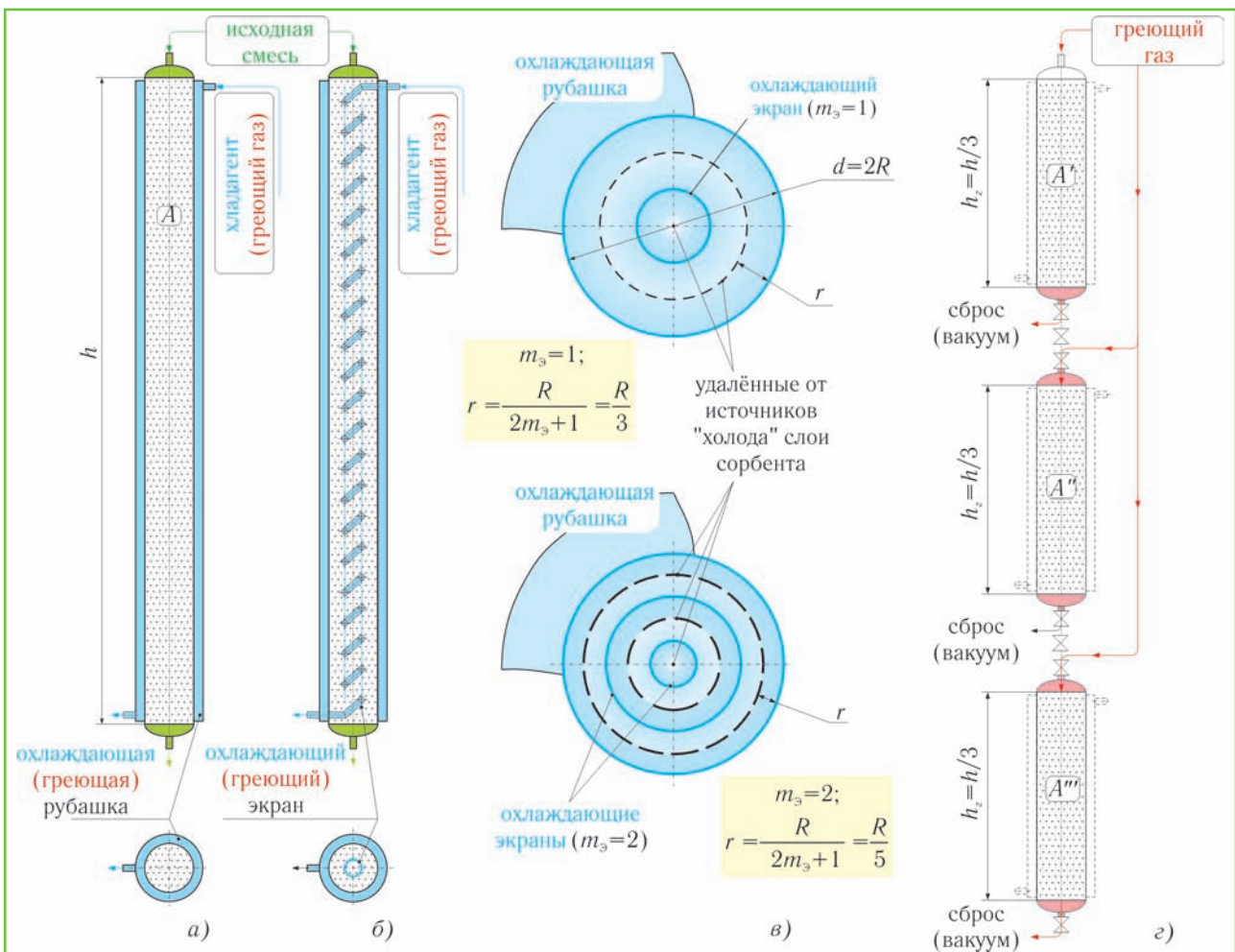


Рис. 15. Средства снижения продолжительности непроизводительных фаз цикла работы адсорбера: а — классическая конструкция адсорбера; б, в — аппараты с промежуточным охлаждаемым экраном; г — адсорбер, разбитый на секции $z=3$ ($A'-A'''$ — секции адсорбера A с промежуточными подачей греющей среды и подключением к вакуумной системе)

