

В. Г. ФАСТОВСКИЙ

661.9
Ф 44

1) Мурман Всесоюзный индустриальный институт
~ 47

КРИПТОН И КСЕНОН



ГОСЭНЕРГОИЗДАТ
1941

О П Е Ч А Т К И

Страница	Строка	Напечатано .	Должно быть	По чьей вине
14	Формула (9)	$T \sqrt{T_{\kappa} - T}$	$T \sqrt{T_{\kappa} - T}$	авт.
42	Формула (31)	$d \frac{(F'_1 - F_1^{\circ})}{RT}$	$\frac{d (F'_1 - F_1^{\circ})}{dT}$	авт.
63	(Сноска)	. . . принципиальные настоящего схемы	. . . принципиальные положения схемы	тип.
69	4 снизу	$0,4 \cdot 10^{-4} \%$	$0,4 \cdot 10^{-4} \%$	корр.

Фастовский — Криптон и ксенон.

Д Е П

ТРУДЫ ВСЕСОЮЗНОГО ЭЛЕКТРОТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА

Выпуск № 47

~~681.9~~
~~Ф 44~~

В. Г. ФАСТОВСКИЙ

~~ас. оф.~~
~~19380~~

КРИПТОН И КСЕНОН

1354-5
1/303056

РЕСПУБЛИКАНСКАЯ
НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ
БИБЛИОТЕКА



ГОСУДАРСТВЕННОЕ ЭНЕРГЕТИЧЕСКОЕ ИЗДАТЕЛЬСТВО

МОСКВА

1941

ЛЕНИНГРАД

Редактор *П. Ф. Вебер.*

Издание первое

Тираж 1000 экз.

Подписано к печати 23/1 1941 г.

Л113222.

Объем 7 $\frac{1}{4}$ п. л., авт. 8.

В печ. листе 49372 знака.

Зак. типогр. 3626.

Цена без переплета 4 р. 50 к.

Из-я тип. ОГИЗа РСФСР треста «Полиграфкнига», Москва, Денисовский, 30.

ПРЕДИСЛОВИЕ

Результаты научно-исследовательских и технических работ ВЭИ по получению криптона и ксенона в период 1937—1939 гг. и сведения из иностранной литературы позволяют с достаточной уверенностью утверждать, что промышленное получение этих газов вполне возможно.

В СССР предполагается широкое развертывание работ по промышленному получению криптона и ксенона.

Мы находимся лишь на начальном этапе промышленного получения этих газов. Успешное решение проблемы подземной газификации топлива, положительные результаты по интенсификации доменного процесса приведут к широкому развертыванию строительства мощных кислородных установок и дополнительных аппаратов для извлечения криптона.

В свете вышеизложенного представляется своевременным и целесообразным систематизировать физические, физико-химические и технические данные, касающиеся криптона и ксенона.

Значительный интерес, проявляемый научными и техническими работниками ряда областей промышленности к получению Kr, и отсутствие какой бы то ни было обзорной литературы по данному вопросу позволяют надеяться, что эта работа, не претендующая на исчерпывающее изложение вопроса, поможет делу промышленного получения криптона.

Значительная часть материала книги посвящена изложению экспериментальных работ, выполненных автором в лаборатории редких газов ВЭИ (1937—1939 гг.).

В. Г. Фастовский

25 мая 1940 г.
ВЭИ.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Глава I

I. Открытие криптона и ксенона	5
II. Содержание криптона и ксенона в воздухе	7
III. Основные физические свойства криптона и ксенона	7
1. Структура атомов Kг и Хе	7
2. Изотопы Kг и Хе	8
3. Энергетические состояния и критические потенциалы атомов Kг и Хе	8
4. Оптические спектры Kг и Хе	9
5. Магнитные свойства Kг и Хе	9
IV. Основные физико-химические свойства Kг и Хе	10
1. Плотность Kг и Хе	10
2. Критические параметры Kг и Хе	11
3. Упругости паров Kг и Хе	11
4. Тройная точка Kг и Хе	13
5. Теплота испарения и плавления Kг и Хе	14
6. Теплоемкости Kг и Хе	14
7. Вычисление энтропии Kг и Хе	14
8. Постоянные давления пара Kг и Хе. Химические постоянные	16
9. Критическая оценка данных исследований упругости паров Kг и Хе	17
10. Растворимость Kг и Хе	19
V. Применение Kг и Хе	20

Глава II

I. Общие замечания	27
II. Этапы развития криптоновой техники	30
III. Принципиальная схема получения Kг и Хе в качестве побочного продукта процесса	31
IV. Термодинамическое исследование равновесия жидкость — пар бинарной системы $O_2 - Kг$	34
V. Опыты ВЭИ по получению концентрата в качестве побочного продукта процесса	46
1. Первая лабораторная установка ВЭИ	46
2. Полузаводская криптоновая установка ВЭИ	49
VI. Роль ацетилен в криптоновой технике и методы его удаления	55
VII. Схема промышленной установки для получения Kг и Хе в качестве побочного продукта процесса	62
1. Описание технологической схемы	62
2. Некоторые расчетные данные	64
VIII. Получение Kг и Хе в качестве основного продукта процесса	73
1. Предварительные замечания	73
2. Схема получения Kг в качестве основного продукта процесса	74
3. Некоторые расчетные данные	78

Глава III

I. Адсорбционный метод получения Kг и Хе	86
1. Предварительные замечания	86
2. Изотермы адсорбции Kг, Хе, Ar, O_2	87
3. Основные факторы адсорбционного метода переработки концентрата	92
4. Фракционная десорбция $O_2 - Kг$ смеси	98
II. Получение чистой Kг — Хе смеси	104
1. Предварительные замечания	104
2. Химический метод получения чистой Kг — Хе смеси	104
3. Ректификационный метод получения чистой Kг — Хе смеси	111
4. Разделение Kг — Хе смеси	112

ГЛАВА I

I. ОТКРЫТИЕ КРИПТОНА И КСЕНОНА

Открытые Ramsay газы аргон и гелий заняли в периодической системе элементов место между галлондами и щелочными металлами. Ramsay указал, что в природе должны существовать и другие редкие газы (с атомным весом 20).

В надежде найти предполагаемые газы Ramsay совместно с Koly безуспешно пытался разложить аргон и гелий.

В 1898 г. Ramsay и Travers [1] получили от Hampson'a 750 см³ жидкого воздуха, который они подвергли испарению, причем в последних 10 см³ газа после очистки их медью и окисью меди были обнаружены новые спектральные линии: характерная желтая линия D₄ (5871 Å) и зелено-желтая (5570 Å) — линия Kr.

В том же 1898 г. Ramsay и Travers [2] нашли в летучей фракции жидкого воздуха линию неона, а в тяжелой фракции жидкого воздуха линию Xe.

Эти открытия вызвали естественные поиски новых газов с атомным весом меньшим, чем у гелия, и большим, чем у Xe. Livening и Dewar [3] подвергли фракционному разделению большие количества жидкого воздуха и изучали спектры тяжелых и легких фракций.

Coates и Watson [4] подвергали обработке углем 73 000 л воздух. Moore [5] обрабатывал остатки от 100 т жидкого воздуха, а полученные им 220 см³ Xe подвергал испарению — в остаточном 1/2 см³ газа он нашел чистую линию Xe. Aston [6] обрабатывал остатки от 439 т жидкого воздуха и получил 500 см³ Xe остаточный газ в количестве 0,02 см³ газа (1), Aston подверг спектро-графическому анализу; он нашел при этом два новых изотопа Xe.

II. СОДЕРЖАНИЕ Kr и Xe В ВОЗДУХЕ

Точное определение содержания редких газов в воздухе усложняется их химической инертностью.

Особенно сложным оказалось определение содержания Kr и Xe в воздухе. Исследования с целью уточнения этих величин продолжают до сих пор.

В 1903 г. Ramsay [7] опубликовал данные о содержании Kr и Xe в воздухе: Kr— $5 \cdot 10^{-6}$ объемного процента, а Xe— $6 \cdot 10^{-7}$

объемного процента. Эти данные были получены Ramsay следующим образом: через гампсоновскую установку было пропущено 191,1 кг воздуха, при этом сжижилось 11,3 кг, т. е. 6% от пропущенного количества. Сжиженный воздух Ramsay подверг медленному испарению до 200 см³ жидкости, а этот жидкостный остаток был дополнительно испарен, очищен от O₂ и N₂ и подвергнут фракционированию для выделения Ar.

В результате этих опытов было выделено 7,5 см³ Kr и 0,87 Хе. Ramsay предположил, что ему удалось без существенных потерь выделить весь Kr и Хе из воздуха (191,1 кг), пропущенного через гампсоновскую спираль. Основываясь на этом предположении, Ramsay вычислил приведенные выше данные о содержании Kr и Хе в воздухе.

Это предположение оказалось ошибочным, что и было подтверждено другими исследователями, применившими идентичную методику выделения Kr и Хе из воздуха. Надо отметить, что первые данные Ramsay и Travers (1899 г.) более соответствуют истине — 0,0001% Kr и 0,00005% Хе.

Точный спектроскопический метод определения Kr и Хе был разработан Mougeu и Lerare [8]. Этот метод основывается на сопоставлении интенсивности спектральных линий исследуемой смеси и смеси известного состава.

Mougeu и Lerare приводят следующие данные содержания Kr и Хе в воздухе:

Kr — 0,0001%,
Хе — 0,000009%.

Обстоятельную работу по определению содержания Kr и Хе в воздухе выполнил Damkohler [9], который пользовался в качестве исходного газа как воздухом, так и кислородом. Опыты осуществлялись двумя методами. По первому — воздух подвергался фракционной дистилляции и многократно обрабатывался углем, а затем химической очистке с помощью CuO, Cu KOH, Са; по второму — кислород реагировал с водородом в специальной печи, а остаточный газ обрабатывался активированным углем.

Таблица 1

Наименование газа	В воздухе		В атмосферном азоте	В сыром аргоне
	Объемный %	Весовой %	Объемный %	Объемный %
Аргон	0,9325	1,2862	1,183	99,74
Неон	0,00161	0,0012	0,0028	0,19
Гелий	0,00046	0,00007	0,00068	0,054
Криптон	0,000108	0,0003	0,00013	0,011
Ксенон	0,000008	0,00004	0,000012	0,001
	0,9349	1,2878	1,1860	99,996

Среднее значение из шести опытов Damkohler следующее: на 10^6 объемных частей воздуха получено $1,08 \pm 0,10$ объемных частей Kr и $0,08 \pm 0,03$ объемных частей Xe.

Приведенные значения Damkohler почти совпадают с данными Монтеи и Лераре.

В табл. 1 приведены результаты многочисленных опытов по определению содержания всех редких газов в воздухе, атмосферном азоте и сыром аргоне.

III. ОСНОВНЫЕ ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА Kr И Xe

• 1. Структура атомов Kr и Xe.

В табл. 2 представлено согласно классификации Бора распределение планетарных электронов по слоям и группам в нормальных атомах Kr и Xe.

Таблица 2

Распределение электронов по слоям и группам в нормальных атомах Kr и Xe

Элемент	Общее число планетарных электронов	Число электронов в слоях и группах																
		K			L			M			N				O			
		S	S	P	S	P	D	S	P	D	F	S	P	D	F	g		
Kr	36	2	2	6	2	6	10	2	6	—	—	—	—	—	—	—		
Xe	54	2	2	6	2	6	10	2	6	10	—	2	6	—	—	—		

Из табл. 2 видно, что в нормальном состоянии все группы в атомах Kr и Xe (как и других редких газов) полностью заполнены. Заполненностью групп и объясняется химическая инертность этих газов.

Атомы редких газов в нормальном состоянии не обладают магнитным моментом, ибо результирующий магнитный момент у них равен нулю. Kr и Xe химически неактивны и не вступают в реакции с другими веществами; в нейтральном и невозбужденном состоянии атомы этих газов не имеют валентных электронов (валентность равна нулю) и не обладают энергией во внешнем магнитном поле. Но дело коренным образом меняется, если речь идет о возбужденных или ионизированных атомах редких газов, в том числе Kr и Xe. Такие атомы или ионы обладают большим запасом энергии.

Несмотря на принципиальную возможность получения в электрическом разряде в смеси редких газов с другими газами и парами их химических соединений, до сих пор в литературе нет указаний на опыты, достаточно убедительно подтверждающие наличие такого рода соединений. Интересные опыты в этом направлении выполнены проф. Никитиным в радиоактивном институте Академии наук СССР.

2. Изотопы Kr и Xe

В табл. 3 приведены только твердо установленные изотопы Kr и Xe, хотя в литературе имеются указания на возможность существования еще целого ряда других изотопов¹.

Таблица 3²

Символ	Относительное содержание	Символ	Относительное содержание
⁸⁶ Kr ⁸³	0,2075	⁵⁴ Xe ¹²⁹	1,000
⁸⁶ Kr ⁸³	0,2075	⁵⁴ Xe ¹⁷⁰	0,1545
⁸⁶ Kr ⁸⁰	1,0000	⁵⁴ Xe ¹⁸¹	0,768
⁵⁴ Xe ¹²⁴	0,2940	⁵⁴ Xe ¹³²	0,978
⁵⁴ Xe ¹²⁸	0,00296	⁵⁴ Xe ¹⁸⁴	0,38
⁵⁴ Xe ¹²⁸	0,085	⁵⁴ Xe ¹³⁶	0,824

3. Энергетические состояния и критические потенциалы атомов Kr и Xe

Электроны в атомах редких газов, так же как и в атомах всех других элементов, не распределены равномерно вокруг ядра, а образуют целый ряд слоев и групп. Эти группы и слои отличаются друг от друга энергией связи электронов с ядром.

Криптон. Внешние или оптические электроны в атоме Kr находятся в слое N. Поэтому нумерация квантовых состояний начинается с главного квантового числа $n=4$. Если не обращать внимание на эту разницу, то картина термов аналогична таковой для Ar. Нормальным состоянием атома Kr является $4'S_0$, а метастабильными являются состояния $^3 5^3P_2$ и 5^3P_0 . Критические потенциалы Kr приведены в табл. 4.

Таблица 4

Критические потенциалы атома Kr³

Терм	Потенциал возбуждения в e	Терм	Потенциал возбуждения в e
4^1S_0	0	$1,3 S, P, D$. .	11,2—11,6
5^3P_2	9,9		12,0—12,2
5^3P_1	10,0	1-я ионизация	13,94
5^3P_0	10,5		
5^1P_1	10,6		

¹ По изотопам см.: 1. International Table of Stable Isotopes for 1936; Review of Scientific Instruments, т. VII, 834 (1936). 2. L. S. Ornstein, J. A. Ornstein, J. A. Ureesswick, Z. f. Phys. т. 75, 109 (1932). 3. H. Kallmann und W. Lasarew, Z. S. Phys., т. 80, 237 (1932). 4. J. Tafe and P. T. Smith, Phys. Review, т. 43, 672 (1933). 5. A. O. Nier, Phys. Rev., т. 53 (109) (1938).

² Число, стоящее справа вверху от значка элемента в табл. 3, равно атомному весу изотопа, а слева — внизу — порядковому номеру элемента в системе Менделеева (или числу планетарных электронов в атоме).

³ Для классификации энергетических состояний атома мы пользуемся так называемой рациональной системой обозначения этих состояний: буква показывает значение побочного квантового числа l (S для $l=0$; P для $l=1$; D для $l=2$ и т. д.); цифра, стоящая справа внизу, равна внутреннему кван-

Ксенон. Оптические электроны расположены в слое O и нумерация его квантовых состояний начинается с главного квантового числа $n=5$. Нормальным состоянием является состояние 5^1S_0 . Метастабильные состояния суть 6^3P_2 и 6^3P_0 . Критические потенциалы приведены в табл. 5.

Таблица 5
Критические потенциалы атома Хе

Терм	Потенциал возбуждения в эВ	Терм	Потенциал возбуждения в эВ
5^1S_0	0	$1,3 S, P, D$. .	9,5 — 9,95
6^3P_2	8,3	$1,3 P, D, F$. .	10,95—11,05
6^3P_0	9,4	1-я ионизация	9,8—10,1
6^3P_1	8,45	$2P^3/2$	12,08
6^1P_1	9,55	$2P^1/2$	13,88
		2-я ионизация	33,2

4. Оптические спектры Кг и Хе

Кг и Хе испускают большое количество спектральных линий, так, для Кг в области длин волн от $\lambda=3184,53 \text{ \AA}$ до $\lambda=9856,19 \text{ \AA}$ обнаружено 460 линий, для Хе в области длин волн от $\lambda=3500 \text{ \AA}$ до $\lambda=10100 \text{ \AA}$ обнаружено около 320 линий. Резонансные линии Кг и Хе лежат в дальней ультрафиолетовой области и имеют длины волн:

Кг—1165 и 1236 $\text{\AA}$; Хе—1469,61 и 1295,56 $\text{\AA}$.

Исследования показали, что под действием внешнего магнитного поля все спектральные линии дают так называемый нормальный лорентцовский триплет. Действие электрического поля вызывает резкое увеличение числа линий.

5. Магнитные свойства Кг и Хе

Редкие газы — диамагнитны. Это свойство редких газов находится в согласии с теоретическими рассуждениями. Действительно, по теории Langevin'a парамагнетизм означает наличие магнитного момента атома как целого. У диамагнитных веществ магнитные моменты, образованные отдельными электронами взаимно компенсируются, так что атом как целое немагнитен. Более вероятные величины магнитной восприимчивости атомов Кг и Хе для 1 см^3 при 0°C и 760 мм рт. ст. следующие:

$$H = -13,1 \cdot 10^{-10} \text{ и } H = -16,2 \cdot 10^{-10}.$$

Диэлектрические проницаемости Кг и Хе, вычисленные по формуле Максвелла, равны для Кг—1,000837 и Хе—1,00136.

товому числу l , слева сверху—мультиплетность уровня (1—одиночный или синглетный уровень, 3—триплетный уровень и т. д.). Цифра, стоящая перед буквой, равна главному квантовому числу данного энергетического состояния.

Отметим также, что атомы Кг и Хе прекрасно поглощают рентгеновские лучи, причем значительная часть энергии поглощенных рентгеновских лучей переходит в энергию флюоресценции (0,5 для Кг и 0,7 для Хе).

IV. ОСНОВНЫЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА Кг И Хе

1. Плотность Кг и Хе

Этому разделу посвящено большое количество исследований, что обусловлено значимостью этих данных. Известно, что Кг и Хе принадлежат к числу исключительно тяжелых компонентов, что в значительной степени обуславливает их большое значение для светотехнических целей (см. ниже).

Плотность Кг равна 3,743 г/л, а Хе — соответственно 5,851 г/л, т. е. Кг в 2,86, а Хе в 4,49 раза тяжелее воздуха ($M_{Kг} = 83,66$; $M_{Хе} = 131,3$). См. работы Watson [10], Taylor [11], Baxter и Starweather [12], Leduc [13], Schultz [14], Moles [15], Moore [16], VanJaar [17], Mathias и Grommelin [18].

В табл. 6 приведены результаты основных определений плотности и молекулярного веса Кг.

Таблица 6
Плотность и молекулярный вес Кг

Исследователь	в г/л	Атомный вес	Год исследования
Moore	—	83,012	1908
Watson	3,708	82,92	1910
Aston	—	83,77	1930
Allen и Moore	—	83,71	1931
Heuse и Otto	3,743 ± 0,001	83,66	1933

Данные Heuse и Otto [19] следует признать наиболее достоверными.

Mathias, Grommelin и Meihuizen [20] определили плотность жидкого Кг и его паров (табл. 7).

Как известно, по правилу Cailletet-Mathias

$$\frac{\delta_1 + \delta_2}{2} = \alpha + \beta \cdot T = y. \quad (1)$$

Ниже приведены уравнения прямолинейного диаметра для Кг и Хе.

Кг

$$y = 1,3290 + 0,002382 T - 3,8104 \cdot 10^{-5} \cdot T^2 + 8,3 \cdot 10^{-8} \cdot T^3; \quad (2)$$

Хе

$$y = 1,205 - 0,003056 \cdot t^\circ \text{C}. \quad (3)$$

Пользуясь этими данными, можно вычислить значения критических плотностей δ_c и критических объемов V_c для Кг и Хе.

Таблица 7
Плотность жидкого Кг и его паров

T	δ_1	δ_2
208,20	1,1926	0,6467
205,99	1,3171	0,5404
201,90	1,4590	0,4217
199,63	1,5161	0,3774
193,59	1,6379	0,2903
188,39	1,7255	0,23501
180,82	1,8388	0,17576
170,92	1,9574	0,12014
163,69	2,0350	0,09004
153,33	2,1363	0,05774
144,03	2,2202	0,03739
134,12	2,3040	0,02196
125,96	2,3707	0,01333

Таблица 8
Плотность жидкого Хе и его паров

T	δ_1	δ_2
206,4	2,763	0,059
213,9	2,694	0,078
224,0	2,605	0,103
233,9	2,506	0,139
242,9	2,411	0,180
252,95	2,297	0,235
263,2	2,169	0,313
268,2	2,074	0,363
273,2	1,987	0,421
283,2	1,750	0,602
288,2	1,528	0,779

2. Критические параметры Кг и Хе

По данным Meihuizen, Grommelin и др. критические параметры Кг следующие: $T_k = 209,39^\circ \text{K}$; $p_k = 54,182 \text{ ат}$; по данным S. F. Pickering $p_k = 54,3 \text{ ат}$, $T_k = 210,65^\circ \text{K}$. Соответственно для Хе $T_k = 289,74^\circ \text{K}$, $p_k = 58,1 \text{ ат}$.

3. Упругости паров Кг и Хе

Эти данные имеют решающее значение для техники получения Кг и Хе. Следует упомянуть следующие основные работы в этой области: Ramsay и Travers [21], K. Peters и K. Well [22], Allen и Moore [23], Justi [24], Keesom [25], Mazur и Meihuizen [26], Clusius [27], Meihuizen и Grommelin.

Основные экспериментальные данные приведены в табл. 9.

Анализируя приведенные в табл. 9 данные, а также данные Allen и Moore, K. Peters и K. Well, можно убедиться, что по результатам измерения имеются две группы исследователей: данные K. Peters, K. Well и Justi и данные Лейденской лаборатории (Keesom Mazur, Meihuizen, Grommelin и Allen, Moore). Данные этих двух групп исследователей показывают расхождение на 10%; отсюда вытекает задача оценки этих данных с точки зрения их соответствия истине, что будет выполнено в последующем изложении.

Отметим, что Justi для вычисления упругости паров твердого Кг предлагает следующую терполяционную формулу:

$$\lg p_{\text{мм рт. ст.}} = A + \frac{B}{T} + \frac{C}{T^2} + \frac{D}{T^3}, \quad (4)$$

где

$$A = +5,94583; \quad B = +5,3557 \cdot 10; \quad C = -7,48443 \cdot 10^4; \\ D = +2,912189 \cdot 10^6.$$

Упругости паров Kr

Keesom и др.		E. Justi		Meihuizen и Grommeln	
T °К	p мм рт. ст.	T °К	p мм рт. ст.	T °К	P ата
78,66	2,35	78,33	1,39	115,97	0,7204
82,91	5,49	88,85	16,58	121,06	1,0933
86,00	10,06	95,90	45,80	127,38	1,7415
86,95	11,91	97,09	54,30	137,25	3,273
90,06	20,16	97,48	57,36	145,55	5,172
93,14	33,40	102,63	110,98	153,91	7,800
98,04	68,57	107,38	196,80	162,88	11,530
102,82	190,63	111,99	341,95	169,81	15,207
106,52	202,89	113,45	392,86	179,74	21,798
110,54	320,34	114,55	443,58	191,54	32,141
111,73	362,46	115,00	461,49	200,57	42,180
112,28	384,36	116,94	558,53	208,30	52,626
115,29	522,18	119,95	708,20	208,63	53,147
115,92	549,0	120,86	760,00	209,39	54,182
		121,16	775,44		

Упругости паров жидкого Kr отображаются по Justi следующим элементарным уравнением:

$$\lg p_{\text{мм рт. ст.}} = 6,8622 - \frac{481,21}{T}. \quad (5)$$

Meihuizen и Grommeln предложили следующее уравнение для вычисления упругости паров жидкого Kr:

$$\lg p_{\text{ата}} = -\frac{899,979}{T} - 12,55400 \lg T + 31,50311 + 0,0175105T. \quad (6)$$

Упругости паров Xe менее изучены; исследованиями в этой области занимались Ramsay и Travers, Allen и Moore, K. Peters и K. Well.

Ramsay и Travers приводят следующие данные:

T °К	68	73	78	83	84,2	90,6
$p_{\text{мм рт. ст.}}$	0,0005	0,007	0,02	0,02	0,11	0,17

В табл. 10 приведены данные Peters и Well.

Для вычисления упругости паров ксенона Peters и K. Well предлагают следующие уравнения:

в температурном интервале 95,0—146,0° К

$$\lg p_{\text{мм рт. ст.}} = 11,0789 - \frac{1663,0}{T} + \frac{50512,5}{T^2}; \quad (7)$$

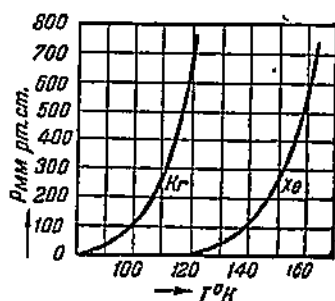
в интервале 158,0—163,8° К

$$\lg p_{\text{мм рт. ст.}} = 5,88563 - \frac{262,42}{T} + \frac{38091}{T^2}. \quad (8)$$

Таблица 10
Упругости паров Хе

Т° К	р мм рт. ст.	Т° К	р мм рт. ст.
95,2	0,3	146,2	185,0
103,7	1,0	149,2	227,5
108,6	2,0	151,2	275,0
111,2	3,0	155,1	373,5
114,2	4,3	155,9	398,0
116,2	6,0	—	—
120,9	10,0	156,3	415,5
130,0	32,5	156,9	449,3
133,2	45,7	—	—
134,2	53,0	158,3	476,0
135,2	60,0	161,7	630,0
141,5	110,7	164,0	741,0
142,2	124,8	—	—
145,2	166,5	—	—

На фиг. 1 сопоставлены соответствующие данные для Кг и Хе.



Фиг. 1. Упругости паров Кг и Хе.

4. Тройная точка Кг и Хе

В табл. 11 сопоставлены результаты исследования упомянутых авторов (для Кг).

Таблица 11
Результаты исследования тройной точки Кг

Т° К	р мм рт. ст.	Автор
116,2±0,5	522,2	K. Peters и K. Well
116,5	557±3	Allen и Moore
116,1	522,2	E. Justi
116,9±0,03	549,0±1,5	Keesom, Mazur, Meihuizen
115,9±0,05	547,5	Meihuizen и Grommelin
116,0±0,05	549,5±1	Clusius

Надо отметить, что прецизионное определение тройной точки Кг и Хе затрудняется наличием изотопов.

На основании приведенных данных можно принять следующие значения для Кг:

$$T_c = 115,95^\circ \text{К}; \quad p_c = 549 \pm 1,5 \text{ мм рт. ст.}$$

В табл. 12 приведены соответствующие значения для Хе.

Предпочтение следует отдать данным Clusius и Riccoboni [27], которые провели предварительно большую работу по очистке Хе от примесей, что связано с большими техническими трудностями (см. ниже).

Результаты исследований тройной точки Хе

$T^\circ \text{ K}$	p мм рт. ст.	Автор
$161,2 \pm 0,5$	615,5	K. Peters и K. Well
$161,7 \pm 0,5$	$600 \pm 2,0$	Allen и Moore
$161,2 \pm 0,05$	606,2	Heuse и Otto
$161,3 \pm 0,1$	$611,0 \pm 1,5$	Clusius и Riccoboni

5. Теплота испарения и плавления Кг и Хе

Наиболее достоверные значения теплот испарения Кг и Хе приведены Clusius и его сотрудником:

$L_{\text{Кг}}$ при $119,9^\circ \text{K}$ и 760 мм рт. ст. равна 2158 ± 3 кал/моль;

$L_{\text{Хе}}$ при $165,1^\circ \text{K}$ и 760 мм рт. ст. равна 3020 ± 3 кал/моль.

Mathias, Grommelin и Meihuizen в указанной выше работе на основании произведенных ими измерений плотности жидкого Кг и его паров (δ_1 и δ_2) и уравнения $P-T$ Meihuizen'a и Grommelin'a предлагают следующее выражение для вычисления теплот испарения Кг:

$$L_{\text{Кг}} = 0,01896, T \sqrt{T_k} - T + 0,3837 \cdot T - 0,004346 \times \\ \times T^2 + 1 \cdot 212 \cdot 10^{-5} \cdot T^3. \quad (9)$$

T_k — критическая температура Кг — $209,39^\circ \text{K}$.

Вычисленное нами значение $L_{\text{Кг}}$ при нормальной температуре кипения ($119,9^\circ \text{K}$) равно 2169 кал/моль, что всего на 0,5% превышает непосредственное экспериментальное определение Clusius.

Теплоты плавления Кг и Хе по данным Clusius и его сотрудников могут быть представлены следующими величинами:

$$Q_{S_{\text{Кг}}} = 390,7 \text{ кал/моль},$$

$$Q_{S_{\text{Хе}}} = 548,5 \text{ кал/моль}.$$

6. Теплоемкости Кг и Хе

Наиболее достоверные данные по теплоемкости Кг и Хе приведены Clusius и его сотрудниками. Соответствующие значения сопоставлены в табл. 13.

7. Вычисление энтропии для Кг и Хе

По Planck'у энтропия кристаллического индивидуального вещества при $T=0$ равна нулю. Это положение позволяет при наличии данных о теплоемкости твердой и жидкой фаз, теплот

плавления и испарения вычислить энтропию Кг и Хе при заданных условиях — при температуре кипения.

Последовательность и результаты вычислений представлены ниже:

Энтропия Кг при температуре кипения

1. Изменение энтропии от абсолютного нуля до 10°K (при $\theta=63$) равняется 0,55 (экстраполированное значение).

2. Изменение энтропии от 10°K до температуры плавления 115,95 по уравнению $T = 115,95^\circ\text{K}$

$$S_2 - S_1 = \int_{T=10^\circ\text{K}}^{T=115,95^\circ\text{K}} C_p \frac{dT}{T} = 12,19$$

(для твердого Кг).

3. Энтропия плавления $\text{Кг} = \frac{Q_s}{T_s} = \frac{390,7}{115,95} = 3,36$.

4. Изменение энтропии в интервале температур 115,95—119,93 $^\circ\text{K}$ равно 0,35.

5. Энтропия испарения $\text{Кг} \frac{L}{T} = \frac{2158}{119,93} = 17,99$.

6. Учет отклонения Кг от идеального состояния. Поправочный коэффициент может быть вычислен по уравнению (10) Daniel Berthelots¹:

$$S_p - S_{ид} = \frac{27 \cdot T_k^3 \cdot p}{32 T_k^3 \cdot p_k} \cdot R = 0,167, \quad (10)$$

где $p_k = 54,3 \text{ ат}$, $T_k = 210,65^\circ\text{K}$.

Суммируя полученные выше значения, получим, что энтропия Кг при температуре кипения равна 34,63.

Энтропия Хе при температуре кипения

Последовательность вычислений сохраняется неизменной.

1. $S 0^\circ\text{K} \rightarrow S 10^\circ\text{K}$ ($\theta=55$) = 0,78.

Таблица 13
Атомные теплоты Кг и Хе

Криптон		Ксенон	
$T^\circ\text{K}$	C_p кал/моль	$T^\circ\text{K}$	C_p кал/моль
63,15	6,39	10,4	2,07
69,01	6,46	10,8	2,26
69,49	6,59	11,0	2,25
73,55	6,65	11,7	2,47
74,42	6,77	13,2	2,37
78,30	6,92	13,3	2,88
82,87	6,93	15,0	3,25
82,90	6,95	17,3	3,60
84,64	7,01	19,7	3,99
87,33	7,03	20,3	4,07
88,74	7,15	22,7	4,45
89,62	7,20	26,5	4,92
92,76	7,26	30,3	5,21
94,77	7,36	34,4	5,46
96,43	7,38	38,3	5,64
97,84	7,48	42,2	5,79
99,56	7,54	46,0	5,89
102,80	7,65	49,9	5,98
103,64	7,75	53,8	6,07
104,07	7,78	57,7	6,14
107,54	8,00	61,7	6,18
107,95	8,08	65,7	6,26
112,38	8,31	69,9	6,31
112,82	8,35	74,1	6,36
(Точка плавления 115,95 $^\circ\text{K}$)			
117,13	10,59	78,5	6,40
119,19	10,64	82,7	6,44
119,80	10,67	84,8	6,54
—	—	91,1	6,55
—	—	97,3	6,73
—	—	104,0	6,85
—	—	117,5	7,14
—	—	130,8	7,48
—	—	137,2	7,64
—	—	144,7	7,82
—	—	147,7	7,86
—	—	150,7	8,08
—	—	Плавление при 161,3 $^\circ\text{K}$	
—	—	163,2	10,64
—	—	163,4	10,74
—	—	164,4	10,63
—	—	165,3	10,74
—	—	165,6	10,72
—	—	165,9	10,66

¹ См. работу Pickering в „Journal Phys. Chem.“, S. 28, 97, 1924 г.

$$2. S_{10^{\circ}\text{K}} \rightarrow S_{161,3^{\circ}\text{K}} = 14,14.$$

$$3. \text{Энтропия плавления } \text{Xe} = \frac{548,5}{161,3} = 3,40.$$

$$4. S_{161,3^{\circ}\text{K}} \rightarrow S_{165,1^{\circ}\text{K}} = 0,90.$$

$$5. \text{Энтропия испарения } \text{Xe} = \frac{3020}{165,1} = 18,28.$$

$$6. \text{Поправочный коэффициент } K = 0,14.$$

Суммарное значение энтропии Xe при температуре кипения равно 37,66.

Для проверки полученных значений S_{Kr} и S_{Xe} целесообразно вычислить статистические значения S_{Kr} и S_{Xe} .

Как известно, эти значения могут быть вычислены по следующему уравнению:

$$S_{\text{статист}} = \frac{5}{2} R \ln T + \frac{5}{2} R + \frac{3}{2} R \cdot \ln M - 7,267. \quad (11)$$

Подставляя соответствующие значения для Kr и Xe, получим следующие величины:

$$\text{Kr}; S_{\text{статист}} = 34,65 \text{ (калорически вычисленное выше равно } 34,63)$$

$$\text{Xe}; S_{\text{статист}} = 37,58 \text{ (калорически вычисленное выше равно } 37,66).$$

8. Постоянные давления пара Kr и Xe. Химические постоянные

Универсальное уравнение давлений паров имеет, как известно, следующий вид:

$$\lg p_s = - \frac{L_s}{4,573 \cdot T} - \frac{S_{T_s}}{4,573} + 2,5 \lg T_s + \frac{2,5 \cdot R}{4,573} - \frac{K}{4,573} + J_p. \quad (12)$$

Примечание. Индекс s относится к температуре кипения ($T_s = 119,93$).

Соответственно J_p равно

$$J_p = \lg p + \frac{L_s}{4,573 \cdot T_s} + \frac{S_{T_s}}{4,573} - 2,5 \lg T_s - \frac{2,5 \cdot R}{4,573} + \frac{K}{4,573}. \quad (13)$$

K — поправочный коэффициент, учитывающий отклонение рассматриваемых газов от идеального состояния. Значения K взяты из работ Heuse и Otto и других исследователей.

$$\text{Kr}; J_p = 0 + \frac{2158}{4,573 \cdot 119,93} + \frac{16,478}{4,573} - 2,5 \lg 119,93 - \frac{2,5}{2,303} + \frac{0,17}{4,573} = 1,29.$$

$$\text{Xe}; J_p = 0 + \frac{3020}{4,573 \cdot 165,1} + \frac{19,28}{4,573} - 2,5 \lg 165,1 - \frac{2,5}{2,303} + \frac{0,14}{4,573} = 1,59.$$

Как известно, химические постоянные C могут быть вычислены следующим образом:

$$C = 1,5 \lg M - 1,587. \quad (14)$$

Соответствующие вычисления для Кг и Хе дают следующие результаты: $C_{Kг} = 1,49$; $C_{Хе} = 1,58$, что хорошо совпадает с вычисленными значениями J_p .

9. Критическая оценка данных исследований упругости паров Кг

Выше мы отмечали, что данные различных исследователей, определивших значение упругости паров Кг имеют значительные расхождения (см. табл. 9). Так как эти данные имеют большое значение для техники получения Кг, то представляется целесообразным, дать им сравнительную оценку и в последующих расчетах пользоваться наиболее достоверными величинами.

Для этой цели следует вычислить на основании приведенных данных $P-T$ каждой группы исследователей (Justi, K. Peters и K. Well, Keesom и др.) значения J_p и сопоставить их с теоретическим значением, приведенным выше. Для вычисления J_p приняты в качестве исходных данные Keesom, Mazur-Meihuizen в интервале температур $78,66-115,94^\circ\text{K}$ (одна группа) и данные Justi в интервале температур $95,90-116,11^\circ\text{K}$ (другая группа).

Как известно, значение J_p можно вычислить по уравнению

$$\lg p = \frac{L_0}{4,573 \cdot T} + 2,5 \lg T - \frac{1}{4,573} \int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T C_{\text{конд}} dT + J_p. \quad (15)$$

Вычисление J_p по приведенному уравнению связано с большими трудностями, ибо мы располагаем двумя неизвестными L_0 и J_p . Представляется возможным путем подбора так долго варьировать значениями L_0 и J_p , пока данные $\lg p$, вычисленные по уравнению (15), не совпадут с опытными значениями исследователя; очевидно, что подобный метод исключительно громоздок и требует громадной и сложной вычислительной работы. Clusius [28] для вычисления J_p неона воспользовался методом, предложенным ему Hillebrand. Сущность метода заключается в том, что уравнение (15) может быть представлено в таком виде:

$$x_1 = -\frac{L_0}{4,573 \cdot T_i} + J_p. \quad (16)$$

Для каждой температуры (T_i) x_1 имеет определенное значение, которое может быть вычислено по уравнению:

$$x_1 = \lg p - \frac{5}{2} \lg T + \frac{\phi_{\text{конд}}}{4,573}, \quad (17)$$

где

$$\phi_{\text{конд}} = \int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T C_{\text{конд}} \cdot dT.$$

Далее оказывается, что если располагаем m значениями $p-T$, то, вычислив по приведенным ниже уравнениям (18) и (19) L_0 и J_p , мы при подстановке их в уравнение (15) получим мини-

мум суммы квадратичных ошибок, т. е. минимальное значение $\lg p_{\text{выч}} - \lg p_{\text{опыт}} = \Delta \lg p$

$$L_0 = 4,573 \frac{m \sum_1^m \frac{x_1}{T_1} - \sum_1^m \frac{1}{T_1} \cdot \sum_1^m x_1}{m \sum_1^m \left(\frac{1}{T_1}\right)^2 - \left(\sum_1^m \frac{1}{T_1}\right)^2}, \quad (18)$$

$$J_p = \frac{\sum_1^m \left(\frac{1}{T_1}\right)^2 \cdot \sum_1^m x_1 - \sum_1^m \frac{1}{T_1} \cdot \sum_1^m \frac{x_1}{T_1}}{m \sum_1^m \left(\frac{1}{T_1}\right)^2 - \left(\sum_1^m \frac{1}{T_1}\right)^2}. \quad (19)$$

Таким образом схема расчета такова:

1) По данным теплоемкостей, экстраполированных до $T=0$, вычисляем значение двойного интеграла уравнения (15). Для этого предварительно пересчитываем данные C_p на C_v по уравнению Нернста-Линдемана

$$C_p - C_v = 0,0214 \cdot C_p^2 \cdot \frac{T}{T_s}. \quad (20)$$

Полученное значение C_v позволяет по формуле теплоемкостей Дебая для одноатомного газа вычислить значение Θ , которое равно 63 (см. выше).

2) Располагая значениями двойного интеграла, вычисляем по уравнению (17) значение x_1 для ряда m температур.

3) По данным x_1 вычисляем по уравнению (18) и (19) значения L_0 и J_p .

4) Подставляем значения L_0 и J_p в уравнение (15) для ряда m температурных точек, сопоставляем вычисленные значения $\lg p$ с опытными величинами Justl или Keesom, т. е. определяем для каждой температурной точки разность $\lg p_{\text{выч}} - \lg p_{\text{эксперим}} = \Delta \lg p$, а затем $\Sigma \Delta \lg p$ для m значений. В соответствии с вышеизложенным мы должны получить минимальное значение $\Sigma \Delta \lg p$.

Результаты подобных вычислений таковы: по данным Keesom $L_0 = 2652$ кал/моль, а $J_p = 1,2449$, а по данным Justl $L_0 = 2645$ кал/моль, а $J_p = 1,1889$. Как выше было указано, теоретическое значение $J_p = 1,29$ — это значение совпало с вычисленным выше по уравнению (13).

Значение $\Sigma \Delta \lg p$ для данных Justl равно 0,00531, а по данным Keesom'a 0,00237.

Очевидно, что значение J_p , полученное из данных Justl, следует признать заниженным.

Для сопоставления теплот испарения целесообразно значе-

ние, вычисленное выше по уравнению (12), пересчитать на нормальную температуру кипения L_s .

$$L_s = L_0 + \frac{5}{2} R \cdot T - \int_0^T C_{\text{конд}} dT. \quad (21)$$

Вычисления дают следующие результаты:

1. По опытным данным Clusius'a (см. выше) $L_s = 2158 \text{ кал/моль}$.
2. Вычисленное по уравнению (8), которое выведено на основе опытных данных E. Mattiasa, G. Grommelin, J. Melhuizen:

$$L = 2169 \text{ кал/моль}.$$

3. По данным Keéson и др. $L = 2131 \text{ кал/моль}$.
4. По данным Justi $L = 2124 \text{ кал/моль}$.

Вывод. При точных расчетах следует отдать предпочтение данным Keéson, Mazur, Melhuizen.

10. Растворимость Kr и Xe в различных растворителях

Большой технический интерес представляют данные о растворимости Kr¹. Этот вопрос изучен мало; некоторые данные о растворимости Kr и Xe приведены в работе Antropoff [29].

В табл. 14 приведены наиболее достоверные данные о растворимости Kr и Xe в воде.

Antropoff провел некоторые опыты по растворимости Xe в анилине; данные представлены ниже.

Таблица 14

Температура, °C	$\beta \text{ см}^3/\text{г}^*$	
	Kr	Xe
0	0,1105	0,242
10,0	0,1810	0,174
20,0	0,0626	0,123
30,0	0,0511	0,098
40,0	0,0433	0,082
50,0	0,0383	0,073
60,0	0,0357	—

	$T^\circ \text{C}$	10	20	30	40	50
β		0,669	0,501	0,455	0,431	0,411

В физико-химической лаборатории [30] фирмы Philips произведены опыты по определению растворимости Kr в различных растворителях (табл. 15).

Растворимость в табл. 15 выражена в см^3 газа, приведенных к 0° и 760 мм рт. ст. на 1 см^3 растворителя при давлении Kr над растворителем, равным одной атмосфере.

Как видно из приведенных данных, лучшей запорной жидкостью (в газометре и пр.) является глицероль. Аналогичные опыты произведены также F. Korosy [31].

¹ Растворимость Kr в жидком кислороде, см. гл. II.

* β означает количество см^3 газа, приведенного к 0° и 760 мм рт. ст., растворенных при давлении 760 мм рт. ст., в 1 г растворителя.

Таблица 16

Жидкость	Растворимость	Температура в °C
Вода	0,12	0,5
Вода	0,06	20,0
Бензин	0,89	19,0
Керосин	1,00	20,0
Парафиновое масло	0,60	18,5
Бензол	0,67	19,0
Толуол	0,84	18,0
Ксилол	0,79	18,5
Метилловый спирт	0,52	18,0
Этиловый спирт (96%)	0,51	19,0
Амидовый спирт	0,66	23,0
Глицероль (100%)	0,01	22,0

V. ПРИМЕНЕНИЕ Kг и Хе

Рассматриваемые газы имеют значительное народнохозяйственное значение и могут быть применены с значительным эффектом в ряде областей электровакуумной техники для целей специального назначения, в медицине (рентгенопросвечивания).

Упомянутое обстоятельство обусловлено следующими основными свойствами Kг и Хе:

- 1) низким минимальным потенциалом зажигания самостоятельного разряда;
- 2) малым сопротивлением прохождению заряженных частиц;
- 3) малым катодным падением в тлеющем разряде, изменяющимся в зависимости от количества остаточных газов, формы поля и расстояния между электродами;
- 4) малым значением градиента в положительном столбе, зависящим от давления, силы тока и диаметра трубки;
- 5) значительной подвижностью электронов;
- 6) химической инертностью, низкой теплопроводностью, высокой плотностью и ничтожной способностью к окклюждению.

Основным потребителем (по количеству) Kг и Хе является ламповая промышленность, а поэтому мы ограничимся выяснением значения Kг и Хе для ламп накаливания.

Как известно, до работ К. Langmuir'a основные пути усовершенствований лампы накаливания были направлены в сторону улучшения способа получения вакуума и удаления остаточных газов геттерами.

К. Langmuir подошел к этому вопросу с противоположного конца и начал исследования по выявлению влияния на качество лампы, присутствия в ней различных газов; общеизвестно, что эти исследования создали новую эпоху в развитии ламповой промышленности и привели к изобретению ныне применяемых газополных ламп. С тех пор история технического развития и

усовершенствования электрических ламп накаливания неразрывно связана с применением редких газов. История развития лампы накаливания характеризуется следующими этапами:

1) в 1891 г. изобретена вакуумлампочка с угольной нитью накаливания,

2) в 1911 г. — вакуумлампочка с металлической, тянутой нитью накаливания,

3) в 1913 г. — лампочка с спиральной нитью, заподненная аргоно-азотной смесью (Арга),

4) в 1934 г. — лампочка с биспиральной нитью, заполненной аргоноазотной смесью (супер — Арга),

5) в 1936 г. — лампочка с односпиральной нитью, а затем с биспиральной нитью, заполненные криптоно-ксеноно азотной смесью.

Природа газа, как наполнителя ламп накаливания, влияет на следующие факторы:

1) тепловые потери в окружающую среду, зависящие от теплопроводности газа-наполнителя;

2) скорость испарения тела накала, зависящую от плотности (молекулярного веса) газа-наполнителя;

3) процент потери в весе тела накала к моменту его перегорания (критический или смертельный процент). Ясно, что чем больше плотность газа-наполнителя, чем меньше его теплопроводность, тем более эффективным будет смещение указанных факторов в направлении уменьшения тепловых потерь, скорости испарения нити, а также повышения критического процента. В связи с этим следует напомнить, что молекулярный вес Кг равен 83,82, а Хе соответственно 131,3; средний молекулярный вес аргона азотной смеси, ныне применяемого в лампах накаливания, равен 38,2. Так как обычно получается криптоно-ксеноновая смесь (7—8% Хе), то средний молекулярный вес газа окажется равным 87, что в 2,2 превышает плотность Аг. Одновременно следует указать, что если теплопроводность Аг принять условно равной единице, то теплопроводность Кг будет равна 0,46, а Хе 0,31.

Теоретический подсчет, произведенный лабораторией Московского электролампового завода (МЭЛЗ) по односпиральным газополным лампам 60 *вт*, 120 *в* показывает, что за счет уменьшения тепловых потерь, обусловленных пониженной теплопроводностью Кг по сравнению с Аг, световая отдача криптоно-ксеноновых ламп (при той же температуре — 2800°К) должна повыситься на 9,4%. Понижение скорости испарения нити, обусловленное повышенной плотностью криптоно-ксеноновой смеси, должно увеличить срок службы лампы (при одинаковой температуре) в 1,7 раза¹. Критический процент потерь в весе

¹ Применение Кг позволяет при сохранении неизменной продолжительности срока службы лампы повысить температуру накала нити, что сдвигает максимум излучения в сторону более коротких волн с соответствующим увеличением яркости и качества света.

тела накала составляет по теоретическим подсчетам лаборатории МЭЛЗ для Ag 3,52%, а для криптоно-ксенона 6,52%, что эквивалентно повышению срока службы в 1,18 раза. Повышение срока службы криптоновых ламп, обусловленное уменьшением скорости испарения нити и повышением критического процента в весе тела накала равносильно по теоретическим расчетам МЭЛЗ повышению световой отдачи по сравнению с аргонными лампами на 10,5%. Таким образом теоретический процент повышения световой отдачи односпиральной криптоновой лампы 120 в, 60 *вт* достигает 20%, а по опытным данным МЭЛЗ повышение световой отдачи для указанной лампы равно 27%, из них 9,6% обусловлено уменьшением тепловых потерь.

Бесспорно, что форма тела накала, в частности, внедряемая ныне в производство биспиральная нить накала, должна оказать свое влияние на процент повышения экономичности за счет Кг: внедрение биспиральных ламп накаливания с аргонным наполнением должно несколько уменьшить эффективность применения Кг, что обусловлено экранирующим действием витков.

При сопоставлении аргонных и криптоновых ламп следует оперировать лишь биспиральными лампами. То обстоятельство, что биспиральная лампа ныне не полностью освоена ламповым заводом (требуется коренное улучшение качества вольфрамовой нити), все же не дает нам основания сопоставлять криптоновые лампы с односпиральными аргонными лампами, что, естественно, дало бы повышение значения увеличения световой отдачи. Следует отметить, что данные зарубежных фирм (Германия, Франция, Венгрия) о повышении светоотдачи ламп при переходе на криптоно-ксеноновое наполнение весьма разноречивы. В первых публикациях (Claude и др.) отмечалось, что для ламп малых мощностей, включая лампы 60 *вт*, повышение световой отдачи достигало 25—30%. Ныне с внедрением биспиральных аргонных ламп процент повышения светоотдачи за счет Кг снизился. В табл. 16 представлены данные зарубежных фирм по затронутому вопросу.

Как видно из данных, фирма Osram (Берлин) при сравнении криптоновой биспиральной лампы с аргонной биспиральной (220 в, 40 *вт*) указывает на повышение светоотдачи на 9,5%, а венгерская фирма для того же типа ламп (220 в, 40 *вт*) приводит повышение светоотдачи на 14,5%, а для 25 *вт*, 220 в: повышение светоотдачи достигает 18,5%. Сопоставление односпиральных ламп дает, естественно, значительно более высокое повышение светоотдачи, достигающее для ламп малых мощностей 25% и выше, а по данным МЭЛЗ лишь 15—20%.

Вышеизложенное показывает, сколь затруднительно с достаточной точностью экономически оценивать эффективность рассматриваемой проблемы. При последующих оценках мы руководствуемся по указанию лаборатории МЭЛЗ процентом повышения светоотдачи в 10—12%, что для ламп малых мощностей (до 60—100 *вт*) следует признать вполне обоснованным.

Перевод ламп на криптоно-ксеноновое наполнение уменьшает

Таблица 16

Сравнительные данные зарубежных фирм о световой отдаче криптоновых и аргоновых ламп накаливания

Произ- води- тель	Тип лампы		Сравнение	Повышение светоотда- чи в %	Средний срок служ- бы в часах	Состав газа наполнения
	в	вт	Газ-наполнитель Газ-наполнитель			
Осрам	220	40	Криптон биспиральный Аргон биспиральный	9,5	1 000	80—90% Kr из них 94% Kr 6% Xe и 20—10% N ₂
Берлин	220	40	Криптон биспиральный Аргон односпиральный	31		
А. Клод	—	—	Криптон односпиральный Аргон односпиральный	22,4	1 000	100% Kr из них 90% Kr и 10% Xe не указан
	—	—		30,8		
	115	22		30,0		
	115	31		28,0		
	115	46		20,3		
	115	64		18,2		
	115	91		15,4		
	110	25	Криптон односпиральный Аргон односпиральный	17,0	1 000	90% Kr 93% Kr 7% Xe и 10% N ₂
	110	40		18,5		
	110	60		13,0		
	220	25		24,0		
	220	40		24,0		
	220	60		19,0		
	220	100		16,0		
	110	40	Криптон биспиральный Аргон биспиральный	12,0		
	110	60		9,5		
	220	25		18,5		
	220	40		14,5		
	220	60		14,0		
	220	60		14,0		

объем колбы (фиг. 2); по данным Brody [35—36] объем колбы уменьшается вдвое. По каталогу Philips и данным лаборатории МЭЛЗ 1 л криптоно-ксенона достаточно для наполнения 9 ламп по 100 вт, или 12 — по 75 вт, 15 — по 50—60 вт, 20 — по 40 вт.

При принятом выше проценте повышения световойдачи (10—12%) получим на 1 л криптона следующую экономию электроэнергии для наиболее ходовой лампы мощностью 60 вт:

$$60 \cdot 15 \cdot 1\,000 \cdot 0,12 = 108 \text{ кВтч} \approx 100 \text{ кВтч.}$$

За границей (Франция, Венгрия, Германия) на базе пущенных в эксплуатацию крупных криптоновых установок (см. главу II) осуществлен выпуск на рынок криптоновых ламп на напряжение 110—130 в. и мощностью 22—91 вт (см. каталог Philips 1938 г.).

W. Meissner указывает, что несколько большая стоимость Кг отчасти компенсировалась-благодаря уменьшению объема ламп, так что в настоящее время криптоновые лампы стоят лишь немного дороже аргоновых или вакуумных ламп и что можно пожалеть о чрезвычайно медленном внедрении криптоновой лампы в других странах кроме Венгрии.

W. Kohler [37], также указывает на технико-экономическую целесообразность применения Кг для ламп накаливания и особенно подчеркивает то обстоятельство, что криптоновые лампы малы по своим габаритам. Значимость этого фактора, который затруднительно оценивать в рублях, бесспорен. Достаточно указать на проблему освещения Дворца Советов, на ряд осветительных нужд специального назначения.

Обратимся к рассмотрению экономической эффективности рассматриваемой проблемы. По плану МЭЛЗ на 1941 г. намечен выпуск бытовых ламп накаливания трех основных типов: 1) газополные биспиральные, 2) газополные односпиральные, 3) спирально-вакуумные.

Спирально-вакуумные лампы выпускаются наименьшей мощности (10—40 *вт*) на напряжения 100—127 *в* и 200—250 *в*, газополные лампы выпускаются мощностью 50—100 *вт* на напряжения 100—135 *в* и 200—250 *в*. Приrost выпуска бытовых ламп до конца пятилетки (1940—1942 гг.) составляет 5% к предыдущему году.

Фиг. 2. Сравнительные габариты ламп накаливания.

В смысле перевода ламп накаливания на криптоновое наполнение следует весь ассортимент ламп МЭЛЗ классифицировать на четыре группы.

В первую группу следует включить газополные низковольтные лампы (100—135 *в* и 50—100 *вт*). Эти образцы были изготовлены и исследованы лабораторией МЭЛЗ, и наполнение их Кг не встречает принципиальных затруднений.

Во вторую группу следует включить газополные высоковольтные лампы (200—220—250 *в* и 60—75—100 *вт*). Наполнение этих ламп Кг требует преодоления ряда технических трудностей, связанных с качеством вольфрама, и уточнения требуемой примеси азота (3—5—10%).

В третью группу включаем спирально-вакуумные лампы 25—40 *вт*. Нам представляется, что применение Кг для этой группы особенно эффективно и должно осуществляться в первоочередном порядке тем более, что расход газа для этих ламп невелик,

В четвертую группу включены спирально-вакуумные лампы мощностью 10—25 *вт*. Наполнять эти лампы газом не предполагается.

Произведенные нами расчеты показывают, что в 1940 г. для наполнения Кг ламп первой группы (см. выше) необходимо обеспечить выработку 1356 м^3 Кг; для ламп второй группы 1403 м^3 и для ламп третьей группы 1200 м^3 , а общегодовой расход Кг составит около 4000 м^3 газа.

Если учесть необходимости добавки к Кг некоторого количества азота, а также возможность частичного регенерирования Кг и уменьшения эксплуатационных потерь газа при наполнении ламп накаливания, то расход Кг в количестве 4000 м^3 представится достаточно обоснованным.

Возможная экономия электроэнергии при переводе в 1940 г. ламп накаливания групп I, II, III на криптоновое наполнение составило бы 366 млн. *квтч* (при 10% повышении светоотдачи), в 1941 г. предполагаемая экономия составила бы 385 млн. *квтч*, а в 1942 г. соответственно 404 млн. *квтч*.

При исчислении технико-экономической эффективности применения Кг следует, естественно, учесть капитальные и энергетические затраты на получение Кг и Хе и сопоставить их с приведенной выше экономией.

Получение Кг в качестве побочного продукта¹ процесса не потребует значительных капитальных затрат. Так, изготовление и монтаж дополнительной аппаратуры при установке производительностью 6800 м^3 воздуха в час потребует по ориентировочным данным около 100 000 руб.

Количество Кг, извлекаемого в год с подобной установки, равно $6800 \cdot 24 \cdot 300 \cdot 10^{-6} \cdot 0,8 = 40 \text{ м}^3$.

Примечание. Здесь принято 300 рабочих дней при коэффициенте извлечения Кг=0,8.

При сроке амортизации в 10 лет получим, что амортизационные отчисления на 1 л Кг составят:

$$\frac{10\,000}{10 \cdot 40\,000} = 0,25 \text{ руб.}$$

Эксплуатационные затраты при получении Кг в качестве побочного продукта ничтожны. Так, по данным Мейснера вся криптоновая установка производительностью 23—25 тыс. м^3 воздуха в час обслуживается дополнительно в смену одним лаборантом. Расчетные данные показывают, что энергетические затраты на получение Кг с учетом эксплуатационных затрат составят 5—6% от энергетических затрат на получение эквивалентного количества кислорода. Так как энергетические затраты на 1 м^3 кислорода (на современных крупных и совершенных

¹ Техничко-экономическая целесообразность получения для ламповой промышленности Кг в качестве основного продукта процесса частично освещена в гл. II настоящей работы.

установках) равны примерно 0,5 *квтч*, то соответствующие затраты на получение 1 л криптоно-ксенона составят:

$$250 \cdot 0,5 \cdot 0,06 = 7,5 \text{ квтч на 1 л Кг.}$$

Считая стоимость 1 *квтч* силовой энергии равной 10 коп., получим дополнительные затраты $7,5 \cdot 10 = 75$ коп.

Суммарная стоимость 1 л Кг выразится в 75 коп. + 25 коп. = 1 руб.

Стоимость газа для наполнения одной лампы накаливания (50—60 *вт*) составит $100:15 \approx 7$ коп. Повышенная по сравнению с Ar стоимость Кг и Хе частично компенсируется экономией стекла и никеля, что позволяет предполагать, что стоимость криптоно-ксеноновой лампы не будет резко отличаться от стоимости аргоновых ламп. Подобное предположение подтверждается ограниченной практикой, где стоимость криптоновой лампы примерно на 10% выше аргоновой и вакуумной.

Следует отметить, что чем больше производительность кислородной или азотной установки (или обогащенного воздуха), тем меньше на единицу Кг сумма капитальных и частично энергетических затрат, а тем самым ниже стоимость 1 л Кг. В вышеприведенном примере мы оперировали аппаратом средней производительности (6800 $\text{м}^3/\text{час}$). Кроме того, добавка к Кг азота уменьшает стоимость наполнителя. В соответствии с этим мы полагаем, что стоимость Кг не превысит приведенной выше суммы в 1 руб.

С учетом приведенных затрат на получение Кг в качестве побочного продукта процесса получим чистую годовую экономию электроэнергии (для 1940 г.) в денежном выражении в сумме 68—70 млн. руб.

В заключение следует вновь указать, что криптоно-ксенон помимо ламп накаливания находит широкое применение в других областях электровакуумной техники. В частности, упомянем газовые тиратроны. Оказалось, что применение криптоно-ксенона для наполнения тиратронов взамен других редких газов позволило значительно улучшить качества тиратронов. Срок службы прибора удлинился с 1000 до 2500 час. Кроме того, подобные приборы выдерживают напряжения, втрое превышающие напряжения, выдерживаемые приборами, наполненными неонем, что дало возможность одним прибором управлять втрое большей мощностью.

Напряжения установок, управляемых криптоно-ксеноновыми тиратронами достигают 5000 в. Расход газа для наполнения тиратронов ничтожен, так, 1 л Кг достаточно для наполнения 250 тиратронов.

Выше мы указывали, что годовая потребность в Кг исчисляется в 4000 м^3 , а первоочередная потребность — 1356 м^3 газа. Получение подобных количеств Кг потребует переработки 550—600 тыс. м^3 воздуха в час, а для первоочередных нужд 175—200 тыс. м^3 воздуха в час.

Осуществима ли переработка подобных потоков воздуха? Безусловно. Следует отметить, что нынешний уровень техники глубокого охлаждения бесспорно позволяет осуществить в ближайшие годы переработку подобных потоков воздуха с приемлемыми для ламповых заводов технико-экономическими показателями, что мы и попытаемся обосновать в следующей главе.

ГЛАВА II

I. ОБЩИЕ ЗАМЕЧАНИЯ

Прогресс техники глубокого охлаждения создал научно-технические предпосылки для промышленного получения Кг и Хе из воздуха. Ясно, что технико-экономическая целесообразность получения Кг из воздуха, обусловлена, главным образом, энергетическими затратами на получение этого газа, ибо эти затраты (как при получении кислорода, азота, обогащенного кислородом воздуха) определяют себестоимость газа. Снижение расхода энергии на получение кислорода, азота, а тем самым Кг, является основной проблемой техники глубокого охлаждения.

Кг и Хе могут быть получены как в качестве побочного продукта кислородных, азотных установок глубокого охлаждения, так и в качестве основного продукта процесса (подробнее см. ниже). Весьма широкие перспективы развития первого направления Кг—Хе технологии в СССР требуют освещения хотя бы в общей форме современного состояния техники глубокого охлаждения как основы технологии Кг.

Последовательность развития техники глубокого охлаждения и систематическое уменьшение энергетических затрат приведены в табл. 17.

Таблица 17

Тип установки	Производительность в $\text{м}^3 \text{O}_2$ в час	Расход энергии на $\text{м}^3 \text{O}_2$ в л. с. ч.
Установки Линде с однократным дросселированием и однократной ректификацией	10—40	2,1—2,3
Установки Линде с однократным дросселированием и двухкратной ректификацией	50—200	1,4—1,5
Установки Гейландта без детандера	50—200	1,4—1,5
Установки Гейландта с детандером	30—250	1,8
Установки Линде с однократным дросселированием и аммиачным охлаждением	200—500	1,15—1,2
Установки Клода с детандером	50—400	1,2—1,0
Установки Линде с двумя давлениями и аммиачным охлаждением	500—1 300	1,0—0,85
Установки Линде-Френкля	3 500—5 000	0,68—0,7

Получение Кг в качестве побочного продукта процесса будет осуществлено в основном с установок Линде и Линде-Френкля.

Как видно из табл. 17, расход энергии на современных установках Линде-Френкля, применяющих регенераторы и турбодетандеры, достигает 0,5 *квтч* на 1 $\text{м}^3 \text{O}_2$. Реальна ли задача дальнейшего резкого снижения затрат энергии на единицу продукта? Для ответа на этот вопрос необходимо в самой сжатой форме рассмотреть основные факторы, определяющие величину энергетических затрат.

Теоретический расход энергии на получение 1 $\text{м}^3 \text{O}_2$, исчисленный по Гиббсу, равен 0,094 л. с. ч. Эта величина носит, однако, отвлеченный характер и не отражает требований, предъявляемых процессом двойной ректификации. Минимальный расход энергии на получение 1 $\text{м}^3 \text{O}_2$ определяется в основном минимальным давлением в нижней колонне, которое равно 3,6 *ата*. При этом давлении расход энергии на 1 $\text{м}^3 \text{O}_2$ равен 0,24 л. с. ч. Эта величина является теоретическим пределом, позволяющим оценивать степень совершенства действующих установок. В действительности современный двухколонный ректификационный аппарат для получения O_2 и N_2 не может функционировать при давлении в нижней колонке, равном 3,6 *ата*, ибо при таком давлении отсутствует температурный напор в конденсаторе.

Практически, давление в нижней колонне равно 5,5—6,0 *ата*, что обусловлено требованиями технологического процесса. При гидродинамических потерях, исчисленных в 0,3 *ата*, и температурном напоре в конденсаторе, равном 3° С, расход энергии составит 0,611 л. с. ч. на 1 $\text{м}^3 \text{O}_2$ (0,45 *квтч*/ $\text{м}^3 \text{O}_2$). Следует вторично отметить, что эти затраты обусловлены требованиями технологического процесса двукратной ректификации жидкого воздуха.

В действующих установках схемы Линде-Френкля сжатие основного потока воздуха до 5,5—6,0 *ата* является недостаточным для получения необходимой холодопроизводительности. Это потребовало введения специального холодильного цикла—сжатие части воздуха до высокого давления. Расход энергии на холодильный цикл составлял в крупных установках 20—25% от расхода энергии на сжатие основного потока воздуха. В дальнейшем выявилась возможность использовать давление в нижней колонне для создания в системе добавочного холода. Для этой цели часть азота, в количестве 20—25%, отводится из конденсатора в турбодетандер, где происходит его расширение с 5,5—6,0 *ата* до 1,3 *ата*. Турбодетандер при термодинамическом к. п. д. $\eta_t=0,60$ покрывает около половины всей требуемой холодопроизводительности. Это позволило "сократить количество воздуха, компримируемого до высокого давления в холодильном цикле до 4—5%, и довести расход энергии на этот цикл до 8—10% от расхода энергии на осуществление технологического процесса.

Работа акад. Капица П. Л. по созданию отечественного турбодетандера и последние данные заграничной техники показывают, что термодинамический к. п. д. турбодетандера может

быть доведен до 0,80. Соответственно выявляется возможность отказаться от дополнительного холодильного цикла (цикла высокого давления), а затраты энергии на 1 м³ O₂ определяются тогда лишь требованиями технологического процесса (0,611 л. с. ч. или 0,45 квтч на 1 м³ O₂).

Вышеизложенное показывает, что современные установки Линде-Френкля являются весьма совершенными с энергетической стороны, ибо расход энергии приближается к технологическому минимуму, равному 0,611 л. с. ч./м³ O₂.

Нет оснований полагать, что без коренного, принципиального изменения метода разделения воздуха на его компоненты можно ожидать значительного уменьшения энергетических затрат на получение O₂. Вполне естественно, что интенсификацией процесса ректификации и соответствующим уменьшением габаритов аппаратуры, уменьшением гидродинамических потерь и недорегулерации холода можно несколько снизить величину энергетических затрат (0,42—0,43 квтч на 1 м³ O₂), но это снижение не будет иметь решающего технико-экономического значения.

Следует отметить, что при получении обогащенного кислородом воздуха (а не чистого кислорода) приведенный выше минимум энергетических затрат, обусловленный требованиями технологического процесса, теряет свое ограничительное значение, ибо изменяются технологические условия процесса. В самом деле, при получении обогащенного воздуха (50—60% O₂) давление в нижней колонне можно снизить до 3,9—4,3 ата (вместо 5,5—6,0 ата), а применение противоточного дефлегматора позволяет при той же концентрации обогащенного воздуха (50—60% O₂) снизить давление до 2,65—3,0 ата, что приводит к значительной экономии энергии на сжатие основного потока воздуха.

Однако при анализе энергетических затрат для получения Kг в качестве побочного продукта процесса мы должны исходить из условия получения в основном аппарате чистого кислорода, ибо оперирование обогащенным воздухом с различным содержанием O₂ может затенить существо вопроса и создать ложное впечатление о возможностях значительного снижения энергетических затрат на современных установках глубокого холода. Дополнительно следует отметить, что отбор Kг значительно легче, рациональнее и эффективнее осуществлять с кислородных или азотных аппаратов, нежели с аппаратов обогащенного воздуха. При получении Kг с установок обогащенного воздуха (а не кислородных) возрастают габариты криптоновой аппаратуры, усложняются условия ректификации и неизбежно возрастают энергетические затраты на получение Kг.

В заключение укажем, что особенности технологического процесса двухкратной ректификации жидкого воздуха, лимитирующие минимум энергетических затрат в 0,45—0,5 квтч на 1 м³ O₂, не касаются процесса получения Kг в качестве основного продукта (см. ниже), а являются лишь исходным пунктом для исчисления энергетических затрат при получении Kг в качестве побочного продукта процесса.

II. ЭТАПЫ РАЗВИТИЯ КРИПТОНОВОЙ ТЕХНИКИ

Можно наметить три этапа развития криптоно-ксеноновой техники:

а) Лабораторные работы по извлечению Kr и Xe Ramsay и Travers, Moore и Lepage, Dewar, Vallentiner и Schmidt, Damkohler, Aston и др. уточнили наши сведения о содержании Kr и Xe в воздухе, позволили исследовать некоторые физические свойства этих газов, но не могли, естественно, привести к разработке методов получения этих ценнейших газов в больших количествах.

Детальное рассмотрение этого этапа работ, который потребовал исключительного упорства, силы воли и настойчивости исследователей, не входит в нашу задачу.

б) Второй этап криптоно-ксеноновой техники — работы по разработке и осуществлению промышленных схем для отбора криптоно-ксеноновой смеси в качестве побочного продукта ректификационных колонн (без нарушения режима работы основной колонны для ректификации жидкого воздуха). Здесь следует упомянуть работы Клода, Рибо¹ и Гомоне, Линде и его сотрудников. Эти работы выполнены в 1933—1936 гг. и привели к выработке значительных количеств Kr и появлению на рынках Западной Европы и США криптоновых ламп накаливания². В 1937 г. Clusius и Riccoboni получили от фирмы Линде без особых затруднений 11 л Xe для теоретических исследований, а в 1931 г. они с громадным трудом получили в Лондоне 20 см³ Xe за 14 фунтов стерлингов.

Еще в 1936 г. Академия наук СССР с большим трудом получила у Клода Kr (в Xe было отказано). В настоящее время необходимость в импорте Kr для научно-исследовательских целей отпала; лаборатория редких газов ВЭИ снабжает с 1938 г. ряд научно-исследовательских институтов и лабораторию Лампового завода криптоно-ксеноновой смесью.

Несомненно, что осуществление проблемы интенсификации важнейших технологических процессов в металлургии, в химической промышленности, а также подземная газификация углей, потребует громадных количеств обогащенного кислородом воздуха, т. е. создания мощнейших установок глубокого охлаждения, что создаст серьезную сырьевую базу для одновременного отбора Kr и Xe в количествах, исчисляемых десятками и сотнями кубометров в год. В ближайшие 2—3 года отечественная техника глубокого охлаждения обогатится крупнейшими установками по 20—25 тыс. м³ воздуха в час.

Отметим попутно, что Kr и Xe могут быть извлечены из циркуляционных газов установок синтеза NH₃ (0,5—0,3 л на 1 т аммиака) серьезного значения этот источник Kr и Xe не имеет.

¹ Рибо — сотрудник Клода; погиб при опытах по извлечению Kr и Xe из жидкого кислорода.

² Стоимость 1 л Kr сравнительно недавно исчислялась в 30 000 герм. марок, ныне она не превышает нескольких марок.

Основным, решающим источником криптоно-ксеноновой смеси является, несомненно воздух¹.

в) Для получения требуемого количества Kr и Xe (см. выше) необходимо перерабатывать столь громадные потоки воздуха, которые не находятся в полном соответствии с нынешними реальными запросами на O_2 и N_2 . В соответствии с этим ориентация на получение Kr и Xe только в качестве побочного продукта воздушных ректификационных колонн отодвинет на долгий срок возможность применения ламповой промышленностью криптоно-ксеноновой смеси для наполнения ламп накаливания.

Кроме того, получение Kr и Xe в качестве побочного продукта процесса связано с значительными организационными трудностями, которые неизбежны при комплексном решении любой технической задачи.

Это обстоятельство привело к третьему этапу развития криптоно-ксеноновой техники — созданию самостоятельных независимых от кислородной промышленности, криптоно-ксеноновых установок глубокого охлаждения.

Следует указать также на патентные заявки по получению Kr и Xe непосредственно из воздуха (без ректификационных колонн) адсорбционным методом. Эти предложения не могут, однако, конкурировать с методом глубокого охлаждения в чистом виде, и нам представляется сомнительной техническая пригодность адсорбционного метода для промышленного извлечения Kr и Xe из воздуха (см. ниже).

Несомненно, что оба направления криптоно-ксеноновой техники (побочный и основной продукт процесса) имеют большое самостоятельное значение и должны развиваться параллельно.

Криптоно-ксеноновую технологию, независимо, от схемы и метода получения, следует расчленить на две части: 1) получение кислорода, обогащенного в той или иной степени (0,1—0,2%) Kr и Xe, именуемого в дальнейшем изложении концентратом; эта задача может быть разрешена только методами техники глубокого охлаждения; 2) получение криптоно-ксеноновой смеси в чистом виде; для решения этой задачи могут быть применены различные физико-химические методы.

III. ПРИНЦИПИАЛЬНАЯ СХЕМА ПОЛУЧЕНИЯ Kr И Xe В КАЧЕСТВЕ ПОБОЧНОГО ПРОДУКТА ПРОЦЕССА

При ректификации жидкого воздуха Kr и Xe как легко конденсирующиеся компоненты должны накапливаться в кислородной жидкости подобно тому, как неон и гелий накапливаются в крышке конденсатора. Естественно, что извлечение Kr и Xe

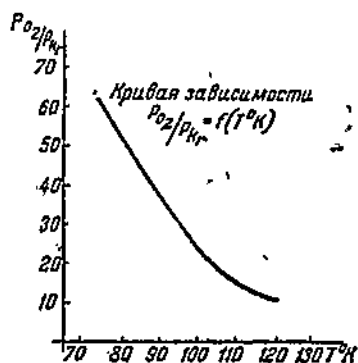
¹ Следует также указать, что при осуществлении процесса адсорбции окислов азота под давлением (на заводах азотной кислоты) некоторый интерес для криптоновой техники могут представить хвостовые нитрозные газы, содержащие на 18—20% больше Kr, чем воздух. При этом возникают значительные трудности, обусловленные наличием в этом газе окислов азота (Автор).

может быть осуществлено разработкой метода дополнительной переработки кислорода (жидкого или газообразного).

Сопоставление для заданной температуры упругости паров основных компонентов воздуха приводит к поспешному выводу о сравнительной легкости извлечения Кг и Хе; в табл. 18 приведены соответствующие данные для 90° К.

Таблица 18

Компонент	р ммрт.ст.	Примечание
Азот	2 665,3	Жидкость
Аргон	1 007	"
Кислород	744	"
Криптон	21,16	Твердый
Ксенон	0,16	"



Фиг. 3. Зависимость $\frac{P_{O_2}}{P_{Kr}}$ от температуры.

Следует отметить, что с повышением температуры отношение упругости паров O_2 и Кг $\frac{P_{O_2}}{P_{Kr}}$ резко падает (фиг. 3).