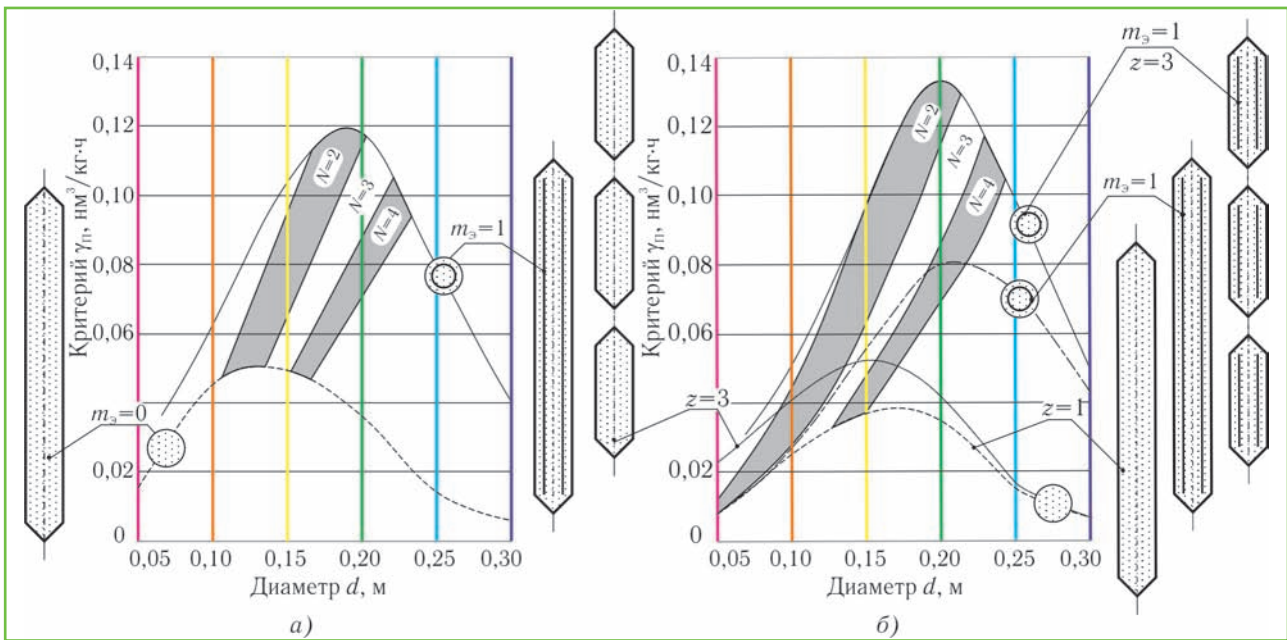


Рис. 16. Значения целевой функции γ_{π} адсорберов с различной геометрией канала и одинаковым объёмом сорбента $V=0,1 \text{ м}^3$ при следующих способах интенсификации непроизводительных процессов $\Delta\tau_2-\Delta\tau_4$: а — регенерацией при подводе тепла через корпус; б — регенерацией за счёт продувки греющего газа ($N=2-4$ — количество адсорберов в составе блока, при котором обеспечивается непрерывная очистка; z — число участков, из которых состоит каждый адсорбер в составе блока; m_3 — количество промежуточных экранов в слое сорбента)

адсорберов N в блоке очистки необходимо сократить длительность процессов регенерации и охлаждения ($\tau_2 \dots \tau_4$).

Один из путей уменьшения времени охлаждения τ_4 — сокращение радиальной протяжённости слоя сорбента. Это достигается путём размещения в аппарате с охлаждающей рубашкой вспомогательных экранов, как показано на рисунках 15,б и 15,в. Установка дополнительных экранов в количестве m_3 позволяет сократить радиальную протяжённость r охлаждаемых участков слоя в $(2m_3 + 1)$ раз. Легко показать, что время охлаждения слоя пропорционально квадрату координаты. Поэтому введение даже одного промежуточного экрана (в сочетании с рубашкой) делит сечение на три зоны, участки которых удалены от холодных поверхностей на расстояние не более $r=R/3$. При использовании адсорбера такой конструкции

$$\Delta\tau_{4\text{э}} \approx \Delta\tau_4 \left(\frac{r}{R} \right)^2 = \Delta\tau_4 / 9. \quad (33)$$

Таким образом, в модели на рис. 15,б время охлаждения адсорбера уменьшится примерно в 9 раз! Особенно чувствительны к такому усовершенствованию короткие адсорберы с большими d . Они требуют значительных промежутков времени на охлаждение и регенерацию при подводе тепла через корпус аппарата. Преимущества модернизированных адсорберов с экранами подтверждаются более высокими значениями критерия γ_{π} (графики для $m_3=1$) (рис. 16).

При использовании для регенерации потока греющего газа актуальным становится разбиение канала с сорбентом на z отдельных участков. Так как скорость

перемещения теплового фронта $w_{\phi} = \text{const}$, то время нагрева сорбента при его регенерации сократится примерно в z раз (см. рис. 17). Составные адсорберы, помимо уменьшения времени на продольный нагрев и вакуумирование (рис. 18), обладают рядом эксплуатационных и конструктивных преимуществ. Среди них — компактность, снижение тепловых потерь, возможность промежуточного отбора смеси на анализ.

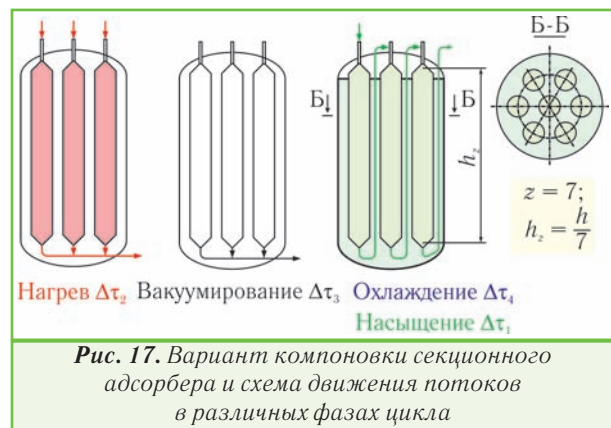


Рис. 17. Вариант компоновки секционного адсорбера и схема движения потоков в различных фазах цикла

Графики $\Delta\tau=f(d)$, $\gamma_{\pi}=\varphi(d)$, использовавшиеся ранее при оптимизации типовых адсорберов и модернизированных аппаратов (см. рисунки 14 и 16), позволяют установить число аппаратов N , необходимых для обеспечения непрерывной очистки. Как показано на рис. 16, использование средств интенсификации теплообмена при охлаждении и регенерации адсорберов приводит к увеличению оптимального диаметра канала с $d=130 \dots 170 \text{ мм}$ до $d \approx 200 \text{ мм}$. В этом случае не-



Рис. 18. Конструктивное исполнение аппаратов для очистки Ne-He-смеси: а, б — конструкции адсорберов, образованных группами патронов $z=7$ в составе одного адсорбера; в — блок непрерывной адсорбционной очистки, состоящий из нескольких аппаратов $N=3$ (без теплоизоляционного кожуха)

прерывная очистка потока гарантированно достигается при количестве аппаратов в блоке $N=2-3$. Устройство секционных адсорберов и их внешний вид иллюстрируется рисунками 17 и 18.

Результаты исследований использовались при создании промышленных установок, предназначенных для очистки неонгелиевой смеси от азота. Комплекс моделей и полученные с их помощью данные применимы при решении широкого спектра прикладных задач, некоторые из которых нашли отражение в табл. 2.