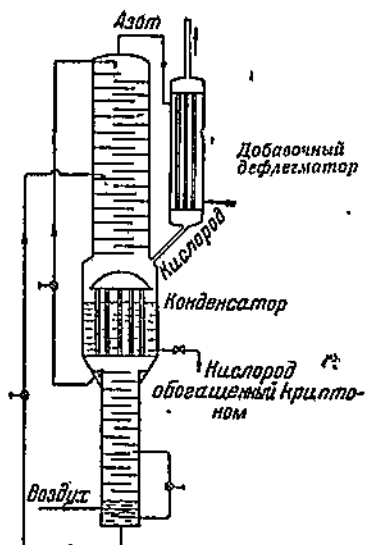
На начальной стадии технологии представлялось возможным простым испарением или, в лучшем случае, дефлегмацией жидкого кислорода, содержащего примеси Кг и Хе, получить в остаточной жидкости значительную концентрацию Кг без существенных потерь этого газа, что оказалось лишенным теоретического основания и приводило к мало удовлетворительным результатам.

Так, на фиг. 4 представлена первоначальная схема Линде. Как видно, Линде предполагал ограничиться одним дополнительным дефлегматором, охлаждаемым газообразным азотом.

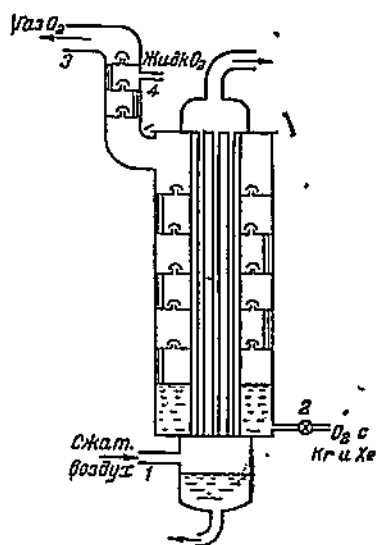
На фиг. 5 представлена схема дополнительной установки для извлечения Кг и Хе по схеме Клода. Через ответвление 4 жидкий кислород переливается из конденсатора основной колонны (на фиг. 5 не показано) на тарелку дополнительной колонны. Сжатый воздух, предварительно охлажденный до точки росы, подается по трубке 1 в трубчатку, испаряет стекающий по тарелкам жидкий кислород и, конденсируясь, стекает в нижний сборник. Испаряющийся кислород отводится по трубке 3, а небольшое количество оставшегося жидкого кислорода, обогащенного Кг и Хе (0,1%), отводится через вентиль 2 для дальнейшей переработки.

На основании опытных исследований без твердо обоснованных теоретических предпосылок исследователи отошли от прин-

ципа дефлегмации и применили дополнительные колонны для ректификации кислородно-криптоновой смеси. Так, фирма Линде



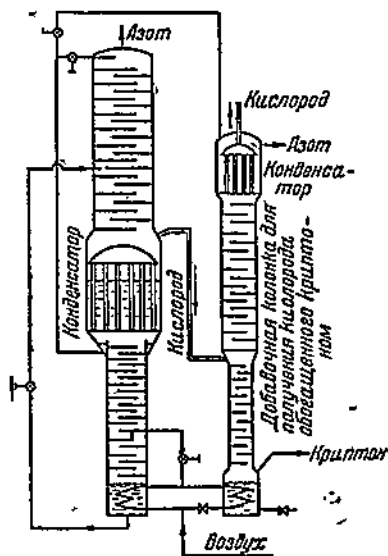
Фиг. 4. Упрощенная схема Линде.



Фиг. 5. Испаритель кислорода при получении Kr и Xe (по Клоду).

отказалась от первоначальной схемы (фиг. 4) и осуществила схему, приведенную на фиг. 6. Газообразный кислород выходит из конденсатора основной колонны и поступает в среднюю часть дополнительной колонны; наверху дополнительной колонны расположен дефлегматор. В межтрубное пространство дефлегматора подается жидкий азот, который кипит под атмосферным давлением, создавая кислородную флегму для орошения поднимающихся паров. Внизу дополнительной колонны находится испаритель для испарения стекающего жидкого кислорода, испарение производится сжатым воздухом, ответвляемым из основного потока.

Не располагая в начальной стадии наших работ теоретическими исследованиями бинарной системы кислородно-криптоновой смеси, мы все же отказались от дефлегмационного принципа и базировались на ректификации кислородно-криптоновой смеси (см. ниже). Бесспорно, что обоснованное решение основных вопросов крипто-



Фиг. 6. Схема Линде.

новой технологии может быть выполнено лишь на базе экспериментального исследования равновесных соотношений кислородно-криптоновой смеси как наиболее важной в техническом отношении. Безуспешность первых попыток получить из жидкого кислорода Kr и Xe обусловлена в значительной степени отсутствием количественных данных о равновесных соотношениях жидкость — пар кислородно-криптоновой смеси.

IV. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ РАВНОВЕСИЯ ЖИДКОСТЬ — ПАР БИНАРНОЙ СИСТЕМЫ O_2 — Kr

Вышеизложенное побудило нас выполнить исследование бинарной системы O_2 — Kr. Следует, однако, подчеркнуть, что сложность настоящего исследования и ее крупное прикладное значение настоятельно требуют дальнейшего уточнения полученных данных.

Исследование равновесия жидкость — пар может быть осуществлено следующими основными методами:

1. Циркуляционный — через жидкую фазу циркулирует пар, что обеспечивает тщательное перемешивание и ускоряет процесс установления равновесия. Этот, бесспорно, наиболее приемлемый и точный метод представлен в классической работе Dodge и Dunbar [54] по исследованию O_2 — N_2 смеси, в работе Н. С. Торочешникова [55] (CO — N_2), в работе М. Гоникберга, В. Фастовского и И. Гурвича [56] (N_2 — H_2).

2. Статический метод — смесь перемешивается тем или иным механическим способом в равновесном сосуде (мешалка), а затем отбираются пробы жидкой и газовой фаз. Этот метод представлен в наиболее совершенной форме в обширном исследовании Verschoyle [57] (H_2 — N_2); (CO — H_2); (H_2 — CO — N_2), в работе Freeth и Verschoyle [58] (H_2 — CH_4), Рузмана и Федоритенко [59] (N_2 — He). К недостаткам этого метода следует отнести смещение равновесия фаз при отборе проб, что приводит к некоторым погрешностям.

3. Лейденский метод, базирующийся на определении точек начала и конца конденсации смеси. Смесь заданного состава вводится в сосуд равновесия и определяется момент начала и конца конденсации. Рассматриваемый метод был развит и применен L. Meyer [60] (N_2 — O_2), Штекель [61] (CO — N_2), а особенно подробно в работе Holst и Hamburger [62] (Ar — N_2), Бурбо и Ишкин [63] (O_2 — Ar), Sage и Lacey [64] (CH_4 — C_3H_8). Этот метод позволяет оперировать сравнительно небольшими количествами газа, что имеет для наших целей существенное значение. Следует, однако, отметить, что рассматриваемый метод не может быть признан совершенным, ибо точное определение конца, а особенно начала конденсации представляет значительные трудности. Бесспорно, что этот метод следует применять

в тех случаях, когда осуществление циркуляционного или статического метода не представляется возможным¹.

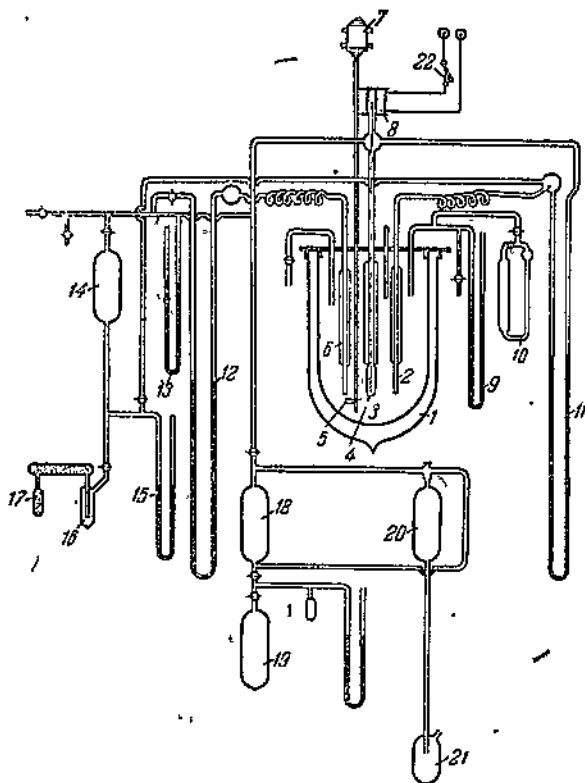
В настоящей работе применен третий из упомянутых методов, базирующийся в основном на опыте Holst и Hamburger, Бурбо и Ишкина. По аналогии с последними из упомянутых авторов мы ограничились определением конца конденсации ряда смесей, а затем по полученным экспериментальным путем равновесным кривым жидкости вычислили по соответствующим термодинамическим уравнениям состав паровой фазы.

Аппаратура и методика работы

На фиг. 7 представлена схема установки, которая состоит из следующих основных частей: криостата 1, сосуда для конденсации кислородно-криптоновой смеси 3, двух термометров Штока 6 и 2, манометра 9 для измерения давления в криостате и дифференциального манометра 10 для тонкой регулировки давления, а тем самым и температуры в термостате, приспособления для перемешивания исследуемой смеси ($O_2 - Kr$) до подачи ее в конденсационный сосуд 3.

Для удобства наблюдения за процессом конденсации смеси в камере равновесия 3 был изготовлен криостат специальной конструкции (фиг. 8), состоящий из двух частей, нижней стеклянной и верхней металлической.

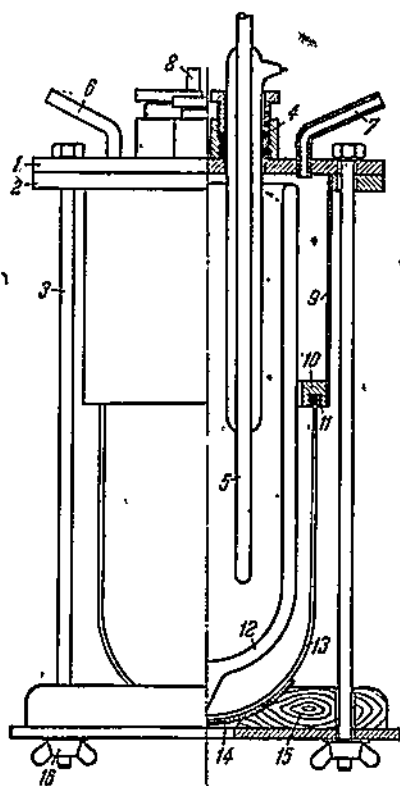
Как видно из фиг. 8, криостат состоит из железных фланцев 1 и 2, ко-



Фиг. 7. Схема установки для исследования равновесия бинарной системы $O_2 - Kr$.

¹ Следует напомнить еще о методе потока (Flow method), нашедшем применение в некоторых работах — см. работы Руэмана и Цип, Руэмана и Федоритенко, Руэмана.

торые стягиваются длинными шпильками 3. Через фланец 1 пронужены конденсационный сосуд и кислородные термометры. Фланец 1 снабжен сальниками 4, которые уплотняются графитированным асбестом. Вал мешалки пропущен через отдельный сальник, не представленный на фиг. 8. К фланцу 2 припаян медный цилиндр 9. В конце медного цилиндра во внутреннюю его часть впаяно металлическое кольцо 10, в котором сделана выточка. В выточке расположено резиновое кольцо 11. Внутрь металлического цилиндра вставляется стеклянный сосуд дьюара 12 и вся система закрывается толстостенным стеклянным колпаком 13, который нижней своей частью упирается в резиновую прокладку 14, расположенную на нажимном кольце 15. Нажимное кольцо вращением винтов 16 может подтягиваться и создавать уплотнение в резиновой прокладке 11. Емкость дьюаровского сосуда 1 л. При наполнении дьюара следует избегать переполнения, так как может треснуть стеклянный колпак.



Фиг. 8. Схема криостата.

метрами 12 и 11 для измерения упругости паров чистой кислородной жидкости. Кислород для заполнения термометров 6 и 2 был получен нагревом KMnO_4 , который был помещен в трубке 17. Полученный кислород очищался от возможных примесей влаги и углекислоты, конденсировался в сосуде 16, а оттуда испарением переводился в термометры 6 и 2, погруженные в жидком азоте. До заполнения кислородом термометров 6 и 2 припаявалась к шарикам трубка с краном — избыток сконденсированного в термометрах кислорода выпускался через этот кран, а затем трубка отпаивалась и система кислородных термометров оказывалась изолированной. Естественно, что до заполнения термометров 6 и 2 кислородом система тщательно откачивалась,

промывалась кислородом и вновь откачивалась. До проведения опытов были проверены показания термометров 6 и 2, данные показали хорошее совпадение, различие в показании кислородных термометров не превышало 1 мм рт. ст.

Конденсационный сосуд 3 мало отличается по конструкции от кислородных манометров. Объем широкой трубки, погруженной в криостат, значительно больше 3—3,5 см³, т. е. для заполнения сосуда равновесия необходимо было 3—3,5 л смеси. При данной методике исследования весьма важно свести к минимуму свободный объем системы над конденсационным сосудом; в нашей установке он не превышал 0,5%. Через капиллярную трубку конденсационного сосуда 3 была протянута жесткая проволока, которая внизу была соединена с мешалкой 4, а сверху с железным цилиндром, размещенным в поле электромагнита 8, соединенном с прерывателем тока 22. Конденсационный сосуд 3 соединен с одним из колен манометра 11. Таким образом измерялась разность между упругостью паров чистого кислорода и исследуемой смеси ($\Delta p = P_0 - P_{\text{смеси}}$). До опытов с кислородно-криптоновой смесью конденсационный сосуд 3 был заполнен чистым кислородом и измерено было показание манометра 11, разность уровней манометра 11 не превышала 0,5—1 мм, что свидетельствовало о том, что все три сосуда (6, 3, 2) находятся в одинаковых температурных условиях.

Давление в криостате измерялось манометром 9. Так как в процессе измерения крайне важно поддерживать в криостате постоянное давление, а тем самым постоянную температуру, то криостат был соединен с дифференциальным манометром 10, наполненным керосином, что позволяло поддерживать постоянное давление. Температура измерялась с точностью 0,03—0,05°C, постоянство температуры в криостате обеспечивалось интенсивным перемешиванием жидкости мешалкой 5, посаженной на одном валу с ротором моторчика 7. Число оборотов мешалки 1000—1500 в минуту.

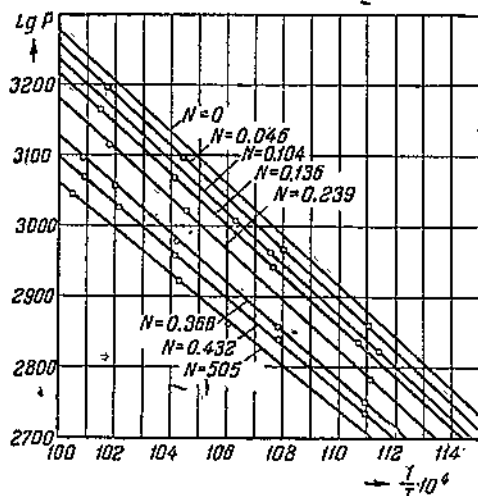
Опыт показывает, что перемешивание жидкости является обязательным условием для выравнивания температуры в криостате. Выявилось также, что при повышении давления в криостате медленно повышается температура и постоянство температуры достигается лишь через 30—40 мин. Оказалось, что предпочтительнее измерения начинать с высоких температур с последующим ее понижением, т. е. поднять в начале опытов давление в криостате до возможного предела, а затем постепенно его снижать; подобная последовательность значительно ускоряет процесс выравнивания температуры в криостате.

Получение Kr описано ниже. Очищенная криптоно-ксеноновая смесь была подвергнута дополнительной разгонке с целью выделения примесей аргона и части Хе.

Плотность очищенного Kr оказалась равной 2,88 (плотность чистого Kr—2,86), что свидетельствует о наличии примеси Хе, которая не могла, однако, оказать влияния на точности наших опытов.

Смешивание кислорода и Кг производилось следующим образом: в боллон 18 подавалось определенное количество кислорода, а затем из баллона 19 дозировалось определенное количество Кг. Давления подаваемого кислорода и Кг измерялись манометром, присоединенным к баллону 18. Затем ртутным насосом типа Теплера (21 и 20) осуществлялось интенсивное перемешивание смеси, после чего смесь из баллона 18 подвергалась химическому анализу на кислород. Погрешность анализа не превышала 0,1%. Затем смесь из баллона 18 подавалась в

конденсационный сосуд 3 для измерения давления конца конденсации данной смеси при различных температурах.



Фиг. 9. Кривые $\lg p$ для смеси O_2 —Кг.

Экспериментальные данные

В табл. 19 приведены данные измерений давления конца конденсации кислородно-криптоновой смеси для температур от 90 до 99° К.

Данные таблицы нанесены на график в координатной системе $\lg p - \frac{1}{T}$. Как видно из фиг 9, нами получены прямые линии.

Функциональная зависимость $\lg p - \frac{1}{T}$ может быть аналитически выражена для каждой смеси следующим уравнением:

$$\lg p_{\text{мл рт. ст}} = A + \frac{B}{T}. \quad (22)$$

Пользуясь фиг. 9, мы определили методом графической интерполяции коэффициенты A и B для ряда смесей; соответствующие данные приведены в табл. 19 и 20.

Произведенные для ряда смесей вычисления p показывают хорошее совпадение с опытными данными; расхождение не превышает 0,1—0,2%.

Вычисление состава паровой фазы

Как известно, состав бинарного раствора и термодинамические потенциалы компонентов связаны уравнением Gibbs-Duhem

$$N_1 \cdot d\mu_1 + N_2 \cdot d\mu_2 = 0, \quad (23)$$

где N_1 и N_2 —молярные доли компонентов в растворе; μ_1 μ_2 —термодинамические потенциалы.

Таблица 19

Состав смеси в % Кг	T °K	Р смеси в мм рт. ст.	Состав смеси в % Кг	T °K	Р смеси в мм рт. ст.
4,6	90,01 92,55 95,78 98,38	728 924 1248 1569	36,6	90,17 92,71 95,80 97,96 99,02	565 718 952 1140 1247
10,4	77,19 81,48 89,74 92,93 94,07	147 259 666 916 1018	43,2	90,17 92,69 95,83 97,84 99,06	543 691 903 1061 1173
13,6	83,15 89,64 92,63 94,99	321 618 835 1034	50,5	92,71 94,26 95,89 99,46	649 726 835 1106
23,9	90,01 95,62 98,07	610 1047 1304			

Таблица 20

Состав смеси в %	100% Кг по данным Jusli	50,5	43,2	36,6	23,9	13,6	10,4	4,6	Ки-сло-род
A	6,8622	6,309	6,433	6,597	6,781	6,835	6,873	6,920	6,943
B	-481,21	-324,1	-333,3	-346,7	-360,0	-363,6	-365,9	-365,9	-366,52

Оперирование фугативностями в настоящем исследовании не имеет смысла, ибо мы оперируем с давлениями, не превышающими 2 *атм*; соответственно можно выразить термодинамические потенциалы уравнением:

$$d\mu_1 = R \cdot T d \ln p, \quad (24)$$

где p — парциальное давление компонента в газовой фазе. Вышеизложенное приводит к уравнению Дюгема:

$$N_1 d \ln p_1 + N_2 d \ln p_2 = 0. \quad (25)$$

Кроме того,

$$p_1 + p_2 = p, \quad (26)$$

а

$$p_1 = p \cdot x, \quad (27)$$

$$p_2 = p \cdot x_1. \quad (28)$$

Совместное решение уравнений (25), (26), (27) и (28) приводит к следующей зависимости:

$$dx_1 = \frac{x_1(1-x_1)}{p(x_1-N_1)} dp. \quad (29)$$

Уравнение (29) связывает общее давление и составы газовой и жидкой фаз. По экспериментально найденной зависимости p и N при данной T следует определить x , т. е. состав паровой фазы.

Были предложены различные методы численного интегрирования уравнения Гиббса—Дюгема. Кричевский и Казарновский [65] предложили для решения уравнения (29) применить метод Рунге.

Вычисления, произведенные упомянутыми авторами, а также Бурбо и Ишкиным, показали, что получаемые по этому методу составы паровой фазы хорошо согласуются с опытными данными, что приводит к выводу, что экспериментальное определение $p-N$ при $T=\text{const}$ позволяет с приемлемой достоверностью вычислить составы паровой фазы.

Изложенный метод был нами применен в настоящей работе. При численном интегрировании уравнения (29) по методу Рунге крайне важно точно определить начальные значения x , ибо ошибка, сделанная при определении начальных условий, скажется систематически во всех последующих вычислениях.

Фиг. 10. Кривые $p-N$ для смеси O_2-Kr .

По данным табл. 19 и фиг. 9 нами были построены в большом масштабе (фиг. 10) линии жидкой фазы $p-N$, а затем по описанному выше методу определен состав паровой фазы. Однако при вычислении начальных условий кривой выяснилось, что определение по методу Рунге начальной точки для настоящей смеси весьма затруднительно. Начальное значение x_1 нами было определено следующим образом: из теории термодинамики известно, что парциальное давление компонента, находящегося в избытке, может быть с достаточной точностью вычислено по Раулю. Поэтому, задаваясь начальными условиями N_1 — кислорода 98% ($Kr=2\%$), мы вычислили парциальное давление кис-

Таблица 21

$T=90^{\circ}\text{K}$			$T=92^{\circ}\text{K}$		
Общее давление в мм рт. ст.	Состав фаз в % Кг		Общее давление в мм рт. ст.	Состав фаз в % Кг	
	Жидкость	Пар		Жидкость	Пар
729	2,0	0,16	895	2,00	0,177
708	5,0	0,392	870	5,00	0,437
679	10,0	0,777	834	10,00	0,849
652	15,0	1,135	793	15,00	1,246
621	20,0	1,492	763	20,00	1,632
602	24,6	1,79	748	21,48	1,83
552	38,2	2,42	698	30,20	2,45
516	50,1	2,86	648	40,90	3,06
			618	48,20	3,42
$T=94^{\circ}\text{K}$			$T=96^{\circ}\text{K}$		
Общее давление в мм рт. ст.	Состав фаз в % Кг		Общее давление в мм рт. ст.	Состав фаз в % Кг	
	Жидкость	Пар		Жидкость	Пар
1088	2	0,198	1313	2	0,207
1057	5	0,473	1276	5	0,508
1014	10	0,921	1224	10,0	0,987
968	15	1,447	1172	15,0	1,459
929	20	1,775	1123	20,0	1,92
918	21,2	2,01	1073	25,2	2,46
868	28,1	2,58	1023	30,6	2,89
818	35,4	3,17	973	35,8	3,34
768	43,2	3,76	923	41,8	3,82
723	50,1	4,13	873	47,6	4,37
$T=98^{\circ}\text{K}$			$T=100^{\circ}\text{K}$		
Общее давление в мм рт. ст.	Состав фаз в % Кг		Общее давление в мм рт. ст.	Состав фаз в % Кг	
	Жидкость	Пар		Жидкость	Пар
1570	2	0,221	1865	2,0	0,236
1527	5	0,546	1814	5	0,581
1465	10	1,06	1741	10	1,141
1402	15	1,572	1666	15	1,683
1352	18,5	2,03	1616	17,2	2,06
1302	22,8	2,58	1566	20,6	2,48
1252	27,2	3,07	1516	24,4	2,93
1202	31,6	3,58	1466	27,8	3,34
1152	35,8	4,07	1416	31,6	3,77
1102	40,4	4,55	1366	34,4	4,21
1062	44,8	5,04	1316	39,1	4,65
1022	47,6	5,38	1266	42,6	5,13
			1216	46,4	5,61

лорода (p'_{O_2}) по Раулю, а парциальное давление криптона (p_{Kr}) получили как разность между экспериментальным значением $p_{смеси}$ и p'_{O_2} , т. е. $p'_{Kr} = p_{смеси} - p'_{O_2}$. Зная парциальное давление Kr нетрудно было вычислить равновесный состав газовой фазы.

Последующие вычисления нами произведены по методу Рунге. Результаты подсчетов приведены в табл. 21.

Обсуждение результатов

Для идеального раствора изменение свободной энергии, обусловленное прибавлением моля чистого компонента x_1 к бесконечно большому количеству раствора с концентрацией N_1 , равно:

$$F_1 - F_1^* = R \cdot T \cdot \ln N_1. \quad (30)$$

Соответствующее изменение энтропии выразится следующим образом:

$$S_1 - S_1^* = d \frac{(F_1^* - F_1)}{RT} = R \cdot \ln N_1 \quad (31)$$

Hildebrand впервые ввел в термодинамику теорию так называемых правильных растворов, для которых изменение энтропии аналогично таковому для идеального раствора.

Общая характеристика правильных растворов сформулирована Hildebrand [66] следующим образом: „при постоянном общем объеме не происходит изменения энтропии при переходе небольшого количества одного из компонентов из идеального раствора в правильный того же состава“.

Изменение свободной энергии, обусловленное прибавлением моля чистого компонента x_1 в правильный раствор, выразится так:

$$F_1 - F_1^* = R \cdot T \cdot \ln a, \quad (32)$$

где a — активность компонента x_1 в растворе. $\left(a = \frac{f}{f_0}\right)$.

Изменение свободной энергии при перенесении моля компонента x_1 из идеального раствора в правильный раствор равно

$$F_1 - F_1^* = R \cdot T \cdot \ln \frac{a_2}{N_2}, \quad (33)$$

а так как изменение энтропии в данном случае равно нулю, то

$$F_1 - F_1^* = \bar{H}_1, \quad (34)$$

где $\bar{H}_1$ — парциальная молярная теплота смещения.

Hildebrand показал, что $\bar{H}_1 = b \cdot N_2^2$.

Соответственно получаем следующие выражения, связывающие состав жидкой и паровой фаз правильных растворов:

$$R \cdot T \cdot \ln \frac{a_1}{N_1} = b_1 \cdot N_2^2 \quad (35)$$

и

$$R \cdot T \cdot \ln \frac{a_2}{N_2} = b_2 \cdot N_1^2. \quad (36)$$

Для интересующих нас целей удобнее уравнения (35) и (36) представить в следующем виде:

$$\lg \frac{p_1}{p_1^0 \cdot N_1} = \frac{b \cdot N_2^2}{0,4343 \cdot R \cdot T} = \frac{K}{T} N_2^2 = C \cdot N_2^2. \quad (37)$$

Нужно было выяснить, в какой мере уравнение (37) отображает наши опытные данные. Для этой цели необходимо вычислить упругости паров чистого Кг; в интересующем нас температурном интервале (90—100°K) Кг находится в твердом состоянии, но так как мы оперируем с разбавленными растворами Кг в жидком кислороде, то правильнее оперировать с упругостями паров переохлажденной жидкости, что находится в соответствии с теорией Hildebrand. Соответствующие значения $p_{Kг}$ были нами вычислены по уравнению Meihuizen и Grommelin для жидкого Кг:

$$\lg p_{ama} = -\frac{899,979}{T} - 12,55400 \lg t + 31,50311 + 0,0175105 T. \quad (38)$$

Упругости паров кислорода вычислены нами по уравнению Dodge и Days:

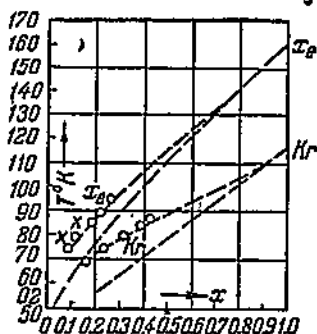
$$\lg p_{ama} = \frac{366,523}{T} + 4,06295. \quad (39)$$

Соответствующие значения $p_{Kг}$ и p_{O_2} представлены в табл. 21 (p выражены в мм рт. ст.). Анализ наших опытных данных показал, что уравнение Hildebrand (37) хорошо отображает поведение исследуемой кислородно-криптоновой смеси. В табл. 22 приведены вычисленные нами значения коэффициента C из уравнения (37). Коэффициент $K = \frac{b}{0,4343 \cdot R}$ по нашим опытным данным равен 30.

Таблица 22

T °K	90	92	94	96	98	100	Примечание
$p_{Kг}$	28,4	38,6	51,6	67,9	88,4	113,5	$K = 30$
p_{O_2}	744	911,6	1108	1337	1599	1899	
C	0,336	0,326	0,319	0,313	0,306	0,3	

На фиг. 10 нанесены опытные значения p , а также вычисленные по Раулю и Hildebrand [уравнение (37)]. Опытные данные хорошо согласуются с вычисленными по Hildebrand до 25% Кг в жидкой фазе. Для более высоких концентраций наблюдается расхождение между опытными данными и вычисленными по Hildebrand. При этом для более низких температур (90, 92, 94, 96° К) экспериментальные значения p больше вычисленных, а при 98 и 100° К меньше вычисленных по Hildebrand.



Фиг. 11. Кривые Stackelberg.

М. Stackelberg [67] выполнил весьма важную работу по определению растворимости (состояния насыщения) Кг и Хе в кислороде.

Результаты его исследования представлены на фиг. 11, пунктиром показаны величины насыщения для идеального раствора, а сплошной линией экспериментальные данные. Как видно из фиг. 11, экспериментальные данные М. Stackelberg также свидетельствуют о том, что бинарная система Кг—О₂ значительно отклоняется от идеального раствора.

Поведение идеального раствора отображается уравнением Шредера

$$\ln x = \frac{Q_S}{R} \left(\frac{1}{T_S} - \frac{1}{T} \right), \quad (40)$$

где x — величина насыщения (молярная доля);

Q_S — теплота плавления Кг;

T_S — температура плавления Кг.

Экспериментальные данные Stackelberg отображаются уравнением Н. Hildebrand:

$$\ln x = \frac{Q_S}{R \cdot T_S} - \frac{Q_L}{RT} \quad (41)$$

Q_L — дифференциальная теплота растворения.

Значение Q_L легко вычислить по опытному значению x (данные Stackelberg) и по приведенным в гл. I значениям Q_S и T_S . По вычислениям Stackelberg $Q_L = 430$ кал/моль это значение следует признать неточным, ибо Stackelberg оперирует с значением $Q_S = 350$, а между тем значение $Q_S = 390,7$ кал/моль.

По нашим вычислениям $Q_L = 458,5$ кал/моль, а теплота смешения Кг и кислорода Q_M равна:

$$Q_M = Q_L - Q_S = 458,5 - 390,7 = 67,8 \text{ кал/моль}$$

(по Stackelberg $Q_M = 80$ кал/моль).

По найденному значению Q_M нетрудно определить $Q_{M\infty}$ — теплоту смешения при бесконечном разбавлении (1 л жидкого Кг

с бесконечно большим количеством жидкого кислорода):

$$Q_{M\infty} = \frac{Q_M}{(1-x)^2} \quad (42)$$

Вычисленное нами значение $Q_{M\infty} = 138$ кал (по Stackelberg $Q_{M\infty} = 162$ кал).

Соответственно для Хе нами также уточнены данные Stackelberg $Q_L = 577$ кал, $Q_M = 28,5$ кал, $Q_{M\infty} = 44,5$ кал (по данным Stackelberg $Q_L = 542$ кал, $Q_M = 57$ кал, $Q_{M\infty} = 89$ кал). Эвтектическая точка для системы O_2 —Kr характеризуется по данным Stackelberg следующими данными: $x = 0,036$; $T = 52,3^\circ$ К.

Представляется целесообразным сопоставить результаты наших измерений с данными Stackelberg. Для этой цели мы вычислили для тех температур, с которыми оперировал Stackelberg ($79,2$; $78,5$; $74,5$; $73,2^\circ$ К) величину насыщения для идеального раствора (Niq). Вычисление произведено по уравнению Sroder (см. выше).

В табл. 23 сопоставлены вычисленные значения и опытные данные Stackelberg.

Таблица 23

$T^\circ\text{К}$	Niq молярная доля	N по Stackelberg	K по уравнению (43)	Примечание
79,2	0,452	0,292	30	Среднее значение $K = 30,1$
78,5	0,443	0,285	29,3	
74,5	0,390	0,210	31,8	
73,2	0,368	0,204	29,3	

Для насыщенных растворов $Q_1 = Niq$ соответственно уравнение (37) примет вид

$$\lg \frac{Niq}{N_1} = \frac{K}{T} N_1^2 \quad (43)$$

По уравнению (43) мы вычислили значения K , которые представлены в табл. 23. Как видно из приведенных данных, среднее значение K по данным Stackelberg равно 30,1, что согласуется с нашими опытными данными.

Выводы

1. Определены по методу Holst Hamburger над жидкими смесями O_2 —Kr (4,6% Kr, 10,4% Kr, 13,6% Kr, 23,9% Kr, 43,2% Kr, 50,5% Kr) давления в интервале температур 90 — 99° К.

2. Проведено численное интегрирование экспериментальной кривой p — N по методу Рунге, разработанному Кричевским и Казарновским, и вычислены составы паровой фазы для изотерм 90 , 92 , 94 , 96 , 98 и 100° К.

3. Методом графической интерполяции опытных данных, представленных в графике $\lg p - \frac{1}{T}$, вычислены значения A и B , позволяющие по уравнению $\lg p = A + \frac{B}{T}$ вычислить общее давление над жидкой кислородно-криптоновой смесью заданного состава.

4. Показано, что система O_2-Kr принадлежит к числу правильных растворов, введенных в термодинамику Hildebrand. Состав жидкой и газовой фаз могут быть до концентрации 20—25% Kr в жидкости вычислены по уравнению:

$$\lg \frac{p_1}{p_1^0 \cdot N_1} = \frac{K}{T} N_2^2. \quad (43)$$

5. Из приведенных данных видно, что не существует никаких принципиальных затруднений для ректификации кислородно-криптоновой смеси.

6. Данные о растворимости Kr в жидком кислороде указывают также на предел концентрирования Kr при данном режиме аппарата.

Значительная растворимость Kr в жидком кислороде, элиминирующая его выделение в твердом виде (до концентрации 40—50%), является важнейшим фактором криптоновой технологии.

V. ОПЫТЫ ВЭИ ПО ПОЛУЧЕНИЮ КОНЦЕНТРАТА В КАЧЕСТВЕ ПОБОЧНОГО ПРОДУКТА ПРОЦЕССА

1. Первая лабораторная установка ВЭИ

В начальной стадии наших работ по получению Kr мы не располагали колонной двойной ректификации, приходилось приспосабливаться к действовавшей колонне однократной ректификации фирмы Гейландт.

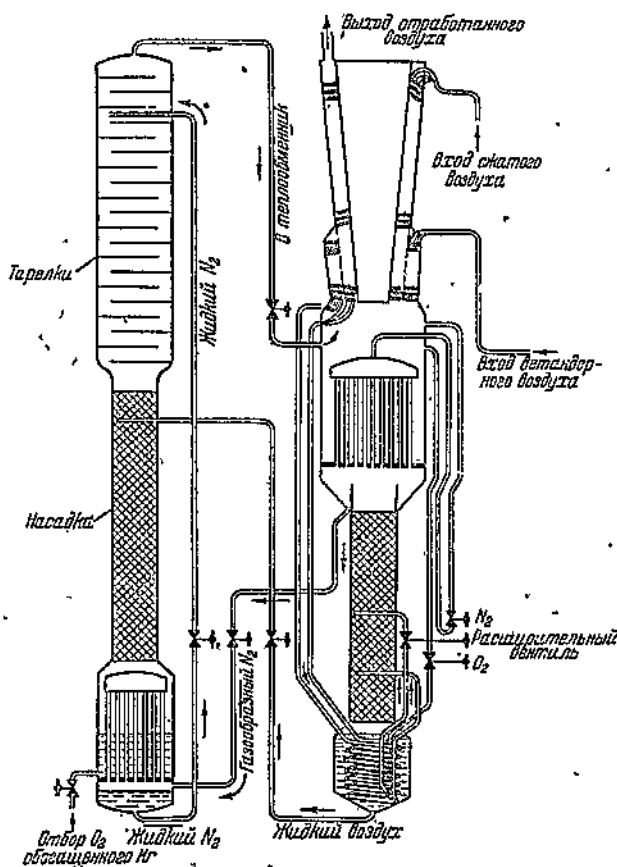
На фиг. 12 представлена схема нашей первой лабораторной установки (1937 г.)¹. Как видно из прилагаемой схемы, жидкий воздух подается в межтрубное пространство конденсатора выносной колонны ($p=1,1-1,2 \text{ атм}$), а газообразный азот ($p=5-6 \text{ атм}$) из-под крышки конденсатора основной колонны подается в трубки выносного конденсатора.

В трубках конденсатора выносной колонны азот конденсируется, что обусловлено наличием перепада давления в трубном и межтрубном пространстве конденсатора. Сконденсировавшийся азот передавливается на верхнюю часть выносной колонны для орошения паров кислорода. Газообразная фракция ответвляется в теплообменник основной колонны, а остатки жидкого кислорода, обогащенные Kr и Xe , выводятся для дальнейшей переработки. Из схемы видно, что испаряющийся кислород орошается

¹ Пропускная способность установки лимитировалась компрессором, производительность которого не превышает 90—95 л³ воздуха в час.

флегмой жидкого воздуха, подаваемого из азотной колонны, а выше — флегмой жидкого азота, продукта конденсации выносного конденсатора.

Подобный метод работы не является производственно приемлемым, ибо он нарушает основную функцию колонны — выработку жидкого азота (и других продуктов процесса), но он был допустим на первом этапе наших работ для выяснения основных факторов процесса.



Фиг. 12. Начальная схема ВЭИ.

Основное назначение опытов — выяснение принципиальной пригодности схемы, получение экспериментальных навыков оперирования с этими газами. Концентрат (жидкий кислород с примесями Кг и Хе) периодически сливался в специальный сосудик и подвергался газификации в 40-литровые металлические баллоны.

Так как мы не располагали установкой для спектрального анализа, то определение степени извлечения Кг и Хе и степени обогащения отбираемого кислорода (концентрата) производилось

весьма трудоемкими химическими методами, которые, однако, не были связаны с потерями Кг. Для освобождения от основного компонента смеси — кислорода (99,8% O_2) — мы применили метод сжигания водорода концентратом (см. ниже), а конечная очистка остаточного газа от азота, примесей O_2 осуществлялась распыленным металлическим кальцием.

Непоглощенный распыленным Са газ засасывался в газовые весы (см. ниже) для определения его плотности; образцы газа анализировались три раза. Совпадение показаний весов оказалось вполне достаточным для практических целей. Плотность газа вычислялась по формуле:

$$d_{\text{газа}} = d_{\text{Kr} + \text{Xe}} \cdot X + d_{\text{Ar}} \cdot (1 - X), \quad (44)$$

где $d_{\text{газа}}$ — плотность исследуемого газа по отношению к воздуху;

$d_{\text{Kr} + \text{Xe}}$ — плотность газа, содержащего 90% Кг + 10% Хе;

d_{Ar} — плотность аргона по отношению к воздуху (1,38/3,034);

X — содержание Кг—Хе в исследуемом газе.

При вычислении процента Кг без учета наличия Хе в газе мы получили бы повышенные значения содержания Кг в газе, но эти данные были бы менее точны.

Результаты произведенных опытов позволили вычислить основные данные, характеризующие работу установки: процент извлечения Кг—Хе и степень обогащения кислорода этими газами.

Если обозначить через:

A — количество пропущенного через установку воздуха;

a — содержание Кг—Хе в воздухе;

B — количество отобранного кислорода, обогащенного Кг и Хе;

b — содержание Кг—Хе в кислороде;

x — процент извлечения Кг—Хе;

y — степень обогащения,

то соответственно можем написать, что

$$\frac{B \cdot b}{A \cdot a} \cdot 100 = x, \quad (45)$$

$$\frac{b}{a} = y. \quad (46)$$

Соответственно

$$\frac{B \cdot y}{A} \cdot 100 = x. \quad (46a)$$

В табл. 24 представлены сводные данные, характеризующие работу нашей первой лабораторной установки.

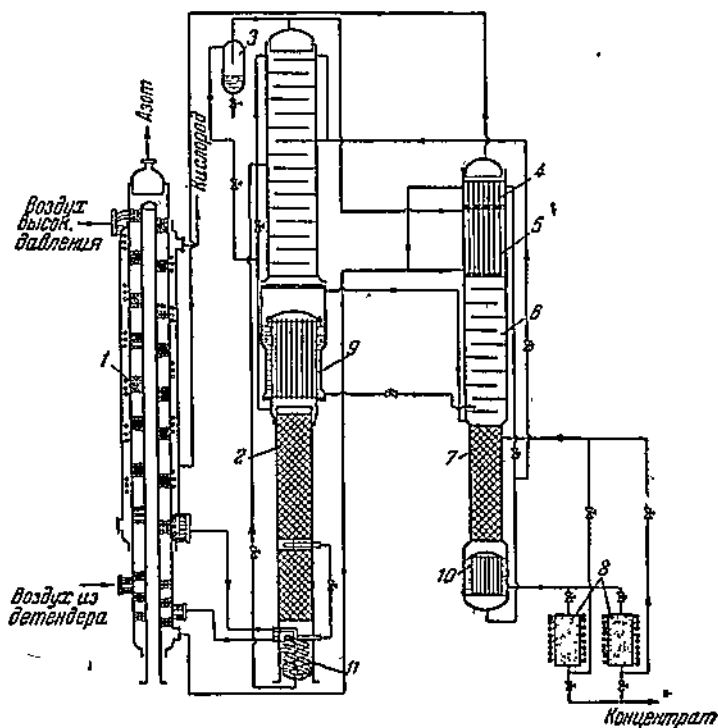
Таблица 24

№ пуска	Общее количество Кг—Хе в отобранном кислороде в см ³	Количество Кг—Хе в переработанном воздухе в см ³	Извлечение Кг—Хе в %	Содержание Кг—Хе в отобранном кислороде в %	Степень обогащения
1	245	405	60	0,051	510
2	273	350	78	0,06	600
3	250	300	62,5	0,059	690
4	260	415	62,7	0,064	640

Таким образом процент извлечения Кг—Хе достигал 60—70% при обогащении в 500—600 раз. Полученные результаты в эксплуатационных условиях работы данной установки (кратковременность работы, частые перерывы в работе, ненадежность режима орошения) представлялись нам вполне обнадеживающими и приемлемыми.

2. Полузаводская криптоновая установка ВЭИ

На основе данных работы лабораторной установки мы приступили к монтажу первой в СССР полузаводской опытной установки для извлечения криптоно-ксеноновой смеси в качестве



Фиг. 13. Схема полузаводской установки ВЭИ.

побочного продукта с одновременным получением жидкого азота и газообразного кислорода. Успешная работа подобной установки позволила бы нам внедрять этот метод на вновь строящихся промышленных кислородных установках.

На фиг. 13 представлена схема опытной установки [70], которая состоит из теплообменника 1, основной ректификационной колонны 2, дополнительной ректификационной колонны 3, промежуточного приемника для вывода жидкого азота в дьюаровские сосуды. Теплообменник состоит из ряда ветвей: ветвь посту-

пающего воздуха высокого давления, ветвь обратного потока холодного азота, ветвь обратного потока холодного кислорода, ветвь детандерного воздуха.

Работа основной ректификационной колонны не требует пояснения; отметим лишь, что так как мы ведем режим работы на высоком давлении (200—220 ат) и помимо этого располагаем детандером, то часть жидкого азота из карманов конденсатора отводим, как обычно, для орошения верхней колонны, а основное количество жидкого азота выводим из системы через сосудик в дьюаровские сосуды.

Жидкий или газообразный кислород отводится из конденсатора основной колонны в дополнительную колонну, которая состоит из испарителя, ректификационной части колонны и конденсатора.

В трубное пространство испарителя отводится газообразный азот из основного конденсатора, азот конденсируется.

В трубках конденсатора сжигается часть кислородных паров и образывает флегму для орошения паров кислорода с целью ректификации кислородно-криптоновой смеси. Сконденсировавшийся в трубном пространстве испарителя 10 азот отводится в сосудик для слива в дьюаровские сосуды.

В межтрубном пространстве испарителя происходит накопление Кг и Хе в кислороде. Этот концентрат выводится для последующей обработки.

Схема позволяет отводить из основной колонны в дополнительную одновременно жидкий и газообразный кислород или же раздельно жидкость и газ. Общий вид установки представлен на фиг. 13а.

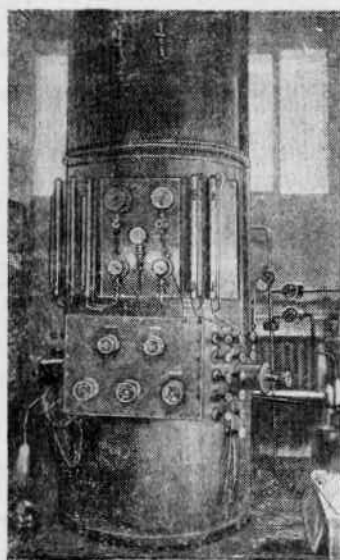
На схеме представлена также силикагелевая адсорбционная установка 8, которая нами не была включена в работу.

При пуске установки выявилось, что в испарителе выносной колонны не происходит накопления Кг — Хе.

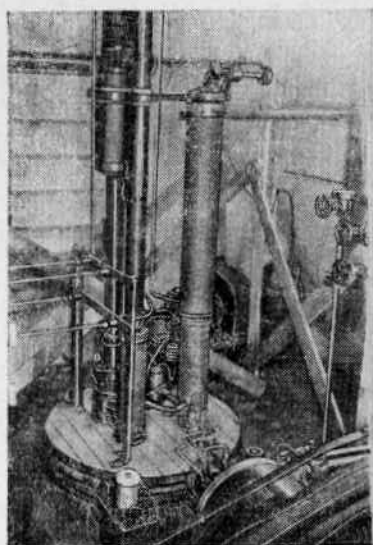
Ежедневная обработка отбираемого концентрата в течение 2—3 недель подтвердила это обстоятельство. Анализ схемы и конструкции аппаратуры выявил, что ничтожное содержание Кг и Хе в концентрате обусловлено неправильным для данной конструкции испарителя направлением потоков в дополнительную колонну. Кислород ранее подавался в трубки испарителя, накапливался в неизменном виде под решеткой и не подвергался испарению, т. е. образовывался мертвый объем¹. Нами было изменено направление потоков — жидкий кислород был направлен в межтрубное пространство испарителя, а газообразный азот в трубки (фиг. 13б). Следует отметить, что испаритель криптоновой колонны должен обладать минимальным объемом для концентрата, что обеспечивает возможность через

¹ Из изложенного отнюдь не следует делать вывод, что кислород не следует подавать в трубки конденсатора (см. конструкцию выносного конденсатора Линде), но при этом надо обеспечить циркуляцию жидкости и ее интенсивное испарение (по аналогии с выпарными аппаратами типа Кесперс). (Автор).

короткий промежуток времени получить концентрат с заданным содержанием Кг и Хе, а также уменьшает эффект возможного взрыва (см. ниже). Свободный объем испарителя рассматриваемой установки равен 2—2,5 л, а так как производительность компрессора равна 90—95 м³ воздуха в час, то минимальную концентрацию Кг в 0,1 % можно было в идеальном случае (при отсутствии потерь Кг), получить через 24 час., а фактически через 40—45 час.



Фиг. 13а.



Фиг. 13б.

Новый пуск установки вновь выявил незначительное извлечение Кг и Хе; несмотря на отбор больших количеств концентрата (4—5 м³ в сутки) выход Кг был незначителен и не превышал 25—30%, что совершенно неприемлемо. Анализ работы криптоновой колонны выявил, что ректифицирующее действие установленных 12 тарелок ничтожно. Вторичная разборка колонны и проверка ректификационной части выявили, что тарелки по существу не функционировали — газ проникал через гидравлический затвор, а не через сетки, что обусловлено было неправильным конструированием тарелки. Повторный пуск установки с новой ректификационной частью криптоновой колонны резко повысил выход Кг—Хе. Этот опыт наглядно показал исключительное значение процесса ректификации на выход Кг и Хе. Без правильно сконструированной ректификационной колонны, снабженной достаточным числом тарелок эффективного действия, не может быть и речи о получении концентрата с значительным содержанием Кг и Хе. В описываемой установке нашло свое частичное отражение ложное представление

о достаточности установления дефлегматора для извлечения Кг. Так, конденсатор выполнен длиной в 1600 мм при общей длине колонны в 3100 мм, а число тарелок соответственно сокращено до 12; длина ректификационной части колонны 900 мм. Мыслилось, что этот конденсатор заменит часть ректификационной колонны и послужит ловушкой для Кг. Исследование работы колонны выявило, что назначение этого конденсатора должно ограничиваться лишь созданием флегмы, а значение его как улавливателя Кг ничтожно.

Без ущерба для процесса улавливания Кг и Хе можно было сократить этот конденсатор в 4—5 раз (при питании его жидким азотом) с одновременным увеличением числа ректификационных тарелок, что повысило эффективность работы установки.

Далее возник вопрос о схеме питания криптоновой колонны (жидким или газообразным O_2). Этот вопрос требует более детального рассмотрения.

Выше было отмечено, что Кг и Хе скапливаются в межтрубном пространстве конденсатора основной колонны. Если колонна работает без выдачи жидкого кислорода (на газ), то Кг может улетучиваться по двум направлениям — с газообразным кислородом и частично с газообразным азотом.

В самом деле накопление Кг в жидком кислороде основного конденсатора может в принципе происходить до тех пор, пока достигнутой концентрации Кг в жидкости не будет соответствовать равновесный состав газовой кислородной фазы, с содержанием 0,0005% Кг; при этой концентрации Кг в газообразном кислороде наступит равенство между количеством Кг, вносимого в аппарат воздухом (0,0001%), и количеством Кг, уносимого из аппарата газообразным кислородом (0,0005%).

Таким образом после определенного периода работы колонны концентрация Кг в жидком кислороде конденсатора основной колонны устанавливается постоянной (при сохранении неизменного уровня жидкости) и Кг в основном удаляется с газообразным кислородом, содержащим предельно 0,0005% Кг.

Из вышеизложенного вытекает бесспорное положение, что с газообразным кислородом уносится в обычных условиях основная масса Кг, а поэтому промывка этого газа является основной операцией получения Кг. Следует отметить, что с эксплуатационной точки зрения несравненно проще и удобнее работать с газообразным кислородом. При подобном методе работы режим основной колонны почти не зависит от режима криптоновой колонны, что является весьма важным с практической точки зрения, ибо наличие криптоновой установки будет оправдано лишь в том случае, если она не окажет отрицательного влияния на основной процесс.

Далее следует отметить, что питание криптоновой колонны газообразным кислородом уменьшает нагрузку испарителя этой колонны. Питание криптоновой колонны газообразным кислородом не изменяет режима основной колонны с точки зрения

взрывоопасности (см. ниже), что также не может вызвать воз-
ражений. Обеспечить нормальный режим всей установки при
переливе жидкого O_2 затруднительно, испаритель криптоновой
колонны заливается жидкостью, что приводит к резкому паде-
нию концентрации Кг.

Мы осуществляем питание криптоновой колонны исклю-
чительно газом, что упростило ведение режима и привело
к равномерной и систематической выработке криптоно-ксеноновой
смеси; ниже приведены некоторые выписки из наших наблюдений,
иллюстрирующие работу установки (отвод в криптоновую ко-
лонну только газообразного O_2).

Выписка 1

Из колонны непрерывно выводится 2 л концентрата в минуту,
продолжительность отбора 2 часа 45 мин. Пропущено концен-
трата — 330 л. После сжигания с H_2 и пропускания через печь
с SiO осталось газа 1,6 л.

Взято газа (из 1,6 л) для анализа 605,5 $см^3$ ($p = 740$ мм рт. ст.).
После поглощения N_2 , O_2 осталось 62 $см^3$. Выход Кг — Хе — Аг
за время отбора (2 часа 45 мин.) равен 165 $см^3$. Часовой выход
Кг — Хе равен 60 $см^3$. Плотность полученной смеси после погло-
щения на Са равна 2,78 (по воздуху). Плотность криптоно-
ксеноновой смеси принята равной 3.034 (90% Кг — 10% Хе).
Содержание Кг — Хе в испытуемом газе 86%. Выход Кг — Хе
за 2 часа 45 мин. равен $165 \cdot 0,86 = 142$ $см^3$. Часовой выход Кг —
Хе — 51,5 $см^3$. Содержание Кг — Хе в концентрате (в %) равно
 $\frac{0,0515}{120} \cdot 100 = 0,043\%$.

Производительность компрессора 90 $м^3/час$. При 100% из-
влечении Кг — Хе суточный выход должен быть равен 2,160 л.
Получено $51,5 \cdot 24 = 1240$ $см^3$ в сутки. Соответственно процент
улавливания равен $\frac{1240}{2160} \cdot 100 = 57,5\%$.

Выписка 2

Из колонны выводится 1 л O_2 в минуту. Продолжительность
отбора 2 часа. Получено газа после сжигания и очистки с SiO
1600 $см^3$. Плотность этой смеси (по воздуху) 1,19. В этом газе
содержится 4,68% Кг — Хе. Количество Кг — Хе в отобранной
пробе $1600 \cdot 0,0468 = 75$ $см^3$. Часовой выход Кг — Хе равен 37,5 $см^3$.

Концентрация Кг — Хе в отбираемом кислороде (концентрате)
0,0625%. Процент улавливания Кг — Хе равен $\frac{37,5 \cdot 24 \cdot 10}{2160} = 41,7\%$.

Выписка 3

Количество отбираемого кислорода 1 л в минуту. Время
отбора 2 часа 30 мин. Получено очищенного газа 2300 $см^3$
(O_2 88%). Плотность смеси 1,24 (по воздуху). В очищенном газе

содержится 7,28% Кг—Хе. Количество Кг—Хе в отобранной пробе $2\,300 \cdot 0,0728 = 168 \text{ см}^3$. Часовой выход Кг—Хе равен 67 см^3 . Концентрация Кг—Хе в отбираемом из колонны кислороде $\frac{0,067}{0,6} = 0,112\%$. Процент улавливания $\frac{67 \cdot 24 \cdot 100}{2\,160} = 74,5\%$.

Выписка 4

Количество отбираемого концентрата 1 л в минуту.

Время отбора 3 часа. Получено после очистки газа $3\,000 \text{ см}^3$. Плотность очищенного газа 1,23. В этом газе содержится Кг—Хе 6,75%. Количество Кг—Хе в отобранной пробе $202,5 \text{ см}^3$. Часовой выход Кг—Хе равен $67,5 \text{ см}^3$. Концентрация Кг—Хе в отбираемом кислороде (концентрате) 0,112%. Процент улавливания Кг—Хе $= \frac{67,5 \cdot 24 \cdot 100}{2\,160} = 75\%$.

Выписка 5

Количество отбираемого концентрата — 1 л в минуту. Время отбора в газометр для анализа 2 часа 15 мин. После сжигания получено $1\,000 \text{ см}^3$ газа. Плотность смеси 1,5. Всего отобрано 210 см^3 Кг—Хе. В смеси содержится 21% Кг—Хе. Часовой выход 73 см^3 . Процент Кг—Хе в концентрате 0,155. Процент извлечения 70. Одновременно учитывалось ежесуточное количество получаемой криптоно-ксеноновой смеси. Ниже приводим примеры типовой работы колонны:

1. Сжигание непрерывно велось 39 час. Получено 2,8 л криптоно-ксеноновой смеси (чистой). Часовой выход $71,5 \text{ см}^3$. Процент улавливания Кг—Хе 79,5%. Процент Кг—Хе в отбираемом кислороде 0,116.

2. Сжигание непрерывно велось 53 часа. Получено 4 л газа. Часовой выход Кг—Хе равен $75,5 \text{ см}^3$. Процент улавливания 84,0%. Процент Кг—Хе в отбираемом кислороде 0,126.

Не останавливаясь детально на разборе недостатков установки, которые приходилось ликвидировать в процессе работы (эти „мелочи“ в практической работе играют решающую роль и могут опорочить принципиально правильную идею), отметим, что в результате приведенных опытов, ряда переделок удалось осуществить отбор концентрата, обеспечивший систематическую выработку 1,4—1,6 л Кг—Хе в сутки с одновременным получением жидкого азота и газообразного кислорода. Средний процент извлечения Кг—Хе не превышает 75—80. Концентрация Кг—Хе не превышает 0,10—0,12%, что обусловлено системой непрерывного вывода концентрата (см. ниже). Крайне важно было подтвердить теоретически бесспорную возможность получения значительной концентрации Кг в жидком кислороде испарителя криптоновой колонны. Однако подобные опыты опасны вследствие одновременного накопления ацетилена (см. ниже), а поэтому мы ограничились следующей методикой

исследований. После установления нормального режима установки выводилось непрерывно в течение 15—20 дней определенное количество концентрата и определялись концентрации Кг в отбираемом кислороде (концентрате), а также процент улавливания (за сутки). При новом пуске установки (после отогрева) вновь повторялись аналогичные опыты, но с уменьшенным выходом концентрата. Опыты произведены с выводом 5; 3; 2 и 1 л концентрата в минуту. Эти опыты выявили, что уменьшение количества выводимого концентрата (при сохранении неизменного уровня жидкости в испарителе выносной колонны) бесспорно повышает концентрацию Кг в кислороде; при выводе 5 л O_2 в минуту концентрация Кг не превышала 0,025—0,028 %, а при выводе 1 л O_2 в минуту концентрация Кг достигала 0,1—0,12 %, т. е. уменьшение количества выводимого концентрата не приводило к уменьшению количества полученного в сутки Кг—Хе, а к увеличению его. Несомненно, что логично было бы на 2—3 дня прекратить выпуск концентрата из колонны, а затем определить при неизменном уровне жидкости концентрацию Кг в нем, но условия работы установки, обслуживающей ряд заводов и лабораторий, не позволили нам пойти на столь рискованные опыты.

Опасность подобных опытов по получению в криптоновой колонне концентрата с более высоким содержанием Кг (выше 0,1—0,15 %) обусловлена тем, что параллельно с накоплением Кг происходит накопление в жидком кислороде (концентрате) углеводородов, а особенно ацетилена, что создает условия для взрыва аппарата. Накопление ацетилена является единственным принципиальным затруднением к прямому получению концентрата с более высоким содержанием криптона, а между тем, получение богатого концентрата, совершенно обязательно, ибо этот фактор определяет, в основном, технико-экономические показатели процесса.

Необходимость промежуточного выделения ацетилена и других углеводородов для последующего осуществления процесса концентрирования Кг очевидна, что накладывает свой отпечаток на оформление всего технологического процесса получения Кг.

В свете указанного представляется необходимым осветить более подробно вопрос о значении углеводородов в криптоновой технологии и методах их удаления; в частности, изложить основные результаты наших работ по каталитическому окислению ацетилена.

VI. РОЛЬ АЦЕТИЛЕНА В КРИПТОНОВОЙ ТЕХНИКЕ И МЕТОДЫ ЕГО УДАЛЕНИЯ

На начальной стадии развития техники глубокого охлаждения и эксплуатации кислородных аппаратов выявилось, что без видимой причины и очевидных импульсов происходят взрывы весьма ощутительной силы и с значительными разрушительными последствиями. Так, Ж. Клод в 1908 г. получил первое сообще-

ние о взрыве кислородного аппарата вблизи Льежа; на месте происшествия Ж. Клод убедился в страшной разрушительной силе взрыва (три убитых, разрушение стен здания, аппаратуры). Подобной силы взрывы бывают весьма редко, но само описанное явление отнюдь не является единичным; установлены многочисленные случаи взрыва аппаратуры. Если учесть, что современные кислородные и азотные аппараты являются весьма мощными и дорогостоящими сооружениями, то станет ясным, сколь серьезно описанное явление. В свете сказанного не удивительно, что многочисленные исследователи (Ж. Клод, Pollitzer'a, а также Н. Rasch [72], Berthelots и. Vieille [73], А. Фалькевич и И. Стрижевский [74], П. Бурбо и И. Ишкин [75], Иванов, Гутцайт и Лужецкий [76], Никитин [77], Elerf и Hoffman [78], С. Казарновский [79] и др.) заинтересовались рассматриваемым вопросом, причем оказалось, что в большинстве случаев взрыву сопутствует значительное содержание ацетилена в жидком кислороде и исходном воздухе.

Содержание ацетилена в воздухе не является постоянной величиной, а зависит от месторасположения кислородных заводов — наличия вблизи завода ацетиленовых станций, коксовых печей, карбидных и цианамидных установок, объема сварочных работ. Количество ацетилена во всасываемом воздухе зависит еще от направления ветра, места засоса воздуха и пр. Так, по данным Е. Финкельштейн [80] среднее содержание ацетилена в воздухе на территории ДЗМО¹, составляет $2 \cdot 10^{-6}$ — $8 \cdot 10^{-6}\%$.

Следует указать, что наличие примесей ацетилена в жидком кислороде не приводит незамедлительно к взрыву — эта смесь может долго существовать без всяких последствий. Были произведены многочисленные опыты по взрыву ацетилена с жидким O_2 (опыты Pollitzer, института азота), которые позволяют сделать вывод, что система O_2 — C_2H_2 при наличии твердых отложений последнего взрывается в присутствии инициаторов.

Какова же природа инициатора? Ж. Клод [81] высказал предположение, что подобным инициатором является озон. Это предположение было подтверждено опытным путем Ж. Клодом и его сотрудниками (Рибо и др.), а также институтом азота. Константиновой-Шлезингер удалось флюоресцентным методом установить, что среднее содержание озона в воздухе составляет $10^{-7}\%$. Таким образом по досадному стечению обстоятельств возможно совместное существование жидкого кислорода, ацетилена, озона.

Были высказаны другие предположения о причинах взрыва кислородных аппаратов (образование ацетиленистой меди, попадание масляных паров и пр.), но мы полагаем, что предположение Ж. Клода о причине взрыва аппаратов является наиболее обоснованным. Подробное изложение теории данного вопроса выходит за рамки настоящей работы.

Упругость паров ацетилена при температуре $90^\circ K$ (темпера-

¹ Днепропетровский завод металлургического оборудования.

тура жидкого кислорода) составляет $6 \cdot 10^{-4}$ мм рт. ст (по данным Pollitzer'a), естественно, что ацетилен как нелетучий компонент должен аккумулироваться в междутрубном пространстве конденсатора кислородной колонны. В действительности это не совсем точно; по данным И. Ишкина и П. Бурбо в литре жидкого кислорода растворяется $4,8 \text{ см}^3$ ацетилена. В состоянии насыщения парциальное давление ацетилена составит $6 \cdot 10^{-4}$ мм рт. ст. или $0,8 \cdot 10^{-6}$ ата. Естественно, что если парциальное давление в воздухе превысит $\frac{1}{5}$ этой величины, то будет происходить дальнейшее накопление ацетилена в жидком кислороде с образованием весьма опасной твердой ацетиленовой фазы; если же ацетилена в воздухе не будет, то произойдет процесс самоочищения жидкого кислорода от ацетилена и унос последнего газообразным кислородом.

При получении Кг мы подвергаем удаляемый газообразный кислород промывке, орошению, а поэтому, естественно, удерживаем весь ацетилен совместно с Кг и Хе в жидкости (концентрате). В связи с этим опасность взрыва весьма усугубляется, что явствует из того положения, что при получении концентрата с содержанием 0,2% Кг мы производим обогащение в 400 раз (по сравнению с содержанием Кг в кислороде), а тем самым содержание ацетилена в концентрате может достигнуть взрывоопасной концентрации даже при самом минимальном содержании ацетилена в воздухе.

Так как содержание ацетилена в воздухе — величина не изменяющаяся, то необходимо систематически производить анализы содержания ацетилена в концентрате и согласовывать с полученными результатами предел концентрирования Кг (0,01; 0,15; 0,2%) в жидком кислороде.

Для предотвращения накопления ацетилена в конденсаторе основной колонны целесообразно осуществить непрерывный или периодический слив жидкого кислорода из конденсатора основной колонны в криптоновую колонну.

Каковы же методы удаления ацетилена и предотвращения взрывов? Обычно для предупреждения попадания ацетилена в разделительный аппарат прокладывают всасывающий трубопровод на значительном расстоянии от источников ацетилена или же на значительной высоте. Практикуется прокладка двух всасывающих трубопроводов в разных направлениях для переменного пользования ими в зависимости от направления ветра. Обычно производится также периодический слив жидкого кислорода в атмосферу, что явно нецелесообразно и мало эффективно.

В современных установках Клода—Линде устанавливается дополнительный, выносный конденсатор-испаритель, при этом накопление ацетилена происходит не в основном конденсаторе, а в выносном. Из последнего также осуществляется частичный слив жидкого кислорода в атмосферу. Эти методы не дают, однако, принципиального решения вопроса.

Принципиально возможны следующие методы удаления ацетилена из воздуха:

1) Очистка воздуха от C_2H_2 до поступления его в разделительный аппарат методами: а) адсорбции C_2H_2 активированным углем на всасывающей линии; б) каталитическое окисление ацетилена с использованием тепла сжатия воздуха ($140-150^\circ C$). Последний метод был испытан физико-химическим институтом в Днепропетровске и по мнению исследователей дал удовлетворительные результаты. Не входя в детальное рассмотрение данной работы упомянутого института, отметим, что мы весьма пессимистически оцениваем промышленную пригодность этого метода.

2) Сорбция ацетилена силикагелем. При этом возможны два варианта: а) сорбция C_2H_2 из холодного воздушного потока после теплообменника (до дроссельного вентиля)—предложение Лобашева [82]; б) сорбция C_2H_2 силикагелем из сжиженного воздуха с установлением адсорберов на линии подачи жидкого воздуха из куба в верхнюю колонну (предложение Ишкина и Бурбо [83]).

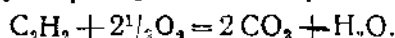
Это предложение более реально и вполне реализуемо; при этом, однако, возникает вопрос о возможности значительного и одновременного накопления на поверхности силикагеля кислорода, ацетилена и превращения этих адсорберов в источник грозных взрывов. Крайне важно произвести анализ десорбируемого газа и определить содержание в нем O_2 , C_2H_2 , Kг, Хе. В случае наличия озона в жидком воздухе он также весь будет бесспорно адсорбироваться силикагелем, а наличие на поверхности адсорбента твердых отложений ацетилена, орошаемых потоком обогащенной кислородом жидкости, требует осторожной оценки рассматриваемого метода. Кроме того, эти адсорберы несколько усложняют коммуникацию схемы, увеличивают холодопотери, требуют периодического переключения с адсорбции на десорбцию и наоборот.

В интересующем нас случае получения Kг упомянутые адсорбера могут служить дополнительным источником потерь Kг.

Для удаления ацетилена мы предложили в 1938 г. другой метод, который находится в полном соответствии с появившимися впоследствии заграничными публикациями. Сущность этого метода сводится к тому, что концентрат (т. е. кислород с содержанием 0,1—0,2% Kг и примесями ацетилена) выводится периодически из колонны, газифицируется, а затем подвергается процессу каталитического окисления ацетилена с последующим поглощением примесей CO_2 , H_2O . Полученный после печи концентрат (O_2 — Kг), лишенный ацетилена, подвергается в дополнительных колоннах дальнейшему процессу ректификации для получения богатого по содержанию Kг концентрата (вплоть до чистого Kг). Так как испаритель криптоновой колонны размещается в бетонированной яме, то при описанном методе работы происходит локализация возможного взрыва. Больше того, подобный метод работы приводит к тому, что получение Kг и Хе не только не увеличивает взрывоопасность, а является бесспорным средством для полного элиминирования кислородных аппаратов от взрыва.

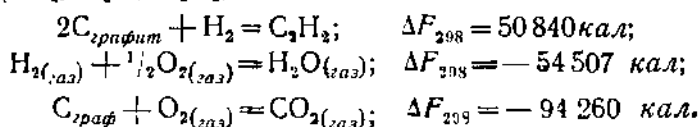
В. Малюсовым по нашему заданию были выполнены в лаборатории редких газов ВЭИ детальные опыты по каталитическому окислению ничтожных примесей ацетилена в кислородном потоке. Ниже дано сжатое изложение основных вопросов рассматриваемого процесса.

Процесс каталитического окисления ацетилена происходит по следующему суммарному стехиометрическому уравнению:

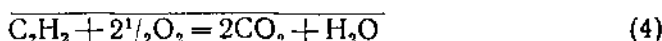


В литературе отсутствуют данные по каталитическому окислению ацетилена; по данным Ле-Шателье при гетерогенном окислении ацетилено-воздушной смеси с содержанием 7,74% C_2H_2 в качестве продуктов реакции образуются CO_2 и H_2O . Подобные опыты с меньшими концентрациями ацетилена в кислородно-ацетиленовой смеси выполнены нами совместно с Ж. Ковалем, выводы получены аналогичные.

Для суждения о возможности протекания реакции целесообразно произвести термодинамический подсчет константы равновесия интересующей нас реакции. Для этого воспользуемся значениями свободных энергий исходных и конечных продуктов реакции (CO_2 , H_2O , C_2H_2):



Суммируя реакции, получим:



Соответственно ΔF суммарной реакции (4) равно 293 867 кал.

$$\Delta F = -R \cdot T \cdot \ln K, \quad (47)$$

$$K = \frac{a_{\text{CO}_2}^2 \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}}{a_{\text{C}_2\text{H}_2} \cdot a_{\text{O}_2}^{3/2}}, \quad (48)$$

$$293\,867 = -1,986 \cdot 298 \cdot 2,303 \cdot \lg K,$$

$$\lg K = \frac{293\,867}{1,986 \cdot 298 \cdot 2,303} = 216; \quad K = 10^{216}.$$

Приведенный расчет показывает, что интересующая нас реакция необратима и протекает легко до конца.

$$\lg K = \lg \frac{p_{\text{CO}_2}^2 \cdot p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{C}_2\text{H}_2} \cdot p_{\text{O}_2}^{3/2}}$$

(бесспорно, однако, что механизм реакции не отображается приведенным выше уравнением; ряд исследователей: Steacie и.

Mc Donald [84], Kistiakowsky und Lenher [85], Spence [86] и др. полагают, что первоначальным продуктом реакции окисления C_2H_2 является глиоксаль).

При исследовании этой каталитической реакции нами были испытаны ряд катализаторов, приготовленных различными способами; испытанию подвергнуты окиси ванадия, никеля, марганца, меди. Выявлено, что наибольшей активностью обладают активная двуокись марганца, приготовленная по методу Грему [87], окись меди, полученная осаждением щелочью из медного купороса, и двухкомпонентный гопкалит, состоящий из смеси окислов меди и марганца.

В процессе экспериментирования было выявлено влияние концентрации ацетилена в исходном газе на степень окисления. Оказалось, что для всех испытанных катализаторов степень окисления ацетилена увеличивается с понижением его начальной концентрации, а при низких концентрациях ацетилена (ниже 0,001%) степень очистки практически равна 100% даже при температуре порядка 150—160°C. Так, при температуре 150°C и объемной скорости 3000 на катализаторе MnO_2 (прессованная продажная двуокись марганца) были получены следующие результаты [88] (табл. 25).

Таблица 25

Начальная концентрация ацетилена в смеси в %	0,002	0,02	0,05	0,10	0,20	0,30	0,40	0,60	0,80	1,0
%окисления	99,9	99,8	98,7	97,3	96,8	95,5	95,15	94,93	94,7	94,10

Повышение температуры приводит к резкому возрастанию степени окисления ацетилена. В табл. 26 представлена упомянутая зависимость для ряда катализаторов.

Таблица 26

°C	Катализатор			
	Активная MnO_2	Гопкалит	CuO	Продажная MnO_2
150	99,30	99,82	99,95	—
175	99,77	99,99	99,99	95,70
200	99,95	100,00	100,00	99,70
250	99,99	100,00	100,00	99,97
300	100,00	—	—	100,00

марганца с начальным содержанием ацетилена 0,05% при температуре 200°C.

Таблица 27

Объемная скорость	3 000	6 000	9 000	12 000	20 000
% окисления	99,97	99,82	99,23	98,05	91,7

В табл. 28 приведены данные, полученные на катализаторе CuO с начальным содержанием ацетилена 0,2% при температуре 200° С.

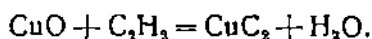
Таблица 28

Объемная скорость	3 000	9 000	15 000
% окисления	100,0	99,9	99,8

Полученные данные позволяют сделать суммарный вывод, что при температуре 200—250° С на катализаторах окись меди, двуокись марганца, гопкалите можно достичь полного разложения ацетилена, а тем самым совершенную очистку концентрата от ацетилена.

Необходимо отметить, что при применении окиси меди в качестве катализатора температура реакции не должна быть ниже 175—200° С во избежание образования взрывчатых соединений окиси меди с ацетиленом. Образование и разложение этих соединений было замечено в массе катализатора даже при температуре 150° С, а выше этой температуры происходит полное разложение упомянутого соединения (при нормальном давлении).

Так как при реагировании окиси меди на холоду с ацетиленом образуется вода, а наличие красного осадка ацетиленистой меди Cu_2C_2 не наблюдается, то можно предположить, что в основе образующегося взрывчатого соединения лежит CuC_2 , образующаяся, по видимому, по реакции



Это предположение подтверждается данными Siderbaum [89], который получил из растворов солей окиси меди действием ацетилена черный взрывающийся порошок эмпирического состава $12 \text{ CuC}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Бесспорно, что ацетилен как соединение, обладающее большим запасом свободной энергии и ничтожной растворимостью в жидком O_2 , является наиболее опасной примесью воздуха; это, однако, не означает, что следует вовсе игнорировать возможность аккумуляции других углеводородов в жидком кислороде. В соответствии с этим при проектировании печи для окисления ацетилена целесообразно повысить температуру до 500—600° С для разложения других углеводородов.

Размеры подобной печи ничтожны; так, для установки $6\,800 \text{ м}^3$ воздуха в час надо выводить $7\text{--}8 \text{ м}^3$ концентрата в час, а для запаса примем количество выводимого газа равным 20 м^3 .

Соответственно при объемной скорости 3000 получим объем печи равным

$$\frac{20000}{3000} = 7 \text{ л.}$$

Между тем, опыты показывают, что для разложения ацетилена допустимая объемная скорость значительно превышает 3000 (до 8000—9000), что приведет к дальнейшему уменьшению габаритов печи.

В заключение следует отметить, что вывод концентрата следует осуществить так, чтобы обеспечить мгновенное и полное испарение жидкости с целью избежания отложения твердого ацетилена на трубках выводной коммуникации. Соответственно концентрат подвергается испарению теплым воздухом, горячей водой, а затем направляется в газгольдер для последующего компримирования и направления в каталитическую печь.

VII. СХЕМА ПРОМЫШЛЕННОЙ УСТАНОВКИ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ K_r И Xe В КАЧЕСТВЕ ПОБОЧНОГО ПРОДУКТА ПРОЦЕССА

1. Описание технологической схемы

На основе выполненных нами работ по получению K_r и Xe, исследования равновесных соотношений бинарной системы O₂ — K_r и процесса каталитического окисления ацетилена представилось возможным в сотрудничестве с автогенным заводом разработать схему промышленной установки для получения рассматриваемых газов.

Успешная и безболезненная для режима основной колонны эксплуатация криптоновой установки позволит включить дополнительные криптоновые аппараты ко всем действующим и вводимым в эксплуатацию крупным азотным и кислородным агрегатам.