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На эффективность процесса очистки продукта в периодически действующем адсорбере, наряду с условиями работы, свойствами смеси и сорбента, существенное влияние оказывают геометрические характеристики аппарата и способ подвода тепла при регенерации сорбента. В качестве целевой функции оптимизации адсорберов с различными соотношениями протяжённости h и диаметра d может быть принят критерий $\gamma_{\text{п}}=a_{\text{п}}/\Delta\tau_{\text{с}}$, где $a_{\text{п}}$ — динамическая ёмкость сорбента по отношению к примеси П; $\Delta\tau_{\text{с}}$ — длительность одного цикла работы адсорбера. Величина $\Delta\tau_{\text{с}}$ учитывает продолжительности отдельных фаз цикла, которые можно рассчитать с использованием комплекса расчётных моделей.

Корректность определения продолжительности $\Delta\tau_{\text{с}}$ и отдельных фаз подтверждена серией опытов, проведённых на стендах и в промышленных условиях. Для типовых одиночных аппаратов, используемых в системах очистки неонгелиевой смеси, максимальные значения критерия $\gamma_{\text{п}}$ составляют 0,03...0,05 $\text{нм}^3/\text{кг}\cdot\text{ч}$. При этом отношение длины канала к диаметру находится в диапазоне $h/d=30...50$ в случае регенерации греющим газом и — $h/d=50...80$ при подводе тепла через стенки секций.

Повышение эффективности одиночных адсорберов и многокорпусных систем очистки достигнуто за счёт сокращения продолжительности непродуктивных фаз рабочих периодов ($\Delta\tau_{\text{с}}-\Delta\tau_{\text{п}}$). Важный резерв уменьшения $\Delta\tau_{\text{с}}$ — размещение промежуточных тепловых экранов и использование составных адсорберов. При переходе к многокорпусным аппаратам, оборудованным средствами интенсификации процессов, показатель эффективности возрастает до $\gamma_{\text{п}}=0,10...0,12 \text{ нм}^3/\text{кг}\cdot\text{ч}$.

Разработанная методика оптимизации адсорберов позволяет упростить начальный этап проектных работ и более точно прогнозировать характеристики создаваемого оборудования, в котором реализованы условия непрерывной очистки редких газов с наименьшими затратами и при минимальном числе аппаратов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Алексеев В.П., Вайнштейн Г.Е., Герасимов П.В. Расчёт и моделирование аппаратов криогенных установок. — Л.: Энергоатомиздат, 1987. — 280 с.
2. Расчет температурных полей в неподвижном слое сыпучего материала/ А.Ф. Шило, Л.Е. Литвинов, В.А. Астахов, В.Д. Лукин// Деп. в ВИНТИ АН СССР 03.07.75. — № 2132-75. — 16 с.
3. Серпионова Е.И. Промышленная адсорбция газов и паров: Учебное пособие для студентов химико-технологических специальностей вузов. — М.: Высшая школа, 1969. — 416 с.
4. Общий курс процессов и аппаратов химической технологии/ Под ред. В.Г. Айнштейна. — М.: Высшая школа. — Т.2. — 2003. — 872 с.
5. Головкин Г.А. Криогенное производство инертных газов. — Л.: Машиностроение, 1983. — 416 с.
6. Авторское свидетельство СССР № 1430076. Аппарат для тонкой очистки газов. МПК В01 D52/04.
7. Общий курс процессов и аппаратов химической технологии/ Под ред. В.Г. Айнштейна. — М.: Высшая школа. — Т.1. — 2003. — 912 с.
8. Аэров М.Э., Тодес О.М. Гидравлические и тепловые основы работы аппаратов со стационарным и кипящим зернистым слоем. — Л.: Химия, 1968. — 512 с.
9. Розанов Л.Н. Вакуумная техника. — М.: Высшая школа, 1990. — 320 с.
10. Симоненко Ю.М. Научно-технологические основы повышения эффективности криогенной сепарации редких газов. Автореф. дис. ... докт. техн. наук. — Одесса: ОГАХ, 2010. — 40 с.
11. Бондаренко В.Л., Симоненко Ю.М. Криогенные технологии извлечения редких газов. — Одесса: ПО «Изд. центр», 2009. — 232 с.