Автогенным заводом при участии лаборатории редких газов ВЭИ выполнен первый рабочий проект подобной установки производительностью 6800 м³ воздуха в час. Аппаратура изготовлена, завершается монтаж установки. Пуск этой установки будет произведен в ближайшие месяцы.

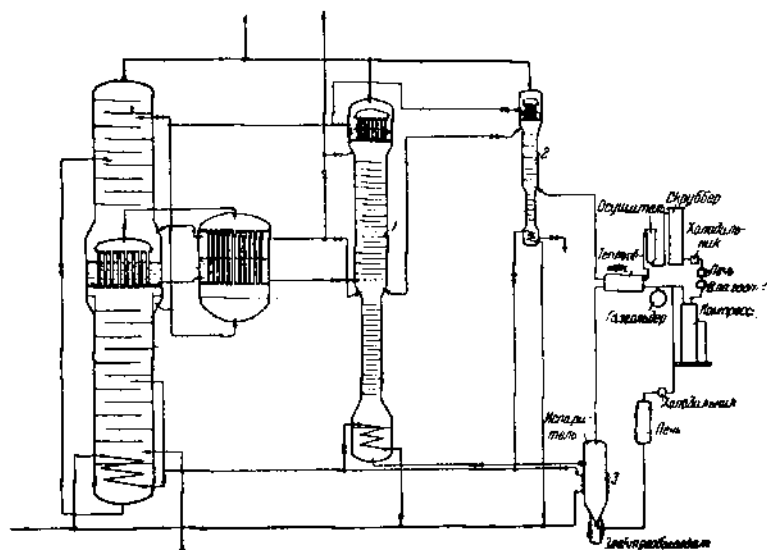
Принципиальная технологическая схема (фиг. 14) разработана в соответствии с вышеизложенным материалом:

1) В криптоновый аппарат подается в основном газообразный кислород. Одновременно предусмотрена коммуникация для частичного отвода жидкого кислорода с целью вывода ацетилена из конденсатора основной колонны в криптоновый аппарат.

2) Схема базируется на бесспорном теоретическом выводе, что при условии промежуточного вывода ацетилена можно ректификаровать кислородно-криптоновую смесь с получением концентрата, содержащего не 0,1—0,2%, а 10—20% K_r и выше

(при соответствующем температурном режиме аппарата можно ректификацию кислородно-криптоновой смеси производить вплоть до получения практически чистого Kr , но это потребует ряда аппаратов с последовательно осуществляемым выводом углеводородов).

Как видно из схемы¹ (фиг. 14) криптоновая установка состоит из двух ректификационных аппаратов — первого аппарата 1 и дополнительного аппарата 2. В первом аппарате получаем бедный концентрат с содержанием 0,1—0,2% Kr , а в дополнительном аппарате богатый концентрат с содержанием 10—20% Kr .



Фиг. 14. Схема промышленной установки для получения Kr и Xe в качестве побочного продукта процесса.

Оба аппарата имеют в верхней части конденсаторы для получения флегмы, а в нижней части испарители для получения погона. В межтрубное пространство конденсатора подается жидкий азот, а в межтрубное пространство испарителя можно в зависимости от данных материального и теплового баланса всей установки глубокого холода подавать сжатый воздух (как показано на фиг. 14) или газообразный азот из-под крышки конденсатора кислородной колонны. В проекте данной установки принят последний из отмеченных вариантов (подается газообразный азот $p = 5,56 \text{ ат}$). Соответственно при установившемся режиме азот, сконденсированный в испарителе первого криптонового аппарата, подается в межтрубное пространство конденсатора этого же аппарата.

¹ На фиг. 14 представлены лишь принципиальные настоящего схемы, которые более подробно развиты в тексте настоящего раздела.

Газообразный кислород из первого криптонового аппарата направляется в соответствующую ветвь теплообменника кислородной установки. Полученный в нижней части первого криптонового аппарата концентрат (жидкий) выводится для выделения ацетилена — количество выводимого концентрата лимитируется не заданной концентрацией криптона (0,1—0,2%), а содержанием в нем (концентрате) ацетилена, и не является, по существу, неизменной величиной.

Испарение концентрата, выводимого из криптонового аппарата 1, можно осуществить по двум вариантам:

1) теплым воздухом высокого давления или горячей водой (испарение надо производить быстро — см. выше); полученный газообразный концентрат отводится в газгольдер, а затем сжимается и направляется в печь для окисления ацетилена, последующей сухой декарбонизации и осушки, а затем в дополнительный ректификационный аппарат;

2) испарение производится в испарителе автоматического действия 3 (фиг. 14), который расположен вне кожуха колонны и утоплен в бетонированной яме.

Периодическим осуществляется слив жидкого кислорода в этот испаритель, в котором затем испарение производится под давлением, что повышает температуру жидкости, а тем самым парциальное давление ацетилена. Последнее обстоятельство уменьшает возможность образования твердых отложений C_2H_2 на стенках аппарата; упомянем попутно, что при $p = 1 \text{ атм}$ $1 \text{ м}^3 O_2$ уносит с собой $0,2 \text{ см}^3 C_2H_2$, при $p = 3,5 \text{ атм}$ соответственно $3 \text{ см}^3 C_2H_2$, а при $6,5 \text{ атм}$ $15 \text{ см}^3 C_2H_2$, при 14 атм $72 \text{ см}^3 C_2H_2$. Полученный под давлением концентрат проходит далее описанный выше путь (окисление C_2H_2 и т. д.). Применение второго варианта испарения концентрата не требует кислородного компрессора и имеет ряд преимуществ, но его осуществление связано с некоторыми трудностями.

Дополнительный криптоновый аппарат для установки производительностью 6800 м^3 воздуха в час ничтожен по своим размерам. Конденсатор этой колонны также охлаждается жидким азотом, подаваемым из испарителя основной криптоновой колонны. Погон в этой колонне создается двумя теплыми потоками — воздухом высокого давления и концентратом первой криптоновой колонны.

Полученный в дополнительной колонне концентрат, как весьма ценный, не следует выводить в газгольдер, а сливать в небольшой сосудик, погруженный в ванну жидкого O_2 или N_2 , и газифицировать в баллон с специальным вентилем, обеспечивающим полное отсутствие пропуска газа.

2. Некоторые расчетные данные

В настоящем разделе приведены некоторые принципиальные расчетные соображения, которые могут представить интерес при последующем проектировании криптоновых установок.

Следует отметить, что методика некоторых расчетов (тепло-

вые балансы, определение поверхности теплообменных аппаратов и пр.) идентична обычным расчетным методам, применяемым в общей технике глубокого охлаждения, и в настоящей работе подробно не приводится.

Количество Kr, получаемого с установки, производительностью 6800 м³ воздуха в час при проценте извлечения 0,8, составит:

$$\frac{6800 \cdot 0,000108 \cdot 0,8}{100} = 6 \text{ л/час}$$

(при 100% выходе количество получаемого криптона составит 6,8 л/час).

Кислород, поступающий из основной колонны в первый криптоновый аппарат, содержит 6% N₂; соответственно часовое количество газа, направляемое в криптоновый аппарат, равно 1500 м/час. Содержание Kr в этом газе составляет 0,0004%; задаваясь содержанием Kr в концентрате, равным 0,1%, получим количество газа, поступающее в дополнительный криптоновый аппарат¹:

$$\frac{6,8 \cdot 100}{0,1} = 6800 \text{ л} \sim 7 \text{ м}^3 \text{ газа.}$$

Количество же газа, выводимого из первого криптонового аппарата I, может значительно превысить эту величину. Если мы осуществим вывод A м³ газа из первого криптонового аппарата, то возврату в этот аппарат подлежит B = (A - 7) м³ газа. При установившемся режиме работы концентрация Kr в первом криптоновом аппарате сохранится неизменной и составит 0,1%.

Определим флегмовое число в первом криптоновом аппарате. Минимальное значение флегмового числа определится из уравнения (49):

$$V_{\min} = \frac{z_f - x_d}{x_f - z_f}, \quad (49)$$

где z_f — содержание Kr в исходном газе, а x_d и x_f соответственно содержание Kr в дистиллате и в жидкости, равновесной пару z_f . Принимая процент потерь в криптоновой колонне равным 10%, получим значение $x_d = 0,4 \cdot 10^{-4}\%$.

Выше мы установили, что равновесное соотношение жидкость — пар для системы O₂ — Kr отображается уравнением

$$\lg \frac{p_1}{p_1^0 N_1} = \frac{K}{T} N_2^2 \quad (43)$$

или

$$\lg \frac{p_1}{p_1^0 x} = \frac{K}{T} (1 - x)^2, \quad (50)$$

¹ В последующем изложении принимаем содержание Kr в воздухе равным 0,0001% (точнее 0,000108%).

где $K=30$. Для малых концентраций $Kг$ можно принять значение $(1-x)^2=1$; соответственно уравнение (50) примет вид:

$$\lg \frac{p_1}{p_1^0 \cdot x} = \frac{K}{T}. \quad (51)$$

Воспользуемся уравнением (51) для определения состава равновесной жидкости (x_1). Давление в криптоновом аппарате примем равным $1,1 \text{ ата}$ ($T=91^\circ \text{ К}$). Соответственно уравнение (51) представится следующим образом:

$$\lg \frac{p_1}{p_1^0 \cdot x} = \frac{30}{91};$$

$$p_1 = 2,14 \cdot p_1^0 \cdot x.$$

Упругость паров чистого $Kг$ определяем по одному из уравнений, приведенных в гл I; p_1^0 при $T=91^\circ \text{ К}$ равно 495 кг/м^2 . Соответственно $p_1 = 2,14 \cdot 495 \text{ х}$. Одновременно можем написать, что парциальное давление $Kг$ в газовой фазе (p_1 равно произведению концентрации $Kг$ в газовой фазе z на общее давление p , т. е. $p_1 = z \cdot p = 2,14 \cdot 495 \text{ х}$, откуда

$$z = \frac{2,14 \cdot 495}{11\,000} x = 0,097 x.$$

Для рассматриваемого случая получим следующее значение x_p равное:

$$x = \frac{z}{0,097} = \frac{4 \cdot 10^{-4}}{0,097} = 41 \cdot 10^{-4} \%$$

Подставляя полученные значения в уравнение (49), получим

$$V_{\text{min}} = \frac{4 - 0,4}{41 - 4} = 0,097 \sim 10\%.$$

Флегмовое число определяет в основном энергетические затраты на получение $Kг$, а поэтому крайне важно экспериментальным путем уточнить значение V . Для первой промышленной установки V принято равным 20%; это значение V определяет тепловую нагрузку конденсатора криптоновой колонны, ибо количество газа, подлежащее конденсации в трубках конденсатора, составит тогда $1\,500 \cdot 0,2 = 300 \text{ м}^3/\text{час}$.

При описании схемы мы отметили, что хладагентом в межтрубном пространстве конденсатора является жидкий азот, отводимый из основной кислородной колонны. Не отразится ли подобный отвод жидкого азота на режим верхней части основной кислородной короны. Для ответа на этот вопрос определим потребное количество жидкого азота для конденсации 300 м^3 кислорода.

Скрытая теплота конденсации 300 м^3 кислорода (с содержанием 5—6% N_2) составит $300 \cdot 1,42 \cdot 49,6 = 21\,100 \text{ кал/час}$; удель-

ный вес O_2 — 1,42; теплота конденсации 49,6 кал/кг. Количество испаряемого азота G_{N_2} составит

$$G_{N_2} = \frac{21\,000}{40,6} = 520^1 \text{ кг/час.}$$

Вычисленное значение G_{N_2} составляет 15% от всего количества азота, подаваемого в верхнюю колонну, а между тем, в разделе 1 данной главы отмечено, что без нарушения режима верхней колонны можно отводить из-под крышки конденсатора в турбодетандер не менее 20% азота, что превышает приведенное нами значение (15%).

Отсюда можно сделать вывод, что отвод для конденсации требуемой части азота в испаритель криптонового аппарата с последующим его испарением в межтрубном пространстве конденсатора того же аппарата для образования кислородной флегмы не отразится на режиме основной кислородной колонны.

Определим попутно поверхность теплообмена конденсатора первого криптонового аппарата. Тепловая нагрузка $Q = 21\,100 \text{ кал/час}$. Азот в межтрубном пространстве кипит под давлением 1,5 ат; соответственно разность температур между испаряемым азотом и конденсирующимся кислородом составит $92,0 - 80,3 = 11,7^\circ$.

Общий коэффициент теплопередачи K определяется из уравнения (52)

$$K = \frac{1}{\frac{1}{\alpha_1} + \frac{\delta}{\lambda} + \frac{1}{\alpha_2}}, \quad (52)$$

где α_1 — коэффициент теплоперехода от конденсирующего кислорода к стенке определится по формуле Нуссельта и составляет $1\,970 \text{ кал/м}^2 \text{ час } ^\circ\text{C}$;

α_2 — коэффициент теплоперехода от стенки трубки к кипящему азоту определяется по формуле Крайдера-Джиллиана и составляет $3\,755 \text{ кал/м}^2 \text{ час } ^\circ\text{C}$.

Для трубок размером 6,2/7 мм толщина стенки составит 0,0004 м, а λ — теплопроводность меди равна $300 \text{ кал/час } ^\circ\text{C}$.

Подставляя эти значения в уравнение (52), получим

$$K = \frac{1}{\frac{1}{1\,970} + \frac{0,0004}{300} + \frac{1}{3\,755}} = 1\,292 \text{ кал/м}^2 \text{ час } ^\circ\text{C}.$$

Поверхность конденсатора определится из уравнения

$$F = \frac{Q}{K \cdot \Delta t} = \frac{21\,100}{1\,292 \cdot 11,7} = 1,4 \text{ м}^2. \quad (53)$$

Аналогично определяется поверхность теплообмена испарителя криптонового аппарата. Коэффициент теплоперехода α_1 от конденсирующего азота к стенке трубки по формуле Нуссельта

¹ G_{N_2} — теплота конденсации азота при $p = 6 \text{ ат}$, ибо азот до поступления в межтрубное пространство конденсатора сжижается в испарителе криптоновой колонны.

составит $2190 \text{ кал/м}^3 \text{ час } ^\circ\text{С}$, а для кипящего кислорода по формуле Крайзера-Джиллиана $1095 \text{ кал/м}^3 \text{ час } ^\circ\text{С}$. Общий коэффициент теплопередачи K составляет 731. Тепловая нагрузка 21100 кал/час . Разность температур между конденсирующимся азотом $p=6 \text{ ат}$ и кипящим кислородом (92° К) составляет $96,5 - 92 = 4,5^\circ$. Соответственно поверхность теплообмена F составит

$$F = \frac{Q}{K \cdot \Delta t} = \frac{21000}{731 \cdot 4,5} = 6,47 \sim 6,5 \text{ м}^2.$$

Поверхность испарителя надо брать с некоторым избытком, а при конструктивном оформлении этого аппарата следует избегать возможности образования неподвижных слоев жидкости, не подвергаемых процессу испарения, а объем жидкого O_2 надо свести к минимуму, что ускорит получение концентрата заданной крепости. По конструкции автогенного завода газобразный азот поступает в межтрубное пространство испарителя; жидкий кислород направляется по центральной трубе ($d=75-80 \text{ мм}$) рассматриваемого аппарата, а затем снизу вверх поступает в трубки диаметром $6-7 \text{ мм}$ для испарения. Предполагается, что жидкий кислород в мелких трубках в большей степени насыщен паром по сравнению с жидким кислородом в центральной трубе ($75-80 \text{ мм}$). Вследствие этого он будет, естественно, иметь меньший удельный вес, что обусловит его циркуляцию по трубкам и интенсивное испарение.

Определим диаметры верхней и нижней части первого криптонового аппарата. Через верхнюю часть аппарата проходит $1500:1,42=2130 \text{ кг (G)}$ газа. Примем скорость пара равной $0,25 \text{ м/сек}$. Диаметр колонны определится из уравнения

$$D = \sqrt{\frac{4 \cdot Gv}{\pi \cdot 3600 \cdot w}}, \quad (54)$$

где G — количество поднимающихся паров в кг ;

v — удельный объем ($0,138 \text{ м}^3/\text{кг}$ для параметров работы аппарата);

w — скорость паров, поднимающихся в аппарате ($0,25 \text{ м/сек}$).

Подставляя соответствующие величины в уравнение (54), получим

$$D = \sqrt{\frac{4 \cdot 2130 \cdot 0,138}{3,14 \cdot 3600 \cdot 0,25}} = \sim 650 \text{ мм}.$$

Диаметр изготовленного аппарата равен 700 мм , что соответствует скорости пара $0,21 \text{ м/сек}$.

Количество пара, проходящее через нижнюю часть криптонового аппарата, равно $300 \cdot 1,42=426 \text{ кг}$. Задаваясь скоростью пара $0,1 \text{ м/сек}$, получим следующее значение для диаметра нижней части:

$$D_2 = \sqrt{\frac{4 \cdot 426 \cdot 0,14}{3,14 \cdot 3600 \cdot 0,1}} = 450 \text{ мм}.$$

Определим число ректификационных тарелок. Обычные графические методы расчета числа ректификационных тарелок

(Mac-Cabe и E. Thille, W. Merkel) для рассматриваемого случая не приемлемы. В криптоновом аппарате мы осуществляем исключительно большое по сравнению с обычными ректификационными процессами обогащение (200—400 раз) и одновременно оперируем с крайне ничтожными концентрациями тяжелокипящего компонента, упругость паров которого в 30—35 раз меньше упругости паров второго компонента разгоняемой смеси.

Как известно, для любого сечения колонны 1—1 (фиг. 15) справедливы уравнения баланса

$$G = g + D, \quad (55)$$

$$G \cdot y = gx + D \cdot y_D. \quad (56)$$

Здесь G — количество пара, поднимающегося в данном сечении колонны в единицу времени;

g — количество жидкости, протекающее через данное сечение колонны в единицу времени;

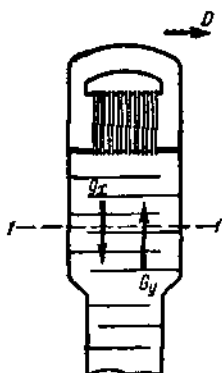
D — количество дистиллата в единицу времени;

y_1 и y_D — содержание данного компонента Кг в парах и в дистиллате;

x — содержание данного компонента в жидкости.

Совмещение приведенных уравнений (55) и (56) даст уравнение рабочей линии ректификации

$$y = \frac{g}{G} x + \frac{G-g}{G} y_D \quad (57)$$



Фиг. 15. Схема орошения верхней колонны.

Напомним, что число ректификационных тарелок зависит от принятого значения флегмового числа V ($\frac{g}{G} = V$). Увеличение флегмового числа уменьшает требуемое количество ректификационных тарелок, но увеличивает расход энергии на получение Кг (и требуемое количество жидкого азота, что может нарушить режим основной кислородной колонны). Выше мы показали, что, принимая V равным 0,2, мы не нарушаем режима основной колонны. Сохраним это значение при последующих расчетных выкладках, но попутно отметим, что значение $V = 0,2$ мы считаем несколько завышенным.

В соответствии с указанным уравнение (57) примет следующий вид:

$$y = 0,2 \cdot x + (1 - 0,2) y_D, \quad (58)$$

а так как y_D принят нами равным $0,4 \cdot 10^{-4} \%$ или $4 \cdot 10^{-7}$ объемных долей, то

$$y = 0,2 \cdot x + (1 - 0,2) 4 \cdot 10^{-7}$$

или

$$y = 0,2 \cdot x + 3,2 \cdot 10^{-7}.$$

Для определения теоретического числа ректификационных тарелок воспользуемся аналитическим методом расчета, предложенным Hausen¹.

Как известно, определение числа ректификационных тарелок основывается на равновесных данных состава жидкой и паровой фазы разгоняемой смеси. В действительности на ректификационных тарелках пар не находится в равновесии с жидкостью, ибо выравнивание концентраций на реальных ректификационных тарелках проходит неполностью. Если равновесную концентрацию пара принять равной z_n , а реальную достигаемую на данной тарелке концентрацию пара примем равной y_{n+1} , то естественно, что $z_n > y_{n+1}$. При прохождении пара от тарелки n к тарелке $n+1$ получим, что действительное изменение состава пара составит $y_{n+1} - y_n$, а теоретическое изменение пара составит $z_n - y_n$. Очевидно, что

$$\frac{y_{n+1} - y_n}{z_n - y_n} = \eta, \quad (59)$$

где η — к. п. д. ректификационной тарелки.

Таким образом изменение состава пара на тарелке равно $\eta(z - y)$, а изменения состава пара на dy потребует число тарелок, равное

$$\frac{dy}{\eta(z - y)}. \quad (60)$$

При изменении состава пара от y_1 до y_2 число тарелок выразится следующим уравнением

$$n = \int_{y_1}^{y_2} \frac{dy}{\eta(z - y)}, \quad (61)$$

теоретическое число тарелок окажется равным

$$n_m = \int_{y_1}^{y_2} \frac{dy}{z - y}. \quad (62)$$

Уравнение (62), выведенное Hausen, является основным для последующего расчета теоретического числа тарелок.

Выше мы для условий работы первого криптонового аппарата установили следующую функциональную зависимость между составом жидкости и пара:

$$z = K \cdot x = 0,097 \cdot x.$$

Уравнение рабочей линии ректификации отображается следующим аналитическим уравнением (см. выше)

$$y = v \cdot x + a,$$

¹ См. Эр'к, Киршбаум и др., „Термо-механические методы разделения веществ“, стр. 126.

где

$$a = (1 - v) y = 3,2 \cdot 10^{-7}.$$

Соответственно получим значение

$$z - y = K \cdot x - v \cdot x - a = x(K - v) - a; \quad (63)$$

а значение dy получим при дифференцировании уравнения

$$dy = v \cdot dx.$$

Таким образом нами получены аналитические выражения подынтегральных величин $z - y$ и dy ; подставим их в уравнение (62)

$$n_m = \int_{x_1}^{x_2} \frac{dy}{z - y} = \int_{x_1}^{x_2} \frac{v \cdot dx}{(K - v)x - a} = \frac{v}{K - v} \ln \frac{(K - v)x_2 - a}{(K - v)x_1 - a}. \quad (64)$$

Заменив в уравнении (64) x его значением через y (см. уравнение 63), получим другое выражение для вычисления теоретического числа ректификационных тарелок

$$n_m = \frac{v}{K - v} \ln \frac{(K - v)y_2 - K \cdot a}{(K - v)y_1 - K \cdot a}. \quad (65)$$

Подставим численные значения $v = 0,2$, $K = 0,097$, $a = 3,2 \cdot 10^{-7}$ в уравнение (65); соответственно получим

$$n_m = \frac{0,2}{0,097 - 0,2} \cdot 2,3 \lg \frac{(0,097 - 0,2) \cdot 4 \cdot 10^{-6} - 0,097 \cdot 3,2 \cdot 10^{-7}}{(0,097 - 0,2) \cdot 4 \cdot 10^{-7} - 0,097 \cdot 3,2 \cdot 10^{-7}} = 3,6 \text{ тарелок.}$$

Инж. М. Столпер и М. Шапиро произвели аналогичные расчеты для $V = 0,12$, задаваясь содержанием Кг в дистиллате равным $5,9 \cdot 10^{-7}$, и получили $n = 4,57$.

Коэффициент полезного действия тарелки принимается обычно равным 0,2, достаточно убедительные экспериментальные данные для обоснования этой цифры отсутствуют. Соответственно число реальных тарелок окажется равным

$$n = \frac{3,6}{0,2} = 18 \text{ тарелок.}$$

Автогенным заводом установлено 27 двойных сетчатых тарелок. Расстояние между тарелками 100 мм. Мы полагаем, что это завышенная цифра, которая может быть, однако, оправдана новизной процесса, опытным характером установки¹.

¹ Следует указать, что при исчислении числа тарелок мы не учитываем вовсе ректифицирующее действие конденсатора, эквивалентное примерно одной теоретической тарелке.

Обратимся к определению числа ректификационных тарелок нижней части криптонового аппарата. Уравнение баланса для этой части аппарата представится следующим образом (фиг. 16):

$$G + g_{\text{конц}} = \mathfrak{G}, \quad (66)$$

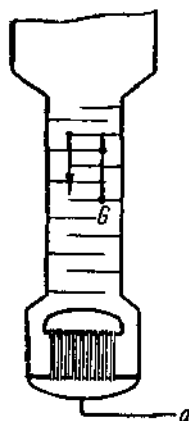
$$G \cdot y + g_{\text{конц}} \cdot x_{\text{конц}} = \mathfrak{G} \cdot x, \quad (67)$$

где G — количество поднимающихся паров;

$g_{\text{конц}}$ — количество выводимого концентрата;

$\mathfrak{G}$ — количество стекающей жидкости.

Примечание. Принимаем количество выводимого концентрата равным 7 м^3 , а возвратом части концентрата в аппарат при составлении уравнения баланса пренебрегаем.



Фиг. 16. Схема орошения нижней колонны.

В приведенном ниже расчете также не учтено количество жидкости, подаваемое из основной колонны в криптоновый аппарат, что увеличит значение V для нижней части аппарата и приведет к некоторому уменьшению числа ректификационных тарелок нижней части криптонового аппарата.

Решая совместно уравнения (66) и (67), получим

$$y = \frac{\mathfrak{G}}{G} x - \frac{g}{G} x_{\text{конц}} = \psi \cdot x - A \cdot x_{\text{конц}}. \quad (68)$$

Так как в верхнюю часть аппарата поступают лишь пары O_2 , то количество стекающей жидкости $\mathfrak{G}$ эквивалентно нагрузке конденсатора верхней части аппарата и составляет 300 м^3 , а количество поднимающихся паров G равно $300 - 7 = 293 \text{ м}^3$, флегмовое число для нижней части аппарата равно $\frac{300}{293} = 1,02$, а

$$A = \frac{7}{293} = 0,024; \quad (69)$$

$$y = 1,02 \cdot x - 0,024 \cdot x_{\text{конц}}. \quad (70)$$

Примем значение $x_{\text{конц}} = 0,1\%$ или $1 \cdot 10^{-3}$ объемных частей. Уравнение (70) представим в следующем виде:

$$y = 1,02 \cdot x - 2,4 \cdot 10^{-5}.$$

Для определения числа теоретических тарелок по уравнению (65), надо найти значения y_2 и y_1 , т. е. концентрации по Кг пара на верхней и нижней тарелках рассматриваемой части колонны. Очевидно, что y_2 равно содержанию Кг в исходном газе, поступающем из основной колонны, и составляет $4 \cdot 10^{-6}$ объемных частей, а пар на нижней тарелке примем по содержанию Кг равновесным заданной концентрации жидкости ($0,1\% \text{ Кг}$):

$$y_1 = 0,097 \cdot 0,1 \cdot 10^{-2} = 9,7 \cdot 10^{-5}.$$

Мы располагаем всеми данными для подсчета числа теоретических тарелок нижней части криптонового аппарата:

$$n = \frac{1,02}{0,097 - 1,02} \ln \frac{(0,097 - 1,02) \cdot 4 \cdot 10^{-6} - 0,097 \cdot 2,4 \cdot 10^{-6}}{(0,097 - 1,02) \cdot 9,7 \cdot 10^{-6} - 0,097 \cdot 2,4 \cdot 10^{-6}} = 4,4.$$

При к. п. д. тарелки 0,2 получим реальное число ректификационных тарелок нижней части криптонового аппарата равным $\frac{4,4}{0,2} = 22$. Автогенным заводом установлено 30 тарелок.

Вышеизложенные расчетные соображения дают представление о методе расчета криптоновой аппаратуры. Настоящую работу не представляется целесообразным загромождать подробными выкладками по расчету дополнительной криптоновой колонны. Отметим, что концентрирование в этой колонне намечено довести до 10—15% Кг.

Количество газа, отводимое в эту колонну, не превышает 7—10 м³/час. Диаметр колонны равен 100 мм, что соответствует скорости пара 0,08 м/сек (подобную скорость пара следует признать явно заниженной). Диаметр колонны можно довести до 75—80 мм, что, однако, для столь малой колонны не имеет существенного значения. В колонне размещено 36 тарелок — в нижней части 21 тарелка, а в верхней 16 тарелок. Режим в колонне может быть подвергнут значительным изменениям (1,5—5 ат). Выходящие из добавочной колонны кислородные пары возвращаются в первый криптоновый аппарат во избежание потерь Кг, а полученный концентрат сливается в сосуд для последующей газификации в баллон.

VIII. ПОЛУЧЕНИЕ Кг и Хе В КАЧЕСТВЕ ОСНОВНОГО ПРОДУКТА ПРОЦЕССА

1. Предварительные замечания

Мы уже упоминали, что Кг может быть получен также в качестве основного продукта процесса, и по этому пути пошла в основном зарубежная криптоновая техника.

Целесообразность и технико-экономическая приемлемость подобного направления криптоновой технологии обусловлена: 1) значительной растворимостью Кг в жидком кислороде (или воздухе), позволяющей выделить этот газ из перерабатываемого воздуха без предварительного полного сжижения последнего, 2) значительным прогрессом техники глубокого охлаждения (турбодетандер, регенераторы).

При извлечении Кг флегмовое число не превышает 0,1. Таким образом основное количество воздуха (90%) можно лишь охладить до точки росы и орошать его относительно небольшим количеством жидкого воздуха (8—10%). Подобное осуществление процесса получения Кг, предложенное сотрудником Клода Гомоне, меняет, естественно, его энергетические показатели

и позволяет получать эти газы в больших количествах с приемлемыми экономическими показателями.

Предложено много схем получения Кг в качестве основного продукта процесса — схемы В. Нуйса, Г. Шлитта, Вилькинсона и др. Мы считаем, что эти схемы лишены серьезного практического интереса, весьма сложны, обладают рядом дефектов, а потому нами не описаны¹.

Основные работы в этом направлении выполнены французской фирмой Air Liquide (по схеме Клода Гоммоне [92]) и немецкой фирмой Линде совместно с Vereinigten Glühlampen Elektrizität (Tungsram). Первая из упомянутых фирм построила мощный криптоновый завод на 33 000 м³ воздуха в час (в Булони — предместье Парижа), установка пущена в 1938 г. Вторая установка на 25 000 м³ воздуха в час построена фирмой Линде [91] в Венгрии и пущена в июле 1938 г.

В последующих разделах мы рассмотрим основные вопросы данного направления криптоновой техники.

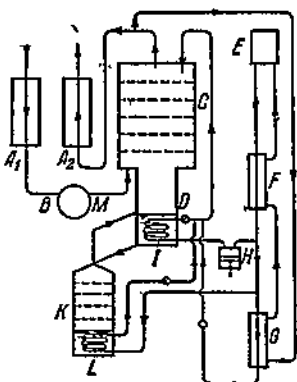
2. Схема получения Кг в качестве основного продукта процесса

а) Установка в Булони

На фиг. 17 представлена принципиальная схема Клода для получения Кг.

Воздух, сжатый до 1,6—1,7 ат, проходит, без предварительной очистки, через регенератор A_1 или A_2 , где охлаждается до

—185°, а затем поступает в турбодетандер B , где расширяется с совершением внешней работы до давления, близкого к атмосферному (1,1—1,15 ат). В результате адиабатического расширения воздуха происходит его охлаждение до —190° С. Охлажденный воздух поступает в промывную колонну C , которая сверху орошается жидким воздухом в количестве $\frac{1}{10}$ от обрабатываемого (в пересчете на газ). Из колонны C жидкость стекает в ректификационную колонну D , снабженную внизу испарителем для осуществления процесса ректификации. Основное количество воздуха удаляется после промывки из колонны C и разветвляется на два потока — основной поток направляется в регенератор A_1 или A_2 , а часть воздуха ответвляется в дополнительный холодильный цикл для получения флегмы. Для этой цели упомянутая часть воздуха проходит теплообменник G ,



Фиг. 17. Схема Клода-Гоммоне.

в регенератор A_1 или A_2 , а часть воздуха ответвляется в дополнительный холодильный цикл для получения флегмы. Для этой цели упомянутая часть воздуха проходит теплообменник G ,

¹ Интересующимся этими схемами рекомендуем обратиться к нашей книге «Редкие газы», Госхимиздат 1940 г., стр. 92—100.

а затем теплообменник F , отдавая свой холод обратному потоку воздуха, сжатому в компрессоре E . В этом компрессоре воздух сжимается до $15-20 \text{ ат}$, проходит теплообменник F и разветвляется на два потока—часть воздуха направляется в детандер H , где расширяется до $2-3 \text{ ат}$, а затем проходит испаритель I ректификационной колонны D ; другая часть направляется в теплообменник G . Оба потока сжимаются и в качестве флегмы подаются на верхнюю тарелку промывной колонны C .

Незначительное количество жидкости из нижней части ректификационной колонны D подается в дополнительную колонну K . В нижней части этой колонны расположен испаритель L , куда поступает сжатый и охлажденный в теплообменнике F воздух. Жидкость из змеевика L присоединяется к общему потоку и подается наверх для орошения промывной колонны C . Так как в колонну K поступает кислородная жидкость, обогащенная $Kг$ и $Хе$, то при ее испарении змеевиком L возможны потери $Kг$. Для предотвращения этих потерь пары из колонны K по линии M отводятся обратно в основную колонну D . В нижней части колонны K скапливается концентрат, который периодически выводится для последующей переработки в чистую криптоно-ксеноновую смесь.

Следует отметить, что для получения флегмы используется обработанный в промывной колонне C воздух, лишенный $Kг$ и $Хе$, что, естественно, имеет большое принципиальное значение, ибо величина потерь $Kг$ с уходящим из колонны C потоком обусловлена в значительной мере содержанием $Kг$ в флегме. Чем выше содержание $Kг$ в орошаемой жидкости, тем больше концентрация $Kг$ в отводимой газовой фазе.

Характеристика установки в Булони—производительность турбокомпрессора $30\,000 \text{ м}^3$ воздуха в час, давление $1,6-1,7 \text{ ат}$, количество жидкости для орошения $3\,000 \text{ кг/час}$, количество отводимого концентрата из колонны K $15-20 \text{ м}^3/\text{час}$, содержание $Kг$ и $Хе$ в концентрате $3-5$ тысячных долей.

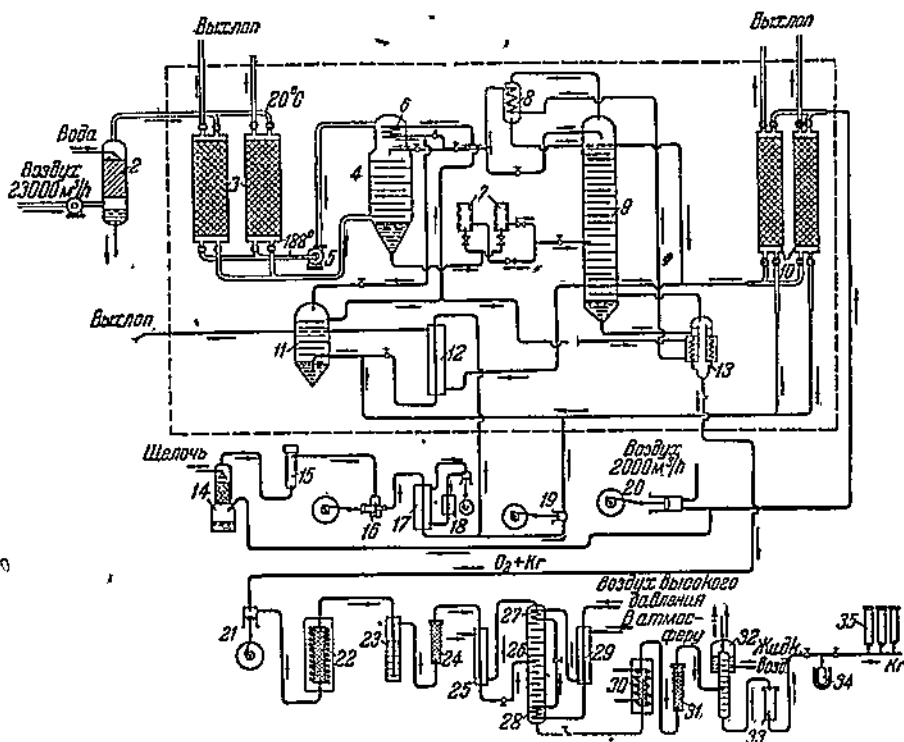
Расход энергии исчисляется в 40 квт/л чистой криптоно-ксеноновой смеси. Выход $Kг$ достигает $80-85\%$.

Вышеизложенное дает представление о сущности рассматриваемого метода; ниже дано более детальное изложение действующей установки в Венгрии.

б) Установка в Венгрии

Акционерным обществом Криптон была построена мощная криптоновая установка в Венгрии вблизи горных разработок, принадлежащих обществу ламп накаливания. Основанием для выбора места была возможность получения дешевой электроэнергии. Бесспорно, что получение $Kг$ в качестве основного продукта процесса должно и впредь базироваться на дешевых источниках энергии. Это соображение подкрепляется и тем обстоятельством, что сырье для получения $Kг$ (воздух) и транспортировка $Kг$ не создают никаких препятствий для подобного расположения криптоновых заводов.

На фиг. 18 представлена схема завода в Венгрии. Воздух, сжатый турбовоздуходувкой 1 до 1,7—1,8 атм, проходит оросительный холодильник 2 (орошение водой), а затем направляется в регенераторы 3, где охлаждается до -180°C . Сопротивление холодильника, регенератора, коммуникации (до промывной колонны) составляет 0,1 и 0,15 ат, т. е. в промывную колонну 4 воздух поступает при температуре -180° и давлении 1,65 ат. Таким образом в отличие от установки в Булони воздух непосредственно из регенераторов 3 (помимо турбодетандера 5) посту-



Фиг. 18. Схема криптонового завода в Венгрии.

пает в промывную колонну. Подобное направление потоков позволяет уменьшить диаметр основного сооружения промывной колонны, что весьма существенно, а также облегчает эксплуатационный режим работы всей установки.

В частности отметим, что при размещении турбодетандера на прямом потоке (фиг. 17), возможно попадание в турбину загрязнений в виде твердой углекислоты, которые, бесспорно, нарушают нормальное функционирование машины. Это явление наблюдал акад. Капица П. Л. [53] при исследовании работы его воздухоожигательной установки. По этому поводу акад. Капица П. Л. отмечает «более серьезный мешающий фактор—это забивка углекислотой сопел турбины». В самом деле если учесть,

что сечение сопел измеряется несколькими мм², то станет очевидным, что даже незначительные примеси углекислоты могут нарушить функционирование турбодетандера. В свете изложенного, бесспорно, целесообразнее установить турбодетандер на обратном потоке газа, как это осуществлено в рассматриваемой схеме.

Следует также отметить, что в момент переключения регенераторов и их наполнения имеет место пауза, в момент этой паузы избыточное давление в регенераторе равно нулю, что, казалось бы, также должно отразиться на работе турбодетандера. При установке турбины на обратном потоке промывная колонна выполняет функции ресивера, сглаживающего отмеченные выше паузы в момент переключения и заполнения регенератора.

Турбодетандер 5 в рассматриваемых установках непосредственно соединен с асинхронным двигателем, генератором постоянного тока, который поддерживает число оборотов турбины в узких пределах и передает рекуперируемую энергию в сеть низкого напряжения. Так, по данным Ж. Клода рекуперируемая мощность на заводе в Булони (фиг. 17) составляет 50%. Обратимся к дальнейшему рассмотрению схемы завода в Венгрии (фиг. 18).

Из промывной колонны основной поток воздуха, освобожденный от Кг и Хе, направляется в турбодетандер 5, где расширяется до 1,1 ат с понижением температуры до -188°C .

Число оборотов турбины 1500 в минуту. Термодинамический к. п. д. 77—78%.

При пусковом периоде установки мощность турбины может быть повышена примерно вдвое.

Из турбины газ направляется в соответствующий регенератор для рекуперации холода.

Обогащение Кг в промывной колонне не превышает 10—20 раз; таким образом после промывки жидкость в промывной колонне содержит $2,2 \cdot 10^{-5}$ объемных частей Кг и находится, по существу, в состоянии, близком к равновесному с поступающим воздухом (см. ниже). Этот бедный концентрат проходит попеременно углекислотные фильтры 7 и поступает в ректификационную колонну 9, а оттуда жидкость, обогащенная Кг, сливается в испаритель 13.

Как видно из схемы, испаритель 13 является выносным и размещен отдельно, что позволяет уменьшить и локализовать разрушающее действие возможного взрыва.

Жидкость из испарителя 13 (концентрат) с содержанием 0,1% Кг периодически выводится, подвергается газификации и последующей переработке.

Для получения флегмы установлены два компрессора низкого 20 и высокого 16 давления. Воздух, сжатый до 4 ат, проходит через регенераторы 10, а затем направляется в специальную промывную колонну 11.

Освобожденный от Кг воздух направляется из колонны 11 в испаритель-конденсатор 13, сжижитель 8, конденсатор 6, где сжижается и используется затем в качестве орошающей жид-

кости в промывных колоннах 4 и 11 и ректификационной колонне 9. Жидкость обеих промывных колонн соединяется и направляется в ректификационную колонну 9 для дальнейшего обогащения.

Часть воздуха из компрессора 20 (4 ат) ответвляется для дальнейшего компримирования в компрессор высокого давления (180—200 ат). По пути он освобождается от CO_2 , 14 влаги 15, а после конечной ступени сжатия охлаждается в аммиачном холодильнике 17 при помощи аммиачной холодильной установки 18 до температуры -20°C .

Далее, воздух высокого давления разветвляется — часть направляется в детандер 19, а часть в теплообменник 12, где он частично сжижается. Вентилем V воздух расширяется до 4 ат.

Подобная схема обладает следующими достоинствами: 1) из всех потоков воздуха (1,7; 4; 200 атм) извлекается Kг и Хе; 2) так как регенераторы 10 работают в более благоприятных условиях, то представляется возможным увеличить в некоторых пределах количество обратного потока воздуха через основные регенераторы 3 и тем самым облегчить условия их работы; 3) все колонны, в том числе ректификационная колонна 9, орошаются флегмой, лишенной Kг и Хе, что позволяет уменьшить потери Kг; 4) значительным преимуществом данной схемы является установка турбодетандера на обратном потоке газа (после колонны)¹.

3. Некоторые расчетные данные

Вполне естественно, что энергетические затраты на получение объемной единицы Kг (литр) обусловлены в значительной степени флегмовым числом V; чем выше потребное количество жидкости для орошения промывной колонны, тем больше количество воздуха, компримируемое в добавочном холодильном цикле, и тем выше энергетические затраты.

Бесспорно, что уточнение минимального значения флегмового числа является одной из важнейших научно-исследовательских задач в области криптоновой технологии. Мейснер указывает, что в лучшем случае содержание криптона в жидкости после промывки (в промывной колонне, фиг. 18) составляет 2,1— $2,2 \cdot 10^{-5}$ объемных частей, т. е. обогащение не превышает примерно двадцати раз.

Определим состав по Kг жидкости, равновесной поступающему воздуху. Температура в колонне равна 88°K , $p = 1,6 \text{ ат}$. Упругость паров Kг P_0 для заданных условий составит 342 кг/м^2 .

Из уравнения (51) вычислим парциальное давление Kг p_1 :

$$\lg \frac{p_1}{p_0 \cdot x} = \frac{30}{88}; \quad p_1 = 2,19 \cdot 342 \cdot x.$$

По Дальтону $p_1 = z \cdot P$ (см. выше). Соответственно $z \cdot P = 2,19 \cdot 342 \cdot x; 1 \cdot 10^{-6} \cdot 16\,000 = 748 \cdot x$

$$x = 2,13 \cdot 10^{-5}.$$

¹ Нижняя часть описанной схемы (фиг. 18) будет освещена в гл. III настоящей работы, стр. 112.

Вычисленное значение λ прекрасно совпадает с составом жидкости, приводимым Мейснером. Если принять потери K_f в промывной колонне равными 10% (основной источник потерь K_f), то минимальное флегмовое число для рассматриваемого аппарата составит

$$V = \frac{1 - 0,1}{21,8 - 1} = 0,443 \sim 4,5\%.$$

По Ж. Клоду [92] требуемое количество жидкости для орошения промывной колонны колеблется в пределах 5—8%. В дальнейшем изложении мы оперируем с значением V , достигающим 0,1 (10%).

Обратимся к исчислению энергетических затрат на получение K_f .

Общее уравнение холодопроизводительности на 1 л K_f представится следующим образом:

$$q = (q_1 + q_2 + q_3) \frac{K}{A}, \quad (71)$$

где q — общая холодопроизводительность установки;

q_1 — потеря холода от недорекуперации;

q_2 — потеря холода в окружающую среду;

q_3 — потеря холода с отводимым концентратом;

A — выход K_f (принимая равным 0,8);

K — количество воздуха, эквивалентное 1 м³ K_f (1000 м³).

В представленной выше схеме завода в Венгрии весь воздух проходит через регенераторы — недорекуперацию в регенераторах принимаем равной 3°. Потери холода в окружающую среду для столь мощных установок принимаем равными 1,3 кал на 1 м³ перерабатываемого воздуха. Потери холода с концентратом, выводимым из колонны (в пересчете на газ), не превышают 1 м³ и составляют менее 100 кал на 1 л K_f .

Суммарно холодопотери на 1 л K_f выразим следующим образом:

$$q = \frac{K}{A} (j \cdot C_p \cdot \Delta t + q_2) + q_3 = 1,25 \cdot 1000 (1,293 \cdot 0,24 \cdot 3 + 1,3) + 100 = 2912,5 \text{ кал/л } K_f. \quad (72)$$

На установке в Венгрии перерабатывается 25000 м³ воздуха в час; при коэффициенте извлечения K_f $A = 0,8$, это составит 20 л K_f в час, а холодопотери этой установки окажутся равными $20 \cdot 2912,5 = 58250$ кал/час.

В соответствии со схемой установки (фиг. 18) уравнение баланса холода представится следующим образом:

$$q = \frac{K}{A} (j \cdot C_p \cdot \Delta t + q_2) + q_3 = 1,293 (v_0 - v_x) h_0 \cdot \eta_t + 1,293 \cdot v_x \cdot \Delta i_m + (v_{a,d} \cdot \Delta i'_m + (v_{a,d} - x) h'_0 \eta'_t). \quad (73)$$

Здесь v_0 — общая производительность установки в м³/час;

v_x — количество воздуха, компримируемое в холодильном цикле;

h_0 — адиабатический перепад в турбодетандере при расширении с 1,7 до 1,1 ат;

η_t — термодинамический к. п. д. турбодетандера (по Мейснеру равный 0,78);

$v_{a.д}$ — количество воздуха высокого давления в холодильном цикле; как видно из описания схемы, холодильный цикл состоит из двух потоков низкого давления (4 ат) и высокого давления (180 — 200 ат);

Δi_m — изотермический дроссельный эффект для воздуха низкого давления (4 ат);

$\Delta i'_m$ — изотермический дроссельный эффект для воздуха высокого давления;

x — количество воздуха высокого давления, отводимое помимо детандера (в теплообменник 12);

h'_0 — адиабатический перепад в детандере при расширении с 200 до (4 ат);

η'_t — термодинамический к. п. д. детандера (0,55).

Адиабатический перепад h_0 в турбодетандере по диаграмме $I-S$ равен 1,4 кал/кг воздуха. По данным Meissner турбовоздуходувка пропускает 23 000 м³ воздуха в час. Количество обратного потока несколько превышает эту цифру (см. описание схемы). Примем, однако, при вычислении холодопроизводительности приведенную цифру. Соответственно холодопроизводительность турбодетандера составит $23\,000 \cdot 1,4 \cdot 0,78 \cdot 1,293 = 32\,200$ кал/час.

Из приведенных данных видно, что турбодетандер покрывает более половины холодопотерь установки.

Для исчисления изотермического дроссельного эффекта воздуха низкого давления воспользуемся уравнением Фогеля

$$\alpha_1 = (a - b \cdot p) \left(\frac{273}{T} \right)^2 = (0,268 - 0,00086 \cdot 4) \cdot \left(\frac{273}{303} \right)^2 = 0,22. \quad (74)$$

Интегральная разность температур составит

$$T_1 - T_2 = 0,22 \cdot 4 = 0,88^\circ. \quad (75)$$

Изотермический дроссельный эффект $\Delta i_m = 0,88 \cdot 0,24 = 0,2$ кал/кг, или $1,293 \cdot 0,2 = 0,258$ кал/м³.

Для воздуха высокого давления, предварительно охлажденного до температуры -20°C (аммиачное охлаждение) изотермический дроссельный эффект $\Delta i'_m$ составит 13,1 кал/кг, или 17 кал/м³ воздуха (дросселируем до 4 ат).

Адиабатический перепад в детандере h'_0 составит 33 кал/кг, или 41,5 кал/м³ воздуха. Принимая количество воздуха в холодильном цикле равным 2000 м³/час, из них 400 м³ воздуха высокого давления, получим все необходимые данные для подстановки в уравнение (73):

$$q = 1,293 \cdot 23\,000 \cdot 1,4 \cdot 0,78 + 1,293 \cdot 2\,000 \cdot 0,2 + 400 \cdot 1,293 \cdot 13,1 + (400 - x) 33 \cdot 1,293 \cdot 0,55.$$

При подстановке значения q равным 58 250 кал (см. выше) получим x равным 304 кг, или 234 м³ воздуха; таким образом 45% воздуха высокого давления ответвляется в детандер, а 55% помимо детандера. Холодильный цикл высокого давления осуществлен по схемам Гейланда, Линде. Для увеличения изотермического дроссельного эффекта применено предварительное аммиачное охлаждение. Ответвлением большей части воздуха высокого давления через детандер можно увеличить холодопроизводительность цикла.

Приведенные расчетные данные показывают, что холодопотери установки покрываются по двум направлениям — турбодетандером (55—60% холодопотерь) и циклом высокого давления (400 м³ воздуха).

Сжатие основного потока воздуха в холодильном цикле до 4 атм обусловлено необходимостью создать температурный напор в испарителе 13, сжижителе 8, конденсаторе 6 для сжижения с целью последующего орошения, а как источник покрытия холодопотерь этот поток воздуха (4 атм) не имеет существенного значения.

В соответствии с установленными потоками воздуха (23 000 м³ воздуха 1,7—1,8 атм, 2 000 м³ воздуха 4 атм, 400 м³ воздуха до 200 атм) представляется возможным вычислить величину энергетических затрат на 1 л Кг. При этом следует учесть, что 400 м³ воздуха высокого давления составляют часть общего потока воздуха в холодильном цикле (2 000 м³/час), эта часть воздуха дожимается с 4 до 200 атм.

Расход энергии выразится следующим образом:

1) Турбовоздуходувка

$$N_1 = \frac{23\,000 \cdot 10^4 \cdot 1,033}{0,7 \cdot 1,36 \cdot 27\,000} \cdot \ln 1,7 = 513,8 \text{ квтч.} \quad (76)$$

Здесь N_1 — расход энергии в квтч;

V — количество воздуха в м³ (23 000);

K — к. п. д. (0,7).

2) Компрессор низкого давления

$$N_2 = \frac{2\,000 \cdot 10^4 \cdot 1,033 \cdot 1,69}{1,36 \cdot 27\,000} \ln 4 = 128 \text{ квтч.} \quad (77)$$

3) Компрессор высокого давления

$$N_3 = \frac{400 \cdot 10^4 \cdot 1,033 \cdot 1,69}{1,36 \cdot 27\,000} \ln \frac{200}{4} = 72 \text{ квтч.} \quad (78)$$

Примечание. Расходом энергии на аммиачную холодильную установку пренебрегаем как величиной незначительной.

Суммарный расход энергии составляет 713,8 квтч, а на 1 л Кг при коэффициенте извлечения 0,8 соответственно будет

$$\frac{713,8}{25 \cdot 0,8} = 35,7 \text{ квтч/л Кг.}$$

Эти затраты являются основными, ибо энергетические затраты на последующую ректификацию с целью получения чистого Кг (см. ниже) не имеют существенного значения в энергетике Кг.

Исчисленные энергетические затраты мы должны уменьшить на величину рекуперированной турбодетандером энергии (см. выше). Эта часть энергии с избытком компенсирует дополнительные затраты на дальнейший процесс переработки концентрата.

Вычисленное нами значение энергетических затрат подвержено значительным колебаниям, ибо уменьшение недорекуперации с 3 до 2,5° или уменьшение холодопотерь в окружающую среду с 1,3 до 1,2—1,1 kcal/m^3 воздуха при столь мощных потоках воздуха резко меняет результирующую величину энергетических затрат на 1 л Кг.

В гл. I мы указывали, что при минимальном повышении световой отдачи (10%) экономия энергии на 1 л Кг составляет 100 kвт.ч. Таким образом рассматриваемый метод получения Кг в качестве основного продукта процесса позволяет получить экономию энергии на 1 л Кг, исчисляемую в 60—65 kвт.ч.

Каковы дальнейшие пути снижения энергетических затрат?

1. Уменьшение флегмового числа, что теоретически возможно (5—8%).

2. Повышение термодинамического к. п. д. турбодетандера.

3. Увеличение выхода Кг. Meissner [91] указывает, что на установке в Венгрии были случаи выхода 92% Кг. Мы же производили вычисления для 80% выхода Кг.

4. Уменьшение холодопотерь в окружающую среду. Эти потери составляют около 60% общих холодопотерь. Здесь мыслимы следующие улучшения:

а) Интенсификация процесса в промывной колонне (наиболее громоздкий аппарат всей установки) путем увеличения скорости газового потока и соответствующего уменьшения габаритов промывной и ректификационной аппаратуры. В связи с этим уместно указать, что в последнее время внимание научно-технических работников привлечено к идее центробежной ректификации, выдвинутой американским инж. Подбильняком для разгонки нефтяных погонов. Принципиально представляется возможным подобным аппаратом резко интенсифицировать процесс ректификации. Естественна мысль осуществить этот принцип для ректификации жидкого воздуха — в этом направлении ныне работает академик П. Л. Капица. Отдавая должное бесспорной революционности идеи центробежной ректификации жидкого воздуха, мы, однако, не склонны переоценивать промышленное значение этого метода для криптоновой технологии.

б) Изыскание лучших теплоизоляционных масс. В этом направлении предстоит выполнить большие экспериментальные работы, которые бесспорно дадут большой эффект.

5. Дальнейшее исследование работы регенераторов должно привести к снижению разности температур на теплом конце и соответствующему уменьшению холодопотерь, обусловленных недорекуперацией.

6. Рассматриваемые установки по получению Kg работают с воздухом крайне низкого давления (1,7—1,8 ат), а поэтому проблема уменьшения гидродинамических потерь является решающим энергетическим фактором. Увеличение скорости газового потока в промывной аппаратуре позволит уменьшить размеры аппаратуры, но повысит гидродинамические потери. Таким образом мы сталкиваемся с весьма сложным комплексом вопросов, требующих тщательного экспериментального исследования. Основным вопросом остается проблема дальнейшего уменьшения сопротивления регенераторов.

В заключение настоящего раздела следует привести некоторые ориентировочные соображения, касающиеся размеров аппаратуры. Как видно из фиг. 17 и 18, наиболее важным и необычным аппаратом для общей техники глубокого охлаждения является промывная колонна, к рассмотрению которой мы и перейдем.

Так как мы не располагаем экспериментальными данными о допустимой скорости газового потока w , то определим диаметр промывной колонны для ряда значений w при давлении в колонне 1,1 и 1,6 ат в соответствии с приведенными схемами. Полученные данные представлены ниже:

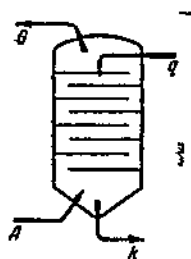
w	0,2	0,3	0,5 м/сек
$D_{p=1,1 \text{ ат}}$	3,3	2,72	2,11 м
$D_{p=1,6 \text{ ат}}$	2,74	2,25	1,74 м

Обратимся к определению числа теоретических тарелок промывной колонны. Уравнение баланса промывной колонны можно представить следующим образом (фиг. 19):

$$A + q = G + K \quad (79)$$

$$A \cdot y_a + q \cdot x_a = G \cdot y_1 + K \cdot x_k \quad (80)$$

$$y_1 = \frac{A}{G} y_a + \frac{q}{G} x_a - \frac{K}{G} x_k \quad (81)$$



Фиг. 19. Схема орошения промывной колонны.

Так как

$$A = G + K - q, \quad (82)$$

то, подставив это значение в уравнение (81), получим следующее выражение рабочей линии концентрации:

$$y = V \cdot x_a + (1 - V) y_a + \frac{K}{G} (y_a - x_k). \quad (83)$$

В соответствии с приведенной концентрацией x_k ($2,13 \cdot 10^{-5}$) получим значение K , равное примерно 1 200 м³/час (для установки в Венгрии, фиг. 18). Для флегмового числа V мы приняли значение 0,1, а $y_a = 1 \cdot 10^{-5}$. Подставив эти значения в уравнение (83), получим

$$y = V \cdot x_a + 0,9 \cdot 10^{-5} + 0,048 (1 \cdot 10^{-5} - 2,13 \cdot 10^{-5}),$$

$$y = V \cdot x_a - 0,06 \cdot 10^{-5} = V \cdot x_a - a.$$

Напомним, что для промывной колонны мы установили следующую функциональную зависимость между составом газовой и жидкой фаз:

$$g = 0,047 \cdot x = K \cdot x,$$

Воспользуемся уравнением (65) для вычисления числа тарелок

$$n = \frac{0,1}{0,047 - 0,1} \ln \frac{(0,047 - 0,1) \cdot 1 \cdot 10^{-6} + 0,047 \cdot 0,06 \cdot 10^{-6}}{(0,047 - 0,1) \cdot 0,08 \cdot 10^{-6} + 0,047 \cdot 0,06 \cdot 10^{-6}} = 3,8 \text{ тарелок.}$$

Ж. Клод указывает, что в промывной колонне на криптоновом заводе в Булони установлено 9 тарелок. Соответственно получим к. п. д. тарелки промывной колонны равным

$$\eta = \frac{3,8}{9} = 0,42.$$

Гаузен по поводу к. п. д. ректификационной тарелки пишет, что этот коэффициент зависит, главным образом, от конструкции ректификационной тарелки и заключается обычно между 0,4—0,8.

Обычно, при расчете числа тарелок кислородных и азотных аппаратов принимают $\eta = 0,2—0,25$; между тем, это совершенно необоснованно, и можно полагать, что некоторое уменьшение числа ректификационных тарелок (особенно в крупных аппаратах обогащенного воздуха) не отразится на работе колонн. В свете сказанного полученный нами $\eta = 0,42$ для промывной колонны не может вызвать сомнения и вполне допустим.

Если принять расстояние между тарелками 150 мм для скорости газового потока 0,3 м/сек, то габариты промывного аппарата завода в Венгрии отобразятся следующими данными: диаметр аппарата 2,3—2,5 м, высота аппарата 1,5—1,6 м.

К сожалению, в литературе отсутствуют данные о габаритах промывной колонны — приведенные данные показывают, что это весьма крупное сооружение с несколько необычной для ректификационных аппаратов формой.

Что же касается криптоновой колонны (фиг. 18, 9), то ее габариты невелики; количество поступающего туда газа (в виде жидкости) не превышает 1100—1200 м³. Диаметр подобной колонны при скорости газового потока 0,2 м/сек не превысит 600 мм. Число тарелок может быть, в принципе, подсчитано по вышеизложенным методам. Так как криптоновая колонна 9 (фиг. 18) питается исключительно жидким концентратом, то число тарелок в нижней части колонны несколько уменьшится благодаря повышенному значению флегмового числа V .

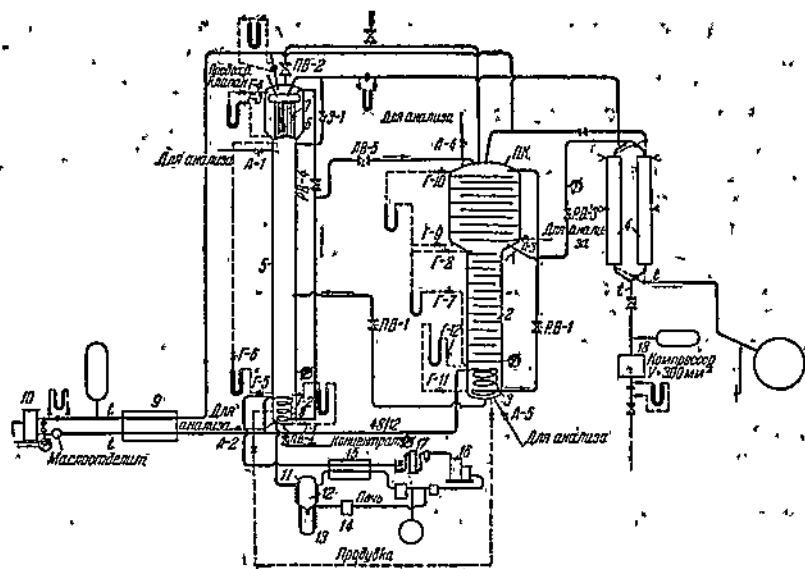
В свете изложенного ясно, что в части аппаратурной наиболее громоздкими аппаратами являются регенераторы¹ и промывная колонна; габариты остальной аппаратуры, даже для крупнейших установок производительностью 30 000—50 000 м³ воз-

¹ Методы расчета регенераторов подробно освещены в специальных руководствах по глубокому холоду (см. перечень литературы).

духа в час, сравнительно малы, и их изготовление не вызывает никаких технических трудностей.

Следует отметить, что идея Гомоне, положенная в основу рассматриваемого метода получения K_2 , оказалась плодотворной лишь благодаря замечательной работе Френкля, применившего в технике глубокого охлаждения регенераторы. Без последних способ Гомоне не мог бы быть экономически обоснован.

Нами в лаборатории редких газов ВЭИ закончены работы по монтажу лабораторной установки для получения Кг в качестве основного продукта процесса¹. Производительность установки 350—400 м³ воздуха в час. На фиг. 20 представлена схема установки. Установка состоит из основной промывной колонны 1, ректификационной 2, концентрационной колонны 5, регенераторов 4. Воздух сжимается компрессором низкого давления 18,



Фиг. 20. Схема ВЭИ.

проходит холодную ветвь регенераторов и через вентиль *PВ-3* попадает в колонну *I*, которая орошается жидким воздухом, поступающим из дополнительной установки Гейландта (на схеме не показано).

Основное количество воздуха удаляется из промывной колонны 1, а часть жидкого воздуха стекает по тарелкам колонны 2. В испаритель 3 подается воздух высокого давления для испарения концентрата и обогащения остаточной жидкости Кг и Хе. Этот концентрат через вентиль ПВ-1 переливается в ректификационную колонну 5 для дальнейшей ректификации O_2-N_2-Kg смеси. Колонна 5 снабжена испарителем 8 и конден-

¹ Установка находится в стадии испытания.

сатором 7; в испаритель 8 подается воздух высокого давления, а в межтрубное пространство конденсатора 7 жидкий воздух. Сконденсированный в испарителях 3 и 8 воздух подается в колонну для орошения. Воздух по выходе из промывной колонны 1 разветвляется на два потока — основная часть направляется в регенераторы, а часть в компрессор 10 для компримирования и питания испарителей 8 и 3.

Концентрат из испарителя колонны 5 периодически переливается в выносной испаритель 11—13; испарившийся кислород проходит печь для каталитического выжигания ацетилена, освобождается от углекислоты 17, влаги, проходит теплообменник и возвращается в колонну 5 для дальнейшего концентрирования.

Исследование работы рассматриваемой установки сводится к выяснению следующих вопросов:

1. Исследования режима работы промывной колонны — процент извлечения Кг в зависимости от степени орошения (флегмового числа), предельно допустимая скорость газового потока и т. д.

2. Проверки обоснованности проведенных расчетов процесса ректификации кислородно-криптоновой смеси.

3. Исследования процесса концентрирования Кг.

4. Выявления возможности отбора O_2 в качестве побочного продукта процесса, что удешевит получение Кг. Так, на заводе в Булони по данным Ж. Клода отбирается с установки производительностью 30 000 m^3 воздуха в час 700 m^3 O_2 в час, что составляет 11% от общего количества кислорода.

Представленная схема содержит ряд усложнений, которые обусловлены ее лабораторными масштабами. Это обстоятельство приводит к ряду трудностей, которые не имеют места при эксплуатации промышленных установок; так, например, воздух низкого давления на больших установках, подается турбокомпрессором, турбовоздуходувкой, а так как мы вынуждены пользоваться поршневой машиной, то выявляется вредное влияние масляных паров, что приводит к забивке регенераторов.

ГЛАВА III

1. АДСОРБЦИОННЫЙ МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ Кг и Хе

1. Предварительные замечания

Бесспорно, что частичное или полное сжижение воздуха с последующей ректификацией кислородно-криптоновой смеси является основой криптоновой технологии. Предложения ряда исследователей применить адсорбционный метод для извлечения Кг и Хе непосредственно из воздуха без предварительного получения концентрата ректификацией жидкого воздуха следует признать необоснованными и лишенными серьезного технического значения. Одновременно представляется возможным применить адсорбционный метод для переработки концентрата, особенно на небольших установках, для разделения кислородно-ксеноновой смеси на чистые компоненты. В последующем изложении от-

ражены работы по адсорбционному методу получения Kr и Xe и выявлена на основе наших исследований эффективность рассматриваемого метода.

Принципиально представляется вполне возможным пропускать холодный концентрат непосредственно из ректификационной колонны через аппарат, наполненный тем или иным адсорбентом (активированный уголь, силикагель), с целью избирательного адсорбционного поглощения тяжело кипящих тяжелых компонентов Kr и Xe¹. Подобный метод разделения газовых смесей методом фракционной адсорбции базируется на общеизвестном положении, которое можно выразить следующим образом: чем больше компоненты разгоняемой газовой смеси отличаются по своим физическим свойствам (температуры кипения, критические температуры, атомный вес, структура атома²), тем легче и проще подобную смесь разделить.

Адсорбцией редких газов занимались Valentiner и Schmidt [100] (выделением Kr и Xe из сырого аргона). Эти исследователи погружали адсорбер с активированным углем в ванну с температурой -120°C , при этом весь Kr и Xe и основная часть аргона адсорбировались, а затем этот адсорбер ($t = -120^{\circ}\text{C}$) соединялся с другим адсорбером, который погружался в ванну с температурой -190°C , аргон при этом переходил (дистиллировался) из первого адсорбера во второй. По окончании этой операции первый адсорбер отключался от второго и подвергался нагреву с выделением отдельных фракций, в той или иной степени обогащенных Kr и Xe. Чистые фракции были извлечены в весьма мизерном количестве.

Дьюар [101] пропускал поток воздуха через ряд змеевиков с активированным углем, охлаждаемых ванной жидкого воздуха, а затем уголь подвергался нагреву до -78°C ; остаточный газ, не выделившийся при температуре -78°C , собирается для дальнейшей обработки методом фракционной дистилляции.

Упомянем еще работы Lepage [102], Moore [103], Aston [104]. Особенно обстоятельной следует признать работу K. Peters и K. Well [105].

2. Изотермы адсорбции Kr, Xe, Ar, O

K. Peters и K. Well [105] получили изотермы адсорбции активированным косточковым углем Kr, Xe, Ar (табл. 29, 30 и фиг. 21).

Упомянутые авторы указывают, что данные по адсорбции Kr, Xe, Ar могут быть до 100 мм рт. ст. представлены обычным параболическим уравнением:

$$\alpha = \alpha_0 \cdot p_0^{\frac{1}{n}}, \quad (84)$$

¹ В дальнейшем изложении мы будем упоминать только Kr, ибо все выводы, касающиеся Kr бесспорны для Xe.

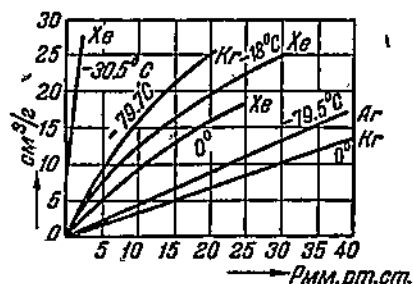
² Следует особенно подчеркнуть влияние структуры атома адсорбируемого газа на величину адсорбции, ибо газы с одинаковыми атомными весами могут резко отличаться по своей способности адсорбироваться (неон и метан), а газы с резко различными атомными весами ведут себя идентично ($\text{Kr} \rightarrow \text{CH}_4$).

где p — давление над адсорбентом;
 a — адсорбированное количество газа,
 α и $\frac{1}{n}$ — постоянные.

Таблица 29

Изотермы адсорбции Кг активирован-
 ным углем

Температура 273,2° К		Температура 193,5° К	
a в см ³ /г	p в мм рт. ст.	a в см ³ /г	p в мм рт. ст.
1,41	4,2	5,98	2,45
2,44	7,1	7,76	3,5
4,18	12,2	10,1	5,2
5,54	16,2	12,35	7,2
7,11	20,6	16,45	11,2
8,81	26,4	18,05	12,8
14,70	43,5	19,72	14,6
17,95	52,3	21,1	16,1



Фиг. 21. Изотермы адсорбции К. Петерса и К. Велла.

Приведенное уравнение позволяет вычислить величины адсорбции в интервале 1—100 мм рт. ст. для температурного интервала 193—273° К.

Таблица 30

Изотермы адсорбции Хе активированным углем

Температура 273,2° К		Температура 255,2° К		Температура 192,7° К	
a в см ³ /г	p в мм рт. ст.	a в см ³ /г	p в мм рт. ст.	a в см ³ /г	p в мм рт. ст.
2,52	1,80	6,43	4,1	4,01	0,087
3,64	2,95	9,6	7,2	10,52	0,50
4,38	3,70	13,6	11,7	12,2	0,61
5,60	5,30	16,75	15,5	13,7	0,72
7,0	6,95	19,0	18,7	16,1	1,05
8,13	8,5	20,95	21,8	23,95	2,1
10,64	11,9				
14,67	18,18				
22,07	29,7				

Изотермы адсорбции в координатной системе $\lg a - \lg p$ представляют собой прямые линии, что позволяет графическим методом определить значения α и $\frac{1}{n}$ уравнения (84).

Для технических целей крайне важно выяснить вопрос о применимости силикагеля для обработки адсорбционным методом концентрата. Значение силикагеля обусловлено следующим обстоятельством: при производственном оформлении адсорб-

ционной установки представляется весьма удобным подвергать обработке не газообразный концентрат, а производить процесс адсорбции Kr и Xe из жидкого кислорода (концентрата). При подобном методе концентрат периодически сливается в попеременно функционирующие адсорберы, и по завершении процесса адсорбции Kr и Xe из раствора осуществляется процесс фракционной десорбции. Подобный метод работы не может базироваться на активированном угле (жидкий кислород!), неизбежно применение других адсорбентов (силикагеля и др.). Естественно, что в этой связи возникает также серьезный вопрос об эффективности процесса адсорбции незначительных концентраций Kr и Xe из раствора.

Общезвестно, что для определения оптимальных технологических условий разделения любой газовой смеси необходимо располагать данными о величине адсорбции отдельных компонентов рассматриваемой смеси. В соответствии с составом интересующей нас газовой смеси (концентрата) нами были произведены измерения адсорбции O_2 , Ar, Kr силикагелем.

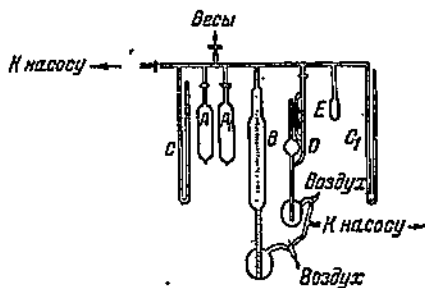
На фиг. 22 представлена схема нашей установки для исследования адсорбции газов.

Исследуемый газ находится в стеклянных баллонах А или A_1 . Газ из баллонов подается в градуированную бюретку В, давление отмечается манометром С, а затем, пользуясь бюреткой как ртутным насосом типа Теплера, газ перекачивается в адсорбер Е, погруженный в дьюаровский сосудик, содержащий холодильную смесь — жидкий азот с спиртом. Установившееся по завершении процесса адсорбции давление в адсорбере фиксируется манометром C_1 . Малые давления над адсорбентом фиксируются манометром Мак-Леода D.

До начала опытов вся установка тщательно откачивается, а силикагель прогревается с последующей откачкой. Объемы подводящей, коммуникации, мертвого объема адсорбера Е были предварительно определены заполнением отдельных участков установки гелием.

Чистый кислород был нами получен нагревом $KMnO_4$. Аргон получен путем ректификации аргоно-азотной смеси и последующим поглощением остатков азота распыленным металлическим кальцием. Чистота кислорода и азота определялась путем взвешивания этих газов весами типа Штока и Риттера; плотность кислорода (по отношению к воздуху) оказалась равной 1,1, а плотность аргона 1,376 (плотность чистого аргона 1,38).

Более сложным делом оказалось получить чистый Kr, полученная криптоно-ксеноновая смесь была подвергнута частичной



Фиг. 22. Схема установки для исследования адсорбции редких газов.

разгонке с целью уменьшения в газе содержания Хе. Отобранный для последующих исследований Кг имел плотность 2,91, что соответствует следующему составу газа: 98% Кг и 2% Хе (плотность чистого Кг по отношению к воздуху 2,82).

Измерения нами производились для ряда температурных точек. Температура в процессе снятия изотермы колебалась в пределе 1–2°С. Измерение температуры осуществлялось медно-константановой термопарой, размещенной непосредственно в адсорбере Е. Навеска адсорбента 2,8 г.

В табл. 31, 32, 33 представлены результаты наших измерений.

Таблица 31

Адсорбция Кг силикагелем

$t = -35^{\circ}\text{C}$			$t = -55^{\circ}\text{C}$			$t = -93^{\circ}\text{C}$			$t = -120^{\circ}\text{C}$		
p мм рт.ст.	a см ³	$\frac{a}{p}$	p мм рт.ст.	a см ³	$\frac{a}{p}$	p мм рт.ст.	a см ³	$\frac{a}{p}$	p мм рт.ст.	a см ³	$\frac{a}{p}$
15	0,85	0,057	19	0,654	0,034	1	0,27	0,27	8	5,43	1,35
60	0,90	0,015	33	1,25	0,037	9	2,31	0,26	16	10,22	0,64
77	1,39	0,018	69	2,462	0,035	26	4,91	0,19	33	16,26	0,49
110	2,09	0,019	120	3,652	0,03	55	8,00	0,14	53	22,84	0,43
151	2,97	0,019	190	5,49	0,03	98	11,62	0,11	108	32,62	0,32
212	3,03	0,018	280	7,64	0,027	153	15,5	0,10	213	46,92	0,22
276	5,16	0,018	398	9,7	0,025	229	19,97	0,08	400	64,72	0,16
367	6,55	0,018	521	11,74	0,022	324	25,07	0,08	649	82,87	0,12
483	8,28	0,017	666	13,85	0,022	464	30,84	0,06	912	98,52	0,11
608	9,42	0,015	802	15,53	0,019	712	38,28	0,05	1148	110,22	0,09
722	10,73	0,015	923	17,79	0,019	965	45,78	0,04			
843	11,64	0,014									

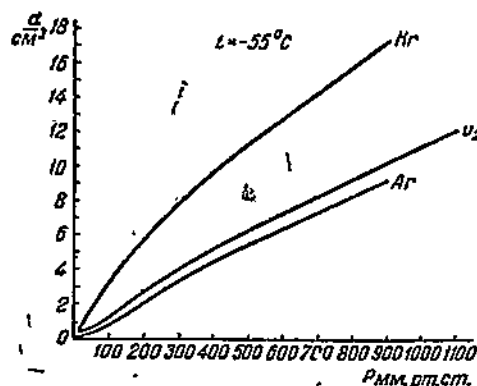
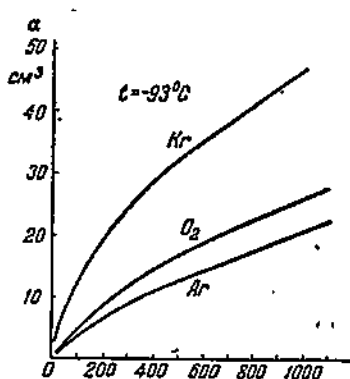
Таблица 32

Адсорбция Аг силикагелем

$t = -54^{\circ}\text{C}$			$t = -92^{\circ}\text{C}$			$t = -120^{\circ}\text{C}$			$t = -183^{\circ}\text{C}$		
p мм рт.ст.	a см ³	$\frac{a}{p}$	p мм рт.ст.	a см ³	$\frac{a}{p}$	p мм рт.ст.	a см ³	$\frac{a}{p}$	p мм рт.ст.	a см ³	$\frac{a}{p}$
5	0,15	0,030	3	0,10	0,0339	3	1,05	0,353			
7	0,19	0,028	8	0,25	0,032	15	2,27	0,15			
10	0,19	0,019	28	0,90	0,032	36	4,33	0,12			
78	1,05	0,013	67	2,13	0,032	73	6,4	0,09			
145	1,66	0,012	81	3,30	0,040	123	8,81	0,07	6	51,6	8,6
214	2,56	0,012	132	4,54	0,034	178	12,0	0,07	14	685,1	4,65
279	3,95	0,014	191	6,23	0,032	300	14,57	0,05	22	79,5	3,6
363	4,05	0,011	269	8,30	0,031	480	17,23	0,045	36	96,2	2,66
435	5,2	0,011	392	10,49	0,027	636	19,88	0,03	64	119	1,86
527	5,31	0,010	498	12,6	0,025	802	22,66	0,028	107	140,8	1,32
627	6,49	0,010	610	14,14	0,023	910	28,34	0,03	159	164,5	1,03
736	8,08	0,011	713	16,1	0,023	1039	30,29	0,028	211	187,2	0,89
960	9,87	0,010	779	18,48	0,024				301	219	0,73
			868	20,05	0,023				384	251,7	0,66
			1022	21,1	0,021				472	285,9	0,61
			1148	23,03	0,02				539	323,3	0,60
									710	462,5	0,65
									800	635,8	0,79

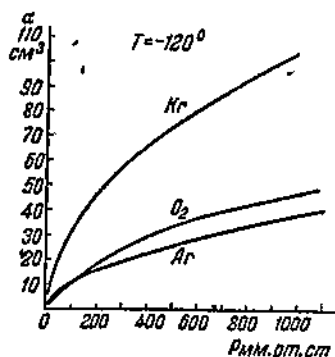
Адсорбция кислорода силикагелем

$t = -56^{\circ}\text{C}$			$t = -93^{\circ}\text{C}$			$t = -120^{\circ}\text{C}$		
p мм рт. ст.	a см ³	$\frac{a}{p}$	p мм рт. ст.	a см ³	$\frac{a}{p}$	p мм рт. ст.	a см ³	$\frac{a}{p}$
3	0,07	0,024	4	0,83	0,08	6	1,00	0,168
13	0,25	0,020	17	1,03	0,06	14	2,24	0,162
45	0,58	0,013	44	2,52	0,06	30	3,97	0,132
106	1,48	0,013	87	4,56	0,05	52	6,89	0,123
210	2,79	0,013	150	7,18	0,05	125	13,20	0,106
318	4,35	0,013	246	9,55	0,04	399	29,24	0,073
483	6,27	0,013	364	12,88	0,03	529	37,19	0,07
679	8,17	0,012	506	17,55	0,03	781	41,51	0,053
866	9,9	0,011	738	21,44	0,02	973	45,55	0,046
1173	12,8	0,011	979	25,06	0,02	1148	49,86	0,043
			1122	28,39	0,02			
			1295	30,7	0,02			

Фиг. 23. Изотерма адсорбции Kr, Ar, O₂ (-55°C).Фиг. 24. Изотерма адсорбции Kr, Ar, O₂ (-93°C).

Здесь p — равновесное давление в адсорбере, a — величина поглощения в см³. При наличии простой линейной зависимости между a и p значение $\frac{a}{p}$ должно оставаться неизменным. Так, Peel и Lambert [110], исследовавшие адсорбцию азота и кислорода силикагелем при 0°C , показали, что для этой температуры вплоть до 700—800 мм рт. ст. отношение $\frac{a}{p}$ остается неизменным.

На фиг. 23 представлены изотермы адсорбции (-55°C) для Kr, Ar, O₂, а на фиг. 24, 25 — соответственно для тем-

Фиг. 25. Изотерма адсорбции Kr, Ar, O₂ (-120°C).

пературы — 93° С, —120° С. При температуре — 55° С адсорбция Ar и O_2 носит практически линейный характер, что отнюдь не имеет места для Kr . При более низких температурах эта зависимость для всех интересующих нас компонентов Ar , O_2 , Kr весьма усложняется.

Сопоставление наших данных по адсорбции Kr силикагелем с данными К. Peters и К. Well по адсорбции Kr активированным углем позволяет сделать вывод о понижении величины адсорбции в случае применения силикагеля.

3. Основные факторы адсорбционного метода переработки концентрата

Обратимся к определению оптимальных условий разделения интересующей нас газовой смеси (концентрата).

Основными факторами процесса адсорбционного разделения газовой смеси являются следующие: 1) метод переработки газовой смеси (фракционная адсорбция или фракционная десорбция), 2) температура, 3) давление, 4) количество адсорбента, 5) взаимное влияние компонентов газовой смеси на процессе адсорбции — известно, что наличие одного компонента влияет на величину адсорбции другого компонента, 6) адсорбент (активированный уголь, силикагель).

Попытаемся осветить влияние каждого из перечисленных факторов. Сущность фракционной адсорбции сводится к непрерывному пропусканию газовой смеси через адсорбент с последующей десорбцией адсорбированной части газа. С производственной точки зрения этот метод весьма привлекателен, ибо соответствующей системой переключения коммуникации можно осуществить непрерывный поток газа с незначительным количеством адсорбента. Однако подобный процесс динамической адсорбции может привести к значительным потерям Kr , что обусловлено незначительным парциальным давлением Kr в газовом потоке, а также тем, что при исследовании адсорбции редких газов мы имели возможность неоднократно убеждаться, что в данном температурном интервале адсорбционное равновесие для гелия, неона устанавливается крайне быстро, а для тяжелых редких газов длится весьма продолжительное время. Это обстоятельство при применении динамической фракционной адсорбции потребует крайне ничтожной скорости газового потока, больших количеств адсорбента, что отрицательно отразится на габаритах, адсорбционной установке; это положение для наших условий тем более важно, что мы оперируем с незначительными концентрациями высококипящего компонента в O_2 .

Несомненно, что с точки зрения уменьшения потерь Kr предпочтительнее воспользоваться методом фракционной десорбции — данный адсорбер при низкой температуре насыщается до определенного давления концентратом, а затем вакуумнасосом осуществляется процесс фракционной десорбции. Подобный метод при правильном выборе термических параметров де-

сорбции должен обеспечить не только выделение основной массы кислорода и аргона из адсорбента (без потерь Кг), но и получение остаточного газа, весьма обогащенного Кг.

Для технического оформления процесса необходимо определить (для заданного активного адсорбента) предельно допустимый уровень температуры для десорбции газа в атмосферу (так называемую критическую температуру десорбции) с целью получения остаточной фракции, максимально обогащенной Кг (и без потерь). В самом деле, чем ниже температура десорбции, тем, несомненно, меньше будут потери Кг, но концентрация Кг в фракции, отобранной для последующей переработки, будет незначительна. Повышение температуры десорбции позволяет полностью откачать в атмосферу O_2 , Ar, N_2 , но это связано с потерями Кг. Так, K. Peters и K. Well указывают, что при температуре -93° десорбируется весь Ar, а Кг и Хе полностью сохраняются в адсорбенте (конечное давление над активированным углем 0,01—1 мм рт. ст.), при температуре -78° десорбируется чистый Кг, а выше температуры -60° выделяется чистый Хе. Наши опыты с силикагелем этого не подтверждают, а показывают, что при оперировании с этим адсорбентом приходится резко снижать температурный предел десорбции, что ухудшает все показатели.

Вполне естественно, что откачку (десорбцию) (см. ниже) при установленной температуре десорбции следует производить до предельно низкого давления, исчисляемого долями мм рт. ст. над адсорбентом, а остаточный газ выделить из адсорбента нагревом до температуры $15-200^\circ$.

Следует отметить, что предельно допустимая температура десорбции газа в атмосферу зависит от количества применяемого адсорбента. Чем больше количество адсорбента, тем ниже при данной температуре равновесное давление Кг и Хе над адсорбентом, что позволяет несколько повысить температуру десорбции.

Обратимся к более подробному рассмотрению температурного фактора десорбции, имеющего решающее значение для эффективного разделения адсорбционным методом газовой смеси.

Исследования по адсорбции газов показывают [106], что в определенном температурном интервале процесс поглощения протекает обратимо¹, т. е. кривые адсорбции и десорбции полностью совмещаются. Так, мы производили подобные опыты с гелием и неонem при температуре жидкого азота; для гелия кривые адсорбции и десорбции полностью совмещаются, а для неона показывают незначительное расхождение. Подобное течение процесса лишает нас возможности при десорбции выделить отдельные фракции в чистом виде. Однако, как показали исследования K. Peters и K. Well [108], для каждого газа существует так называемая критическая температура адсорбции; ниже этой

¹ Здесь термин обратимо не следует смешивать с термодинамическим понятием обратимости.

температуры процессы адсорбции и десорбции не протекают обратимо.

При этой температуре адсорбции равновесное давление одного из адсорбированных газов Кг над адсорбентом столь ничтожно, что откачкой не удастся осуществить десорбцию. Таким образом выше и ниже данной критической температуры происходит резкое изменение процесса адсорбции и скорости поглощения.

Мы располагаем крайне недостаточными экспериментальными данными для развития изложенных выше соображений, но бесспорно, что введение понятия о критической температуре адсорбции и оперирование приведенными параметрами позволит углубить наши познания в этой сложной физико-химической области.

Понижение температуры десорбции (ниже критической) приводит к увеличению количества газа, не выделяющегося из адсорбента даже при весьма продолжительной откачке и глубоком вакууме над адсорбентом.

Понижение температуры как бы увеличивает активную поверхность адсорбента, вводит в действие новые активные центры поверхности адсорбента и создает экзотермические соединения адсорбент—газ, требующие значительных затрат энергии при десорбции для их разложения.

Обратимся к рассмотрению практических выводов, базирующихся на вышеизложенных соображениях; очевидно, что если осуществить процесс адсорбции газовой смеси при температуре ниже критической одного газа и выше критической температуры другого газа, то при последующей изотермической десорбции можно будет выделить однократной операцией чистые фракции.

Так К. Peters [108—109] показал, что при температуре -225°C (критическая температура неона $-228,8^{\circ}\text{C}$) можно осуществить полное разделение неон-гелиевой смеси без образования промежуточных фракций, содержащих неон и гелий в тех или иных соотношениях.

Бесспорно, что десорбцию газа не следует осуществлять методом непрерывного нагрева адсорбента (подобный метод глубоко ошибочен и не может дать разделения компонентов смеси), а изотермически — в установленном опытным путем температурном интервале до предельно низкого давления (см. ниже) (температурный интервал зависит от количества примененного адсорбента).

Приведенные рассуждения имеют непосредственное отношение к интересующей нас смеси (концентрату) — O_2 , Ar , Kг . В данном случае мы располагаем значительным температурным интервалом — критическая температура Кг $-63,81^{\circ}\text{C}$, а O_2 и Ar соответственно $-118,8^{\circ}\text{C}$ и $-122,4^{\circ}\text{C}$, что весьма облегчает выделение Кг (а тем более Хе) в чистом виде. В свете вышеизложенного ясно, что процесс адсорбции интересующей нас смеси следует осуществлять в температурном интервале, расположенном ниже критической температуры Кг и несколько

выше критической температуры O_2 и Ar . Следует, однако, отметить, что в отличие от обычной критической температуры критическая температура адсорбции данного газа отнюдь не является фиксированной, неизменной величиной, а зависит от ряда сложных факторов характера поверхности адсорбента, метода его обработки, природы других компонентов газовой смеси. Так, К. Peters приводит любопытный пример — упомянутому исследователю удалось при $0^\circ C$ десорбировать все количество адсорбированного пропана, а в последующем опыте было адсорбировано подобное же количество пропана и некоторое количество бутана. При последующей десорбции выяснилось, что все количество пропана выделилось уже не при $0^\circ C$, а при -10° и даже $-20^\circ C$. Здесь проявляется вытеснение из адсорбционной поверхности более летучего компонента (пропана) менее летучим, что, естественно, смещает критическую температуру адсорбции пропана. В интересующем нас случае следует ожидать, что адсорбированный Kr будет способствовать вытеснению Ar и O_2 с адсорбционной поверхности и облегчит, тем самым, десорбцию этих газов.

При разделении газовой смеси методом фракционной конденсации или фракционного испарения основное значение имеют упругости паров компонентов смеси. По аналогии следовало бы при адсорбционном разделении газовой смеси сопоставить для ряда температур и интересующих нас компонентов (O_2 , Ar , Kr) давления над адсорбентом (неадсорбированная фаза), соответствующие данной величине поглощения (изостеры).

В табл. 34 приведены соответствующие данные наших опытов для величин поглощения 2; 4; 6; 9; 12 cm^3 газа.

Таблица 34

a, cm^3	$t, ^\circ C$	p_{O_2} мм рт. ст.	p_{Ar} мм рт. ст.	p_{Kr} мм рт. ст.	$Kr-Ar-O_2$
2	— 55	150	195	60	1:3,2:2,5
	— 93	40	52	10	1:5,2:4
	— 120	10	10	—	—
4	— 55	300	360	130	1:2,7:2,3
	— 93	80	120	20	1:6,0:4,0
	— 120	80	25	—	—
6	— 55	475	555	210	1:2,6:2,3
	— 93	130	185	35	1:5,3:3,7
	— 120	50	45	10	1:4,5:5
9	— 55	765	875	360	1:2,4:2,1
	— 93	215	305	65	1:4,6:3,3
	— 120	90	90	15	1:0,0:6,0
12	— 55	1086	875	545	1:1,6:1,6
	— 93	310	305	100	1:3,05:3,1
	— 120	120	90	23	1:3,9:5,2

Очевидно, что чем больше соотношение давлений интересующих нас компонентов в неадсорбированной фазе, тем более благоприятны условия для фракционной десорбции. Это соотношение нами представлено в последней графе табл. 34.

Отметим, что подобные же вычисления произведены были К. Peters и К. Well для случая адсорбции Кг, Хе, Аг активированным углем — в принципе выявлено аналогичное направление процесса, но с значительно более благоприятными показателями.

Как видно из приведенных данных, понижение температуры и уменьшение величины адсорбции на единицу адсорбента улучшает условия разделения газовой смеси, при этом, однако, не учтено взаимное влияние компонентов смеси на процесс адсорбции.

Влияние давления на соотношение компонентов в адсорбированной фазе представлено в табл. 35, которая составлена по нашим опытным данным.

Таблица 35

P мм рт. ст.	P_{Ar}	P_{O_2}	P_{K_2}	Ar—K ₂ —O ₂
800	24	26,6	51,1	1:2,45:1,27
500	14,8	19,8	40,8	1:2,77:1,34
200	7,9	10,2	23,6	1:2,98:1,29
50	2	3	10,2	1:5,1:1,5

Таблица составлена для температуры $-100^{\circ}C$; как видно из приведенных данных, понижение давления увеличивает относительное количество Кг в адсорбированной фазе.

На фиг. 26 представлены изобары адсорбции Кг, Аг, О₂. Из этих кривых помимо температурной зависимости величины адсорбции можно получить данные о соотношении компонентов в адсорбированной фазе для данной изобары (800, 500, 200, 50 мм рт. ст.) и заданной температуры.

Сопоставляя данные К. Peters и К. Well с данными наших измерений, легко прийти к выводу, что для производственного оформления процесса переработки газообразного концентрата следует отдать предпочтение активированному углю, а не силикагелю, который окажется мало пригодным для наших целей. Применение активированного угля позволило бы уменьшить емкость аппаратуры, улучшить соотношение компонентов в адсорбированной фазе и предотвратить в большей степени, чем силикагель, потери Кг при десорбции газа.

Применение активированного угля как более активного адсорбента позволило бы повысить оптимальную температуру десорбции.

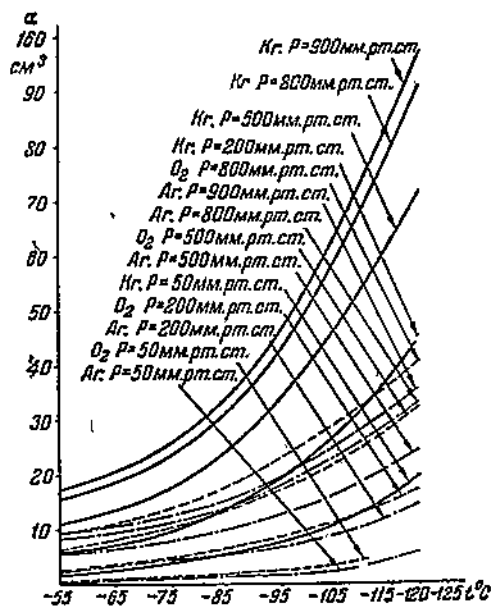
Адсорбция газовых смесей крайне мало изучена, а имеющиеся исследования носят весьма расплывчатый и противоре-

чивый характер. Сущность проблемы сводится к следующему: можно ли вычислять величину адсорбции газовой смеси по принципу аддитивности, полагая, что наличие одного компонента не влияет на величину адсорбции другого компонента, а каждый из компонентов смеси адсорбируется пропорционально своему парциальному давлению, происходит ли, в случае адсорбции газовой смеси, взаимное увеличение адсорбции всех компонентов или одного из компонентов смеси или же наблюдается уменьшение величины адсорбции одного из компонентов смеси за счет увеличения величины адсорбции другого компонента смеси?

Обзор выполненных в этой области исследований показывает, что имеют место все три вышеупомянутых случая. Так, В. Neutard исследовал адсорбцию смеси $H_2 - O_2$ при $t = -20^\circ C$ (100—700 мм рт. ст.) и показал, что каждый из компонентов смеси адсорбируется независимо друг от друга. Lampert и Peel [110] исследовали адсорбцию смеси $O_2 - N_2$ ($0^\circ C$; $p = 1 \text{ ат}$) и выявили взаимное уменьшение величины адсорбции каждого из компонентов смеси; Fröhlich и White [111] исследовали адсорбцию смеси $CH_4 - N_2$ при незначительных давлениях имеет место значительное поглощение H_2 , а при высоких давлениях (60—80 ат) водород в адсорбированной фазе почти отсутствует. Подобное направление процесса хорошо согласуется с теоретическими предположениями Лангмюра.

По Magnus и Roth [112] наличие CO_2 увеличивает адсорбцию H_2 . Damkohler [114] исследовал адсорбцию смеси $N_2 - Ar$ ($-183 - 110^\circ C$; 100—700 мм рт. ст.) и пришел к весьма сложным выводам — в зависимости от температурных условий, парциальных давлений компонентов в газовой фазе, общего давления над адсорбентом происходит попеременное смещение соотношений $Ar - N_2$ в адсорбированной фазе. Упомянем еще исследования Е. Markman и А. Benton [113] по адсорбции $CO - O_2$ на силикагеле выявлено увеличение поглощения легко летучего компонента CO .

Приведенные сведения (см. еще работы R. Lorentz и E. Wiedbrauck [115], Magnus и Klar [116] и др.) показывают, что нынеш-



Фиг. 26. Изостеры адсорбции Kr, Ar, O_2 .

ние наши познания в области адсорбции газовых смесей не позволяет уверенно судить о взаимном влиянии компонентов газовой смеси на величину адсорбций.

4. Фракционная десорбция кислородно-криптоновой смеси

Для обоснованного суждения о пределах технической применимости адсорбционного метода в криптоновой технологии мы наряду с вышеизложенными физико-химическими исследованиями выполнили ряд опытов по десорбции кислородно-криптоновой смеси.

Следует указать, что адсорбционный метод, как технически легко доступный и реализуемый, может найти применение при многочисленных небольших кислородных аппаратах. При этом возможны два варианта применения адсорбционного метода: 1) адсорбер размещается непосредственно в колонне на линии подачи жидкого воздуха из куба испарителя нижней колонны в верхнюю колонну, при этом Кг, Хе и остальные легко конденсируемые примеси, содержащиеся в воздухе (углеводород, ацетилен и др.), задерживаются в адсорбере; 2) в общем кожухе с основным кислородным аппаратом устанавливается дополнительный ректификационный аппарат для ректификации O_2 — Кг с целью получения концентрата, содержащего 0,1 — 0,2% Кг; полученный концентрат периодически сливается в адсорбер для осуществления последующего процесса обогащения концентрата Кг. Подобный слив концентрата приводит одновременно к выводу из колонны углеводородов, что следует признать весьма желательным.

Эффективность первого варианта нам представляется крайне сомнительной по следующим причинам: 1) адсорбент сравнительно быстро достигнет состояния насыщения и не будет задерживать Кг, что приведет к значительным потерям ценного газа Кг или же к необходимости применять большие количества адсорбента; 2) адсорбционный метод по своей технологической сущности периодичен (адсорбция — десорбция). Так как при десорбции адсорбента надо применять нагрев и откачку аппарата, то это приведет к значительным потерям холода при очередном переключении аппарата на адсорбцию; 3) опыт нашей работы показывает, что подобным методом нельзя получить концентрат с значительным содержанием Кг, что потребует вторичного охлаждения десорбированного газа и применения того или иного метода его дальнейшего обогащения.

В свете современных достижений криптоновой техники подобный метод получения концентрата следует признать анахронизмом — это обстоятельство следует отметить, ибо некоторые научные и инженерные работники склонны придавать рассматриваемому варианту промышленное значение.

Представленные ниже опыты произведены нами для оценки пригодности второго из отмеченных выше вариантов применения адсорбционного метода.

Предварительные опыты по десорбции кислородно-криптоновой смеси произведены следующим образом: в стеклянный баллон известной емкости (800 см^3) дозировалось по манометру определенное количество O_2 и Кг; смесь перемешивалась и засасывалась в небольшой адсорбер, содержащий 36 г силикагеля; адсорбер, при адсорбции, погружен в сосуд Дьюара с жидким азотом, по завершении процесса адсорбции адсорбер быстро переводился в другой дьюаровский сосуд, содержащий хладагент заданной температуры (жидкий кислород, смесь жидкого азота с петролевым эфиром); по установлении температуры в адсорбере, что отмечалось показанием медно-константановой термопары, размещенной непосредственно в силикагеле, производился процесс десорбции, остаточный газ (не десорбированный) отводился при нагреве до $150 - 200^\circ\text{C}$ в откачанный баллончик известной емкости, и по показанию манометра определялось количество недесорбированного газа; остатки газа из адсорбера отсасывались ртутным насосом типа Теплера и переводились в тот же баллончик; по завершении упомянутой операции и перемешивания остаточного газа последний отводился в газовые весы типа Штока и Риттера для определения плотности смеси и последующего пересчета состава газа, откачка при десорбции производилась мощным вакуумнасосом типа Пфейфера.

Измерения дали следующие результаты:

Опыт 1. Составлена смесь в количестве 800 см^3 . Состав исходной смеси $92,9\% \text{ O}_2$ и $7,1\% \text{ Кг}$. Произведена в течение 45 мин. откачка при температуре жидкого кислорода. Остаточный газ выделен в количестве 290 см^3 . Состав остаточного газа $85,1\% \text{ O}_2$ и $14,9\% \text{ Кг}$.

Процент извлечения равен $\frac{290 \cdot 0,149}{800 \cdot 0,071} \cdot 100 = 76,5$.

Степень обогащения $\frac{14,9}{7,1} = 2,1$.

Опыт 2. Составлена смесь в количестве 800 см^3 состава $90,2\% \text{ O}_2$ и $9,8\% \text{ Кг}$. Откачка произведена при температуре жидкого O_2 . Продолжительность откачки неизменна (45 мин.). Количество остаточного газа 275 см^3 . Состав газа $81,6\% \text{ O}_2$ и $18,4\% \text{ Кг}$.

Процент извлечения равен $\frac{275 \cdot 0,184}{800 \cdot 0,098} \cdot 100 = 64,6$.

Степень обогащения $\frac{18,4}{9,8} = 1,88$.

Увеличение концентрации Кг в исходном газе при сохранении неизменного количества адсорбента увеличивает процент потерь Кг.

Опыт 3. Составлена смесь в количестве 800 см^3 . Состав исходной смеси $92,8\% \text{ O}_2$ и $7,1\% \text{ Кг}$. Откачка произведена при температуре -129° в течение 45 мин. Количество остаточного газа 69 см^3 . Состав газа $53,8\% \text{ O}_2$ и $46,2\% \text{ Кг}$.

Процент извлечения равен $\frac{69 \cdot 46,8}{800 \cdot 7,1} = 56,8$.

Степень обогащения $\frac{46,2}{7,1} = 6,5$.

В свете вышесказанного представлялось необходимым произвести опыты, которые в большей степени отражали бы производственные условия. Для этой цели концентрат непосредственно из криптоновой ректификационной колонны периодически сливался и теплым газификатором передавливался в кислородный баллон или же отводился в газгольдер большой емкости. Так как при этих опытах приходилось оперировать с большими количествами газа, содержащего помимо O_2 , Kr , примеси N_2 , углеводородов, то это усложнило условия проведения опытов по десорбции и потребовало монтажа адсорбционной и очистной установки для выделения из остаточного (недесорбированного) газа O_2 , N_2 , углеводородов и последующего определения содержания Kr в очищенном газе.

Не приводя описаний этих установок, отметим лишь, что адсорбер представлял собой баллон из молибденового стекла емкостью 800 см³. В верхнем конце адсорбера были впаены две трубки — одна для впуска газа, другая, доведенная до дна адсорбера, для выпуска газа при десорбции, а также трубочка с глухим дном для термопары.

Термопара употреблялась медно-константановая. Так как нам нужно было измерять температуру между -100° и -197° , то нулевой конец термопары был погружен в стеклянный сосуд Дьюара с жидким кислородом, что дало возможность полезно использовать всю шкалу гальванометра и соответственно увеличить точность отсчета и тем самым измерения температуры. При калибровании термопары были сняты следующие температурные точки: жидкий азот, жидкий кислород и несколько точек между -130 и -100° при помощи смесей петролейного эфира с жидким азотом, температура которых измерялась пентановым термометром.

До начала опыта силикагель откачивался в течение 2 час. при подогреве до 300° . Потом адсорбер, размещенный в криостате, присоединялся к источнику газа, и через 3 часа (для достижения равновесия) приступали к десорбции.

После откачки кислорода при заданной температуре последняя повышалась и отбиралась фракция, которая выделялась до комнатной температуры. Первая фракция отбиралась в калиброванный газометр или газгольдер, наполненные глицерином. Потом отбиралась вторая фракция откачкой адсорбента при температуре 300° . При этом объем газа измерялся в бюретке и собирался в баллоны. Полученные фракции подвергались химической очистке и анализу на весах.

Опыты производились с различными количествами адсорбированного Kr при различных температурах десорбции (-150° , -140° , -135° , -125°). Ниже представлены результаты измерений.

Опыт 4. Из баллона адсорбировано 378 л концентрата. Содержание Kr в концентрате 0,085%. Адсорбер предварительно откачан в течение 2 час. при температуре 300° . Адсорбция

произведена при температуре жидкого азота. Откачка произведена до температуры -150° . Остаточный газ при следующем нагреве адсорбента с температуры -150° до комнатной собран в калиброванном газгольдере в количестве 21 л. При дальнейшем отогреве (выше комнатной температуры) выделилось 2,9 л газа. Первая фракция содержала 92 см³ Кг, а вторая фракция 94 см³ Кг.

Концентрация по Кг первой фракции

$$C_1 = \frac{92 \cdot 100}{21000} = 0,44\%.$$

Концентрация второй фракции

$$C_2 = \frac{94 \cdot 100}{2900} = 3,28\%.$$

Процент извлечения составляет

$$C_0 = \frac{(92 + 94) \cdot 100}{0,00085 \cdot 378000} = 58\%.$$

- Общая концентрация двух отобранных фракций

$$C_3 = \frac{(92 + 94) \cdot 100}{23900} = 0,78\%.$$

Степень обогащения

$$n = \frac{0,78}{0,085} = 9,17 \text{ раза.}$$

Опыт 5. Количество адсорбированного газа уменьшено до 225 л. Откачка произведена до 10 мм при температуре -140° С. До комнатной температуры отобрана первая фракция в количестве 6 л газа, а выше комнатной при откачке выделена вторая фракция в количестве 3 л газа.

В первой фракции содержится 21,6 см³ Кг, а во второй фракции 90 см³ Кг. Соответственно получим следующие значения:

$$C_1 = \frac{21,6 \cdot 100}{6000} = 0,36\%,$$

$$C_2 = \frac{90 \cdot 100}{3000} = 3\%,$$

$$C_0 = \frac{(21,6 + 90) \cdot 100}{9000} = 1,24\%.$$

Процент извлечения равен $\frac{90 + 21,6}{191,5} = 60,5\%$.

Степень обогащения $n = \frac{1,24}{0,085} = 14,6$ раза.

Опыт 6. С новым концентратом, отобранным в газгольдер в количестве 500 л и содержащим также 0,085% Кг, был произведен опыт в следующих условиях: адсорбировано 155 л газа и после истечения 3 час. (для достижения состояния равновесия и полного насыщения адсорбента) произведена откачка

до 10 мм рт. ст. при -135° . Отобрана одна фракция в количестве 3050 см³, содержащая 2,51% Кг.

Процент извлечения 58%. Степень обогащения $\frac{2,51}{0,085} = 30$.

Опыт 7. Составлена смесь в количестве 6,5 л О₂ и 42,5 см³ Кг. Смесь адсорбировалась, и по истечении 3 час. произведена откачка до 10 мм при температуре -120° . До комнатной температуры выделено 1742 см³ газа, содержащего 1,25% Кг, а выше комнатной температуры отобрано при откачке всего 10 см³ газа. Процент извлечения 64%.

Полученные данные позволяют сделать следующие выводы, которые в основном согласуются с вышеизложенными теоретическими соображениями:

1. При откачке в исследованном интервале температур (-150° , -120°) до 10 мм рт. ст. не удается получить значительную концентрацию Кг в последующих фракциях. Потери Кг в процессе откачки весьма значительны и достигают 35—40%.

2. Фракции, отобранные при более высоких температурах, более богаты Кг, но даже во фракциях, выделенных при температуре выше комнатной, концентрация мала. Значительным уменьшением количества адсорбированного газа на единицу веса адсорбента при сохранении неизменной температуры откачки можно уменьшить потери Кг. Повышение температуры откачки позволит получить более обогащенные по Кг фракции, но уменьшит процент извлечения Кг.

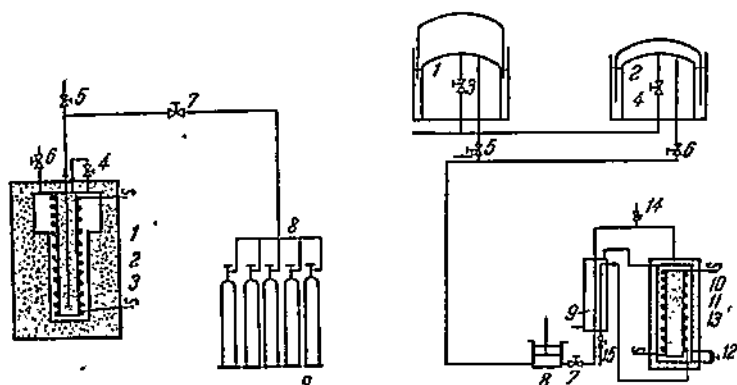
3. Промышленное применение адсорбционного метода переработки концентрата ограничено и не может быть сопоставлено с основным способом получения Кг — ректификационным.

Разработка схемы для производственного оформления адсорбционного метода переработки концентрата не представляет существенных затруднений. Так, схема, разработанная нами для разделения неона-гелиевой смеси адсорбционным методом, при незначительном изменении вполне применима для рассматриваемой цели. Как предлагает следующие варианты переработки концентрата (фиг. 27). Концентрат через вентиль 6 сливается в толстостенный сосуд 2. Испаряющийся кислород через вентиль 4 проходит адсорбер 1. При закрытии вентилей 5 и 6 можно создать любое давление в адсорбере, а тем самым повысить парциальное давление Кг в газовой фазе, улучшить адсорбцию Кг, повысить скорость газового потока и уменьшить количество потребного адсорбента. На правой стороне фиг. 27 представлена видоизмененная схема, базирующаяся на газообразном концентрате (из газгольдеров 1 и 2), который сжимается компрессором 8 до 50—70 ат и пропускается через адсорбер 10. Очищенный от Кг кислород дросселируется вентилем 12, а криптоновый газ непосредственно из адсорбера проходит через теплообменник 9 и удаляется через вентиль 15.

Приведенные схемы не решают проблемы получения чистой криптоно-ксеноновой фракции из концентрата, а по мнению авто-

ров патента лишь обеспечивают значительное обогащение остаточной фракции Кг и Хе.

Крайне сомнительно также предположение, что при повышенном давлении можно применить динамический метод адсорбции без существенных потерь Кг; наши опыты и анализ изостер и изобар адсорбции компонентов смеси показывают, что чем выше содержание Кг в концентрате, тем больше потери этого газа с удаляющимся кислородом и тем больше потребное количество адсорбента, которое должно быть исчислено не к общему количеству пропускаемого газа (концентрата), а к количеству Кг, подлежащего поглощению.



Фиг. 27. Схема адсорбционной установки (Кап).

Кроме того, следует вновь напомнить, что адсорбционное равновесие для тяжело кипящих компонентов (Кг, Хе) устанавливается крайне медленно. Не следует также забывать, что если количество адсорбированного Кг значительно, а количество адсорбированного O_2 невелико, то при данной температуре может оказаться, что равновесное давление Кг над адсорбентом превысит равновесное давление O_2 , а также парциальное давление Кг в поступающем потоке, что приведет к неизбежному смещению равновесия и потерям Кг; подобный вывод получим при анализе изостер адсорбции.

Несомненно, что при производственном оформлении процесса следует базироваться на статическом методе адсорбции с последующей фракционной десорбцией, при этом бесспорными предпосылками являются: 1) значительный избыток адсорбента, исчисленный на количество Кг, подлежащее адсорбции (около 1 г адсорбента на 1 см³ газа), 2) десорбция газа до предельно низкого давления, 3) осуществление адсорбции при незначительном повышении давления, 4) наличие проверенной опытным путем оптимальной температуры десорбции, обеспечивающей максимальную отгонку остальных компонентов с минимальными потерями Кг и Хе, 5) осуществление адсорбции при низкой температуре — жидкий O_2 , воздух, 6) наличие ряда адсорберов (мини-

мум 3) для попеременного их переключения с процесса адсорбции на процесс десорбции, 7) утилизация холода отходящих фракций (см. нашу схему в цитированной литературе).

II. ПОЛУЧЕНИЕ ЧИСТОЙ КРИПТОНО-КСЕНОНОВОЙ СМЕСИ

1. Предварительные замечания

В гл. II нами освещены технические методы получения концентрата, т. е. кислорода, обогащенного Kr и Xe в той или иной степени (0,1—2% и т. д.).

Как отмечено выше, в нашей лабораторной практике мы получаем концентрат с содержанием Kr + Xe, не превышающем 0,1—0,15%, что обусловлено незначительными количествами перерабатываемого воздуха (90—95 м³ воздуха в час) и трудностью осуществления процесса ректификации с столь малыми количеством концентрата (2 м³ газа в сутки).

Получение чистой криптоно-ксеноновой смеси, пригодной для наполнения ламп накаливания, — сравнительно сложная техническая задача, что обусловлено исключительно высокими требованиями ламповой техники к чистоте газа. Незначительные примеси O₂, углеводородов, влаги, CO₂ приводят к почернению, помутнению электродов, к карбонизации, провисанию и разрушению нити накаливания. Так, доказано, что если в лампу накаливания, наполненную чистым газом (Ar, N₂, Ar—N₂ смесь) до 600 мм рт. ст. добавить 0,2 мм рт. ст. воздуха (не кислорода!) то это уже весьма сказывается на качестве лампы.

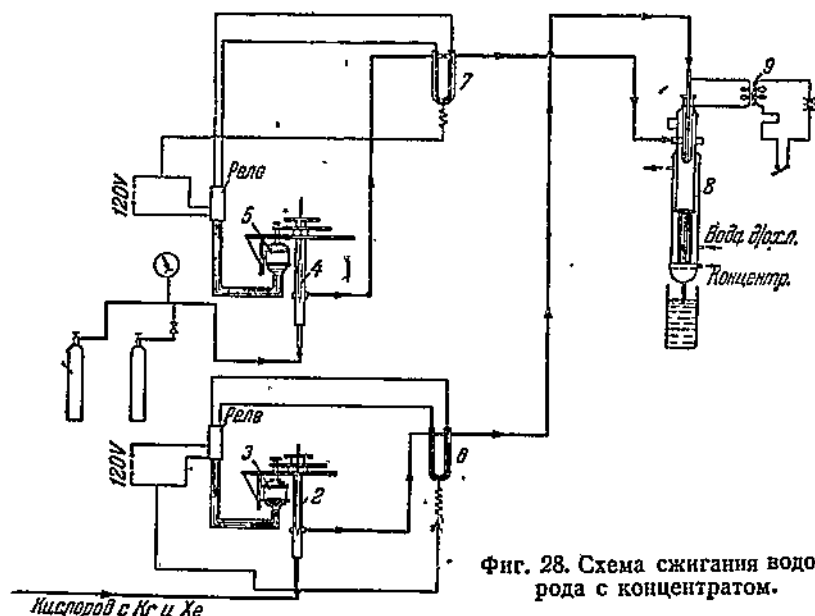
В соответствии с этим получение чистой криптоно-ксеноновой смеси распадается на две стадии: 1) выделение из концентрата основной массы O₂ с целью получения технической криптоно-ксеноновой смеси, 2) тонкая очистка криптоно-ксеноновой смеси от примесей других компонентов (главным образом O₂, CO₂, углеводородов). Для последней операции применимы, обычные химические методы. Что же касается первой стадии процесса получения чистой криптоно-ксеноновой смеси, то здесь принципиально представляется возможным применить следующие методы: 1) адсорбционный (см. выше), 2) ректификационный, который нами частично освещен в гл. II и будет несколько подробнее изложен ниже, 3) химический метод.

2. Химический метод получения чистой криптоно-ксеноновой смеси

В нашей лабораторной практике мы применили химический метод получения чистой криптоно-ксеноновой смеси. Операция по выделению основной массы O₂ из концентрата (в нашем случае 99,2% O₂) может быть осуществлена:

1) окислением меди с последующим ее восстановлением в водородной среде; в соответствии с периодичностью технологического процесса аппараты попеременно переключаются

с стадии окислительной на стадию восстановительную (и наоборот); 2) сжиганием смеси $H_2 - O_2$ на каталитической массе (омедненная пемза и др.); при этом методе каталитическая масса может оставаться неизменной весьма продолжительное время—этот метод удаления O_2 из газовой смеси является более совершенным; 3) непосредственным сжиганием смеси $H_2 - O_2$ в печи с соплом и последующим дожиганием избытка O_2 или H_2 на раскаленной каталитической массе.



Фиг. 28. Схема сжигания водорода с концентратом.

Мы оперировали по существу с чистым кислородом, ибо содержание O_2 в концентрате достигает 99,6—99,7%; предварительные опыты с кислородом, сырым аргонном, выполненные нами в 1937 г., выявили, что третий метод представляет несомненные преимущества, и позволяет в простой и интенсивной форме переработать значительные количества концентрата аппаратурой ничтожных размеров.

На фиг. 28 представлена схема ВЭИ для сжигания с концентратом: водород из баллонов 1 редуцируется и проходит плунжерный вентиль 4, снабженный приспособлением для автоматической регулировки газового потока (см. ниже). Из плунжерного вентиля водород поступает в кольцевой зазор сопла печи 8. Аналогичный путь проходит концентрат из плунжерного вентиля 2 в сопло печи 8. Зажигание смеси производится искрой от автобабины или катушки Румкоффа 9. Остаточный газ проходит через реометр (на схеме не показано), разность уровней в этом реометре позволяет судить о степени полноты сгорания.

Автоматическая регулировка газовых потоков осуществляется следующим образом: маленький моторчик постоянного тока

(26 см) А через шестерню вращает гайку, которая навинчивается на длинный винт, связанный с плунжером. При вращении гайки в ту или иную сторону плунжер может опускаться или подниматься в цилиндре, что приводит к изменению длины кольцевого зазора между цилиндром и плунжером (величина зазора 0,1 мм), а тем самым к изменению величины газового потока. С помощью реле, управляемого ртутным реометром с контактами 6 и 7, производится изменение вращения мотора, а тем самым изменение положения плунжера.

При увеличении потока газа уровень ртути в соответствующем реометре 6 или 7 повышается, создается контакт, автоматически включается моторчик и плунжер опускается вниз, что приводит к уменьшению газового потока и восстановлению заданного режима. При восстановлении заданного режима размыкается контакт в реометре и моторчик останавливается, плунжер остается в неизменном положении.

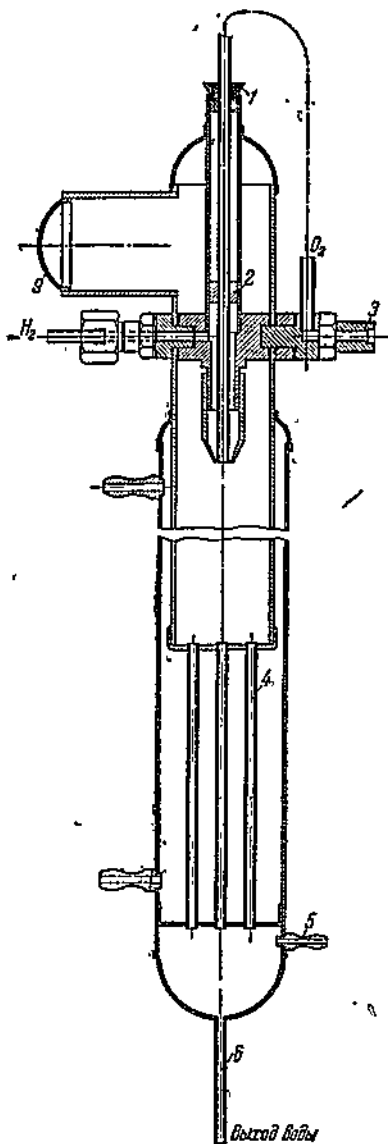
При уменьшении газового потока происходит аналогичный процесс, но в другом направлении моторчик вращением поднимает плунжер, увеличивается газовый поток и т. д.

Изложенная выше схема автоматического регулирования процесса горения функционирует безотказно и практически не требует наблюдения.

На фиг. 29 представлена схема печи, которая состоит из толстостенной медной трубы 10, заполненной пемзой, форсунки,

трубчатого холодильника 4, сборника влаги с штуцером для ее вывода 6, предохранительного клапана 9.

Водород и концентрат O_2 поступают в печь по линии 8 и 3, концентрат во внутреннюю трубку форсунки, а водород в кольцевой зазор. Внутренняя трубка строго центрирована фарфоро-



Фиг. 29. Схема печи.

вым кольцом 2, а сверху резиновой пробкой 1, которые одновременно изолируют внутреннюю трубку форсунки от корпуса печи. При зажигании смеси искра проскакивает между внутренней трубкой форсунки и корпусом печи.

При пуске печь продувается водородом (во избежание образования большого количества гремучей смеси), который зажигается, а затем дозируется O_2 , получается глухой звук, показание реометра на выходе газа резко падает, вода, вытекающая из холодильника, нагревается. Пламя из форсунки ударяется в пемзу, при проходе через пемзу газы дополнительно дожигаются, а сконденсировавшиеся в трубах холодильника пары воды стекают через водяной затвор.

Инертный остаток после печи содержит еще значительные количества H_2 и O_2 . Этот остаточный газ поступает непосредственно из печи через штуцер 5 в другую печь, наполненную медью и окисью меди. Совмещение работы этих двух печей оказалось весьма эффективным. Так, при избытке 2—3% H_2 в выходящем газе можно получить остаточный газ с незначительным содержанием кислорода (0,3—0,5%).

Предохранительный клапан представляет собой обыкновенную пластинку из листового свинца; в случае образования взрыва происходит разрыв этой пластинки, а сама печь полностью сохраняется.

Следует отметить, что в кислородном контактном реометре происходит поверхностное окисление ртути, что ухудшает контакт. Это обстоятельство требует тщательной осушки ртути и периодической смены ее, что отнюдь не связано с большими трудностями.

Содержание Kr — Xe в остаточном газе достигает 75—80% и выше.

Технико-экономическая целесообразность применения этого метода очистки обусловлена в основном исходным содержанием Kr — Xe в концентрате. При содержании Kr — Xe в концентрате, исчисляемого в 0,1%, необходимо израсходовать 2,0—2,5 m^3 H_2 для получения 1 л Kr .

В случае применения электролитического водорода расход энергии составит 10—12 *квтч*, что совершенно неприемлемо. Кроме того, переработка бедного концентрата потребует значительных капитальных затрат на сооружение водородной установки. Естественно, что повышение концентрации Kr — Xe до 1%, 2% и т. д. соответственно понижает расход водорода и придает этому методу более приемлемое технико-экономическое обоснование.

Последующие операции сводятся к выделению после сжигания из остаточного газа чистой криптоно-ксеноновой смеси, лишенной вредных для лампы накаливания примесей (влаги, углеводороды, уголекислота, O_2). Следует указать, что тонкая очистка криптоно-ксеноновой смеси от упомянутых примесей, осуществляемая химическим способом, необходима независимо от метода

выделения основной массы O_2 . Эту операцию целесообразно осуществлять непосредственно на ламповых заводах.

В процессе исследования состава остаточного после сжигания газа выяснилось, что этот газ содержит значительные количества углекислоты. Так как применяемый нами для сжигания электролитический водород не содержит углекислоты, а попадание значительных количеств углекислоты при работе с газобразным O_2 в выносной конденсатор колонны, а тем самым в концентрат сомнительно, то надо полагать, что значительная часть углекислоты образуется в результате сгорания ацетилена, содержащегося в концентрате.

При работе с жидким кислородом, т.е. когда осуществлялся частичный слив жидкого кислорода из основного конденсатора в выносной, наблюдалось повышенное содержание углекислоты в остаточном газе после сжигания концентрата. В начале процесса (после отогрева) количество углекислоты постепенно увеличивалось, а затем этот рост замедлялся.

Следует отметить, что не все количество углеводородов сгорало в печи до CO_2 , а часть проходила через всю очистительную установку вместе с Kr — He и весьма затрудняло операцию тонкой очистки конечного продукта. Примеси углеводородов приводят к тому, что нить накаливания лампы карбонизируется и становится весьма хрупкой и разрушается.

В начальной стадии наших работ по тонкой очистке Kr — He мы обратили основное внимание на полную очистку газа от примесей O_2 , CO_2 , влаги, а наличие и вредное влияние углеводородов в конечном продукте не было учтено и игнорировалось. В соответствии с этим газ после описанной выше печной установки направлялся непрерывным потоком через раствор KOH , маленькие печи с медной насадкой для поглощения примесей O_2 , через осушитель с P_2O_5 , а затем в печь с распыленным металлическим кальцием для окончательного поглощения N_2 и остаточных примесей O_2 .

Испытания криптоно-ксеноновой смеси негетерированной лампой накаливания показали, что упомянутая схема очистки привела к исчезновению наблюдаемого ранее помутнения колбы, почернения электродов и пр., что свидетельствовало о полной очистке газа от O_2 и влаги. Однако последующие опыты работников ламповых заводов с нашей криптоно-ксеноновой смесью выявили, что, несмотря на отсутствие O_2 , влаги, CO_2 , этот газ все же не мог быть применен для наполнения ламп накаливания. Обнаружился явно выраженный процесс карбонизации нити, обусловленный наличием в криптоно-ксеноновой смеси значительных примесей углеводородов, которые не сгорали полностью в печной установке (фиг. 29), а также проскакивали через всю установку для тонкой очистки газа. То обстоятельство, что углеводороды не сгорали полностью в печной установке, обусловлено тем обстоятельством, что мы процесс сжигания осуществляем с избытком H_2 , а не O_2 ; подобный режим имеет ряд преимуществ

при дальнейших операциях в условиях работы нашей лаборатории.

В процессе наших исследований выяснилось, что упругость паров криптоно-ксеноновой смеси после очистки ее распыленным металлическим кальцием резко повышалась. Надо полагать, что это обусловлено частичным разложением углеводородов раскаленного Са с образованием карбида и гидрида кальция, последний также диссоциирует с выделением дополнительных количеств водорода.

Кроме того, опыт показывает, что разложение углеводородов, а особенно метана, протекает медленно. Получение распыленным кальцием криптоно-ксеноновой смеси, очищенной от углеводородов, N_2 , не может быть признано практически приемлемым, ибо это расточительный и мало эффективный метод. Это тем более очевидно, что для ламповой техники вполне приемлема криптоно-ксеноновая смесь с некоторыми примесями азота, ибо при наполнении ламп накаливания чистой криптоно-ксеноновой смесью возможно образование вольтовой дуги.

Для поглощения углеводородов можно применить ряд реактивов: так, аммиачный раствор полухлористой меди хорошо поглощает O_2 , CO_2 , C_2H_2 , PH_3 , H_2 , CO ; прекрасным поглотителем C_2H_2 является аммиачный раствор азотнокислого серебра; специфическим адсорбирующим веществом для C_2H_2 является раствор иодистой ртути в иодистом калии — это весьма чувствительный реактив; прекрасным адсорбционным средством для всех ненасыщенных углеводородов является концентрированная серная кислота с 1,5% $AgNO_3$, насыщенная бромная вода, дымящаяся серная кислота. Следует, однако, отказаться от применения жидких реагентов, что создает последующие затруднения, а ограничиться применением окиси меди, гопкалита при температуре 600—650° С.

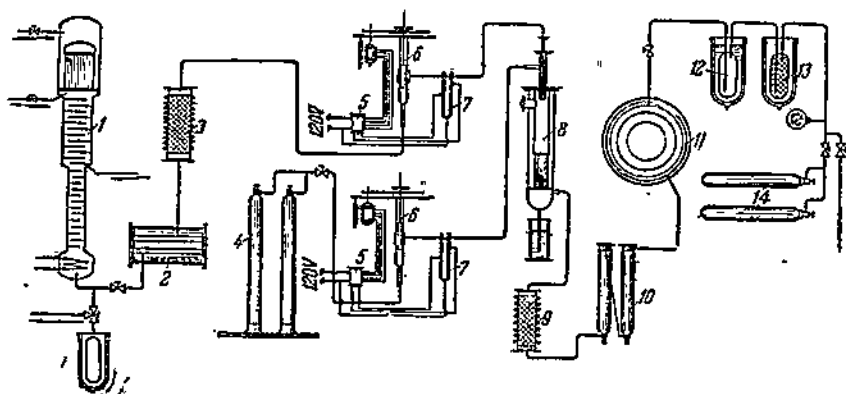
Качественным критерием чистоты газа служит лампа накаливания — до отпайки баллонов с газом осуществляется наполнение лампы накаливания испытуемым газом. Негетерированная лампа накаливания является исключительно чувствительным прибором для суждения о чистоте газа и даже, как мы указывали, о природе примесей.

Испытание чистоты газа негетерированной лампой накаливания осуществляется следующим образом: пробная лампа, не бывшая в употреблении, напайвается на ту же вакуумную систему, куда производится припайка баллонов для наполнения испытуемым газом. Откачка и прогрев лампы производятся одновременно с баллонами для испытуемого газа. Наполненная испытуемым газом лампа включается под напряжение порядка 5—8 в (красный накал) и выдерживается при этом напряжении в течение 1—1,5 мин. Затем лампе дается нормальный накал (напряжение 25—30 в); при котором она выдерживается в течение 1—1,5 мин. После этого напряжение вновь снижается с последующим повышением; при изменении напряжения накала следует следить за поведением спирали, если при снижении

напряжения спираль начинает провисать, а при повышении напряжения вновь стремится выпрямиться или же наблюдается коробление спирали, выражающееся в образовании растянутых и сжатых витков, то следует полагать, что в испытуемом газе имеются углеводороды.

Если по истечении 20 мин. обжига при нормальном накале (25—30 в) появляется слабо выраженное потемнение электродов вблизи зажимов или другой налет на внутренних частях лампы, то газ содержит вредные примеси неуглеродистого характера (O_2 , водяной пар и пр.).

Лампа, подвергнутая один раз описанному выше испытанию, не может быть применена для последующего контроля газа и заменяется новой (независимо от поведения первой лампы).



Фиг. 30. Схема химической очистки концентрата.

Следует указать, что подобный метод оценки чистоты газа не решает проблемы; упомянутая качественная оценка газа не лишена субъективных моментов и должна быть заменена строго объективным количественным определением примесей, базирующимся на спектральном методе анализа.

Бесспорно, что при получении на промышленных установках больших количеств концентрата представится возможность значительно упростить и усовершенствовать данный метод очистки, ибо фактор давления окажет свое положительное влияние на оформление и эффективность процесса.

В заключение настоящего раздела приведем общую схему очистки концентрата от O_2 , углеводородов, базирующуюся на вышеизложенных соображениях (фиг. 30). Как видно из схемы, газ из криптоновой колонны 1 поступает в буфер 2, а затем в каталитическую печь 3 для выжигания углеводородов (C_2H_2 , C_2H_4 , CH_4 и др); наличие громадного избытка O_2 благоприятствует процессу разложения углеводородов. Далее, газ в соответствии с схемой (фиг. 28) поступает в печь 8 для сжигания с H_2 . По выходе из печи 8 газ направляется в печь 9 для удаления примесей кислорода; наличие некоторого избытка H_2

обеспечивает полное связывание O_2 . Из печи 9 газ направляется в осушительные баллончики 10, а затем в специальный газгольдер 11 ценного газа. Из газгольдера газ по мере наполнения (раз в сутки) засасывается в конденсационный аппарат 12, погруженный в дьюаровский сосуд с хладагентом, при этом весь газ ($Kr-Xe$) переходит в твердое состояние. Так как в газе имеются примеси H_2 , которые, естественно, не конденсируются и создают избыточное давление, то для их удаления конденсационный аппарат 12 соединен с адсорбером 13, который также погружен в дьюаровский сосуд с жидким O_2, N_2 . Водород проходит из аппарата 12 в адсорбер 13, при этом примеси Kr удерживаются адсорбентом, а водород удаляется в атмосферу. Затем аппарат 12 и адсорбер 13 освобождаются от ванны хладагента и содержащийся в них $Kr-Xe$ газифицируется в баллончики 14. Нет надобности указывать на необходимость самого тщательного наблюдения за герметичностью аппаратуры и коммуникации. Баллончики 14 должны быть снабжены вентилями специальной конструкции и погружены в воду для наглядности в случае наличия пропуска газа.

3. Ректификационный метод получения чистой криптоноксеноновой смеси

Необходимо подчеркнуть, что основным методом получения технически чистой криптоно-ксеноновой смеси является ректификационный. Что же касается тонкой очистки криптоно-ксеноновой смеси от примесей других компонентов, то она может быть осуществлена лишь химическим способом непосредственно на ламповых заводах.

На фиг. 18 (нижняя часть) представлена схема процесса дальнейшей ректификации кислородно-криптоновой смеси с целью получения технически чистого Kr .

Как видно из фиг. 18, концентрат сжимается компрессором до 4—5 ат, проходит печь 22 для удаления углеводородов ($t=650-700^\circ C$), а затем декарбонизатор 23 и осушитель 24, очищенный от углеводородов газ ректифицируется в колонне 26 под давлением 3 ат. Периодически из колонны 26 (через 2—3 суток) выводится криптоно-кислородная смесь с содержанием 40—50% Kr (в зависимости от содержания Kr в исходном концентрате и температурного режима колонны).

Полученная криптоно-кислородная смесь (40—50%) вновь выводится для последующего выжигания углеводородов 30, осушку 31 и подвергается дальнейшей ректификации в колонне 32 под давлением 12—15 ат. За составом газа в колонне 32 на заводе в Венгрии систематически наблюдают посредством интерферометрического газового исследования. В испарителе этой колонны получают газ состава: Kr 92—93%; Xe — 7%; O_2 — 0,3%; N_2 — 0,1% и ничтожные примеси углеводородов. Этот газ желателен вновь подвергнуть процессу выжигания углеводородов в контактной печи 33, а конечный продукт замораживается в

сосудике 34, погруженном в ванну жидкого воздуха, а затем при нагреве газифицируется в стальные баллоны 35.

Из изложенного ясно, что вся коммуникация должна быть тщательно откачана, испытана на герметичность, требуется исключительное внимание к возможным пропускам газа через вентили, неплотности коммуникации.

Вся описанная аппаратура по существу лабораторных размеров и требует квалифицированного наблюдения.

4. Разделение криптоно-ксеноновой смеси

После очистки от всех примесей получается криптоно-ксеноновая смесь состава 91—93% Kr и 9—7% Xe. Между тем, для ряда областей электровакуумной техники весьма важно получить чистый Kr, а особенно чистый Xe, что обусловлено исключительно высокой плотностью последнего.

Разделение криптоно-ксеноновой смеси на чистые компоненты может быть осуществлено как адсорбционным методом, так и фракционированным испарением или ректификацией рассматриваемой бинарной смеси.

K. Peters и K. Well указывают, что при фракционной десорбции активированного угля, осуществляемой при температуре -92°C , выделяется чистый Kr, а с температуры -78° выделяется чистая фракция Xe.

Подобное разделение достигнуто упомянутыми авторами при применении большого количества адсорбента, достигающего 1 г на 1 см³ адсорбированного газа.

Нами также были произведены подобные опыты, но количество адсорбента было сравнительно мало—18 г угля на 2 л газа. При температуре -90°C десорбирована фракция Kr с содержанием 2,5% Xe, при температуре -75°C выделена фракция с содержанием 49% Xe, а третья фракция при отогреве содержала 96% Xe.

Аналогичные опыты, проведенные нами с приемлемыми количествами адсорбента, показывают, что адсорбционным методом можно получить чистую фракцию Xe, но при этом неизбежен отгон части Xe (10—12%) с криптоновой фракцией.

Целесообразнее производить разделение криптоно-ксеноновой смеси методом фракционной дистилляции или ректификации. Сопоставление данных упругости паров Kr и Xe (см. гл. I) показывает, что эту смесь при правильно выбранных параметрах процесса сравнительно легко разделить; так, при температуре кипения Kr ($p_{\text{Kr}} = 760 \text{ мм}$) упругость паров Xe не превышает 10,0 мм рт. ст. Подобное различие в упругости паров Kr и Xe позволяет осуществить разделение этой бинарной смеси методом фракционного испарения (не применяя метода ректификации).

Анализ термических параметров Kr и Xe, сопоставление энтропии плавления этих компонентов (S_{Kr} ; S_{Xe}), идентичность поведения растворов Kr и Xe в жидком кислороде позволяют

в интересующем нас диапазоне температуры и давления рассматривать бинарную систему Кг—Хе как идеальный раствор.

Вышеизложенное, позволяет вычислить растворимость Хе в Кг по уравнению Шродера

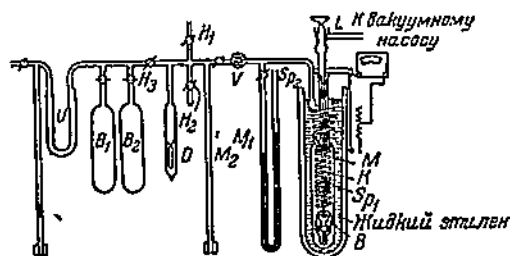
$$\ln x = \frac{Q_s}{R} \left(\frac{1}{T_s} - \frac{1}{T} \right),$$

где Q_s и T_s — соответственно теплота и температура плавления чистого Хе ($Q_s = 548,5$ кал/моль; $T_s = 161,3^\circ \text{К}$).

Вычисленные нами значения Хе представлены в табл. 36.

Таблица 36

$T^\circ \text{К}$	Хе %
120	55,2
130	64,2
140	77,0
150	88,1



Фиг. 31. Схема разделения криптоно-ксеноновой смеси на чистые компоненты

Так как в исходной смеси содержится всего 7—9% Хе, то при температуре жидкого Кг мы не наблюдаем твердой фазы Хе в растворе.

Производя в стеклянной трубке, размещенной в прозрачном криостате, фракционное испарение криптоно-ксеноновой смеси, мы наблюдали постепенное помутнение жидкости, обусловленное обогащением остаточной жидкости Хе, а затем выпадение осадка Хе. Прекращая при этом процесс фракционного испарения и подвергая анализу этот насыщенный раствор, мы получали 60% Хе — данные порядка приведенных в табл. 36. Если продолжать процесс фракционной отгонки легко летучего компонента — Кг, то можно получить Хе с незначительными примесями Кг (1—2%).

Получение чистого Хе может быть осуществлено ректификационным методом. Для этой цели сырой Хе с примесями Кг должен быть переведен в жидкое состояние. Так как температура кипения этилена равна 169°К , а температура кипения Хе 165°К , то при небольшом избыточном давлении (300—400 мм рт. ст.) Хе можно последний при наличии ванны жидкого этилена удерживать в жидком виде.

Схема получения Хе высокой частоты представлена на фиг. 31. Аппарат К, состоящий из смеевика Sp_1 и сборника B_1 , помещен в вакуумный сосуд М. Откачка этого сосуда производится через линию L. Спираль Sp_2 непосредственно погружена в жидкий этилен для создания флегмы и орошения паров, поднимающихся по спирали Sp_1 . В нижней части аппарата В расположена электрическая печь из хромоникелевой спирали для испарения жидкости и интенсификации процесса очистки Хе от

примесей. Отгоняемые фракции могут быть собраны в баллонах B_1 и B_2 , куда они могут быть переведены погружением U образной трубки в ванну жидкого воздуха.

Чистота ксеноновой фракции может быть определена в сосуде D по манометру M_2 .

Подобным методом Clusius и Riccoboni подвергли переработке 2540 см³ газа состава 98—99% Kr и 2—1% Xe.

Нами были проведены аналогичные опыты с 500 см³ сырого Xe. Так как мы не располагали этиленом, то хладоагентом в наших опытах для образования флегмы были пары жидкого кислорода. В результате проведенных опытов получен Xe 98,5% чистоты.

Отсутствие значительных количеств газа и необходимость снабжать этим ценным газом другие организации (ламповый завод и др.) не позволяют нам пока продолжить эти опыты в широком масштабе для получения ясной картины процесса.

ЛИТЕРАТУРА

1. W. Ramsay, M. W. Travers, Proc. Roy. Soc., 63, 405 (1898).
2. W. Ramsay, M. W. Travers, Proc. Roy. Soc., 63, 437 (1898); Chem. News, 78, 154 (1898).
3. G. D. Livening, J. Dewar, Proc. Roy. Soc., 67, 467 (1900).
4. J. E. Coates, H. E. Watson, Proc. Roy. Soc., 78, 479 (1905); Proc. Roy. Soc. A, 81, 181 (1908).
5. R. B. Moore, Proc. Roy. Soc. A, 81, 195 (1908).
6. F. W. Aston, Proc. Roy. Soc. A, 103, 462 (1923).
7. W. Ramsay, Proc. Roy. Soc. 71, 421 (1903); Z. Phys. Chem. 44, 74 (1903).
8. Ch. Moureu, A. Lepore, Compt. rend., 183, 171 (1926); 174, 908 (1922).
9. G. Damkohler, Z. f. Elektrochem. und angew. Phys. Chemie, 41, 2, 71 (1935).
10. H. E. Watson, J. Chem. Soc., 97, 810 (1910).
11. T. S. Taylor, Phys. Rev., 2, 10, 653 (1917).
12. G. P. Baxter, W. W. Starweather, Proc. Acad. Wasching 12, 20 (1926).
13. A. Leduc, Comp. rendus, 158, 864 (1914); 167, 70 (1918).
14. H. Schultze, Ann. Phys., 4, 48, 269 (1915).
15. E. Moles, Ber., Deutsch. Chem. Ges. 60, 134 (1927).
16. R. B. Moore, J. Chem. Soc., 93, 2181 (1908).
17. J. J. Van-Laar, J. Chim. Phys., 17, 266 (1919).
18. E. Mathias, G. A. Grammelin, J. J. Meihuizen, Physica IV, № 11, 1200 (1937).
19. Hense u. Otto.
20. E. Mattios, G. A. Grammelin, J. J. Meihuizen, Physica IV, № 11, 120; Compt. rendus 175—333 (1922).
21. W. Ramsay, M. Travers, Z. Phys. Chem., 38, 641 (1901).
22. K. Peters u. K. Well, Z. Phys. Chem., 148, 27 (1930).
23. T. I. Allen, R. B. Moore, J. Amer. Chem. Soc., 53, 2522 (1931).
24. E. Justi, Phys., 36, 571 (1935).
25. W. Keeson и др., Communicat. of Leiden, 238a.
26. J. J. Meihuizen, G. A. Grammelin, Physica № 1 (1937).
27. K. Clusius u. L. Riccoboni, Z. Phys. Chem. B, 38, 81 (1937).
28. K. Clusius, Z. Phys. Chem., B 1/2, 1 (1929).
29. Antropoff, Z. Elektrochem. 25, 269 (1919).
30. J. A. M. Lienot und W. van Wijk, Laboratoria N. V. Philips Gloeilampenfabriken (Holland) Separaate 1210 (1937).
31. F. Korosy, Trans. Faraday Soc. (1936),
Применение Kr и Xe в лампах накаливания.
32. Белькинд, Техника, № 22, 3/III, 1937 г.

33. Королев Б. И., „Светотехника“ № 2, 1937 г., стр. 37—40.
34. Technique moderne 1/I V. 29 № 1, 1937, p. 25—27.
35. J. Bredy, Elektrotechnika, V. 30 1937, p. 187—191.
36. Brit.-pat. № 491073, 22/VIII 1938; DRP № 632514, 18/VI 1936.
37. „Licht und Lampe“, 22/X 1936, № 22, S. 551; DRP № 613523, 3/X 1933; Licht und Lampe, № 20 1935, S. 491; Aust. Pat. B 21020, 21/X 1935; Hungar Patent, № 118604, 16/VIII 1938.
38. Comonet E., „Lux“ № 3 1938, p. 40—42.
39. U. S. Pat. № 2 115480; Off. Gaz. U. S. Pat. Office, 26/IV V. 489, № 4, p. 325.
40. Illuminating Eng. Feb. 1935; патенты фирмы Филипс № 420, 575, 10/VII 1933 (Голландия).
41. Licht und Lampe, Bd. 25, 7/XII 1936; № 26, S. 625—626.
42. „Lux“, № 1 1937, p. 13—14.
43. Rev. Gen. Electricite, V. 38, 20/VII, 1935, № 3, p. 77—78.
44. Journal des Electrotechniciens № 144, 1936, p. 258.
45. Ruedy R., Elektr. News und Engineering, 15/III 1939, V. 48, № 6, p. 28

Общая литература по глубокому охлаждению

46. С. Я. Герш, Глубокое охлаждение, ч. I и II, ОНТИ, 1936 и 1937.
47. К. Ф. Павлов и М. П. Малков, Холод в химической промышленности, ОНТИ, Ленинград, 1937.
48. H. Lenz, Gasverflüssigung und ihre thermodynamische Grundlagen. Handbuch d. exper. Phys., Bd. V.
49. R. Linde, Luftverflüssigung und Lufttrennung. ZVDJ, 357 (1921).
50. R. Linde, Die Zerlegung von Gasgemischen als Kältetechn. Problem, VDJ Bd. 76, № 24, 570 (1932).
51. R. Linde, Fortschritte in der Erzeugung von Sauerstoff im Crossbetrieb-Clükauf (1936). Februar.
52. Claude, Sur la fabrication de l'oxygene industriel. Genie Civil, 195, 21, 919 (1932) и др.
53. С. Я. Герш, Обогащенный воздух, Госхимиздат 1940 г., П. Л. Капица, ЖТФ, т. IX, вып. 2, 1939 г.

Цитируемая литература по фазовым равновесиям

54. Dodge and Dunbar, Journ. Am. Chem. Soc., 1927.
55. Н. С. Гороченников, Tech. Phys. USSR, 1937, p. 337.
56. М. Гоникберг, В. Фастовский, У. Гурвич, Acta Physico-chemica, № 6 (1939)
57. T. T. H. Verschayle, Phil. Trans. A. 230, 189 (1931).
58. T. T. H. Verschayle and F. A. Freeth, Proc. Roy. Soc. A. 180, 453 (1931).
59. Ruhemon, M. Fedoritenko, Techn. Phys. USSR U. I, 1937.
60. Meyer L., Z. Phys. Chem. A., 175, 275 (1936).
61. Steckel F., Phys. Z. Sow. 8, 337 (1935).
62. Holst und Hamburger, Z. Phys. Chem; 91, 513 (1919).
63. Bourbo P. and Ischkin J., Phys. Z. Sow., 10, 271 (1936).
64. Sage B. H., Lacey W. H., Ind. Eng. Chem., 26, 103, 217.
65. Kritchewsky und Kasanowski, Z. S. f. Phys. Chem., der Sow., 5, Heft 9, 1934, Russian.
66. Haldebrand, J. Am. Chem. Soc., 51, 66 (1929).
67. M. V. Stackelberg, Z. Phys. Chem. A. (170), 267 (1934).
68. В. Фастовский и У. Гурвич, Acta Physicochimica № 6 (1939).
69. В. Фастовский, Журн. химич. промыш., 20 1937.
70. В. Фастовский, ЖПХ, вып. 7, 1939; Природа № 3 1939.
71. В. Фастовский, Редкие газы, Госхимиздат, 1940.
72. H. Rasch, Azetylen in Wissens. und Ind., 4, 179 (1901).
73. Berthelott, Vieille, Comp. rend., 123, 523 (1896).
74. А. Фалькевич и И. Стрижевский, Химстрой № 5, 294 (1935) Изв. Ак. наук СССР, Отд. технич. наук, 3, 1939.
75. П. З. Бурбо и И. Н. Ишкин, А. Г. Пашковская, ЖХП № 8 (1937).
76. Иванов, Гутцайт, Лужецкий, ЖХП № 12, 33, 1940.
77. Никитин, Кузнецкстрой, № 1—2, 161 (1936).

78. Ebert u. Hoffman, Sitzungsbericht d. Bayer, Akad. d. Wiss. 1900, S. 7.
79. С. Н. Казарновский, ЖХП 14, № 4, 251 (1937).
80. Е. Финкельштейн, "Заводская лаборатория", № 1, 1940.
81. Ж. Клод, Жидкий воздух, 338, 1930, см. Ж. Клода в La Revue générale du froid, XX, № 9—10, 1939.
82. Лобашев, Отчет Чернореченского химзавода, ч. III, 1938.
83. И. Ишкин и П. Бурбо, Отчет лаборатории глубокого охлаждения Первого автогенного завода, 1937.
84. Steacie u. M. Donald, Journ. Chem. Phys., 4, 75 (1936).
85. J. Kistiakowsky u. Lenher, Journ. Amer. Chem. Soc., 52, 3785 (1930).
86. Spence, Journ. Chem. Soc., 626 (1932).
87. Fremy C. R., 82, 1213 (1876).
88. В. Мальсов и В. Фастовский, ЖОХ (печатается).
89. Siderbaum, Ber. d. Deuts. Chem. Ges., 30, 760, 804.

По получению криптона и ксенона см. (помимо вышеуказанной)

90. P. H. Siebel, Angew. Chem., 46 (1938).
91. Meissner, VDI Bd. 83, № 35, 1939, S. 1003—1007.
92. M. G. Claude, La Revue Générale du Froid, XX, № 9—10, 1939.
93. J. Boyer, Nature (Paris) 15/XII 1936, p. 558—561.
94. G. Claude, Ind. électriques 10/VII 1934; Rev. Gen. Électricité 18/VIII 1934, V. 36, № 7, p. 237—240.
95. Holleman M. C., The manufacture of rare gases, Philips Technica Review (1939), V. 4, № 5, p. 128—139.
96. Engineer, 1937, V. 144, № 3745, p. 464—465.
97. Genie Civil, V. III, 1937, № 2880, p. 350—352.
98. Can. Chem. and Process Ind., V. 22, № 1, 1938, p. 8—10.
99. В. Фастовский, У. Гурвич, Б. Петунин, Отчет ВЭИ за 1939 г. Патенты: англ. патент 226783, декабрь 1923; англ. патент 218266, июнь 1923; англ. патент 227800, январь 1924; 236267, июнь 1924, герм. патент 629297 (1923); Lindes Eismaschinen, 628788 (L. Atliq Sideta, G. Claude) Paris, 16 apr. 1936; герм. патент 2049112 (G. Claude), V. Nuys (New-York) applieat 5 apr. 1935. Ser. № 14, 789 12 мая 1936; амер. пат. 2051576 (New-York) 18 апр. 1936; см. также патент 2040108 (N. York), 2040107, 2040116, 12 мая 1936 (New-York) серия N 26000; DRP 658112, Kl. 12 i Gr. 27 (Linde); DRP 629297 (Linde); DRP 641715 (Linde); DRP 658640 Kl. 12 i Gr. 27; DRP 544085 Kl. 12 i (Linde). DRP 415905, Kl. 12 i Gr. 27 (Lepape u. Mouren); DRP 628140, Kl. 12 i Gr. 27 (Linde); DRP 528676 (K. Peters u. K. Well) DRP 544385, Kl. 12 i, Gr. 27.

Цитируемая литература по адсорбции

100. Valentiner u. Schmidt, Ber. Berl. Akad., 816 (1905).
101. Dewar, Proc. Roy. Soc., 18, 433, 747 (1906); 9 (1924) 2689.
102. Lepape, Compt. rend., 187, 231 (1928); 187, 591 (1928).
103. Moore, Proc. Roy. Soc. (London) A. 81, 195 (1908).
104. Aston, Proc. Roy. Soc. (London) A. 103, 462 (1923); см. Claude, Comp. rend., 151, 752 (1910).
105. K. Peters u. K. Well, Z. Phys. Chem. A. 148 (1930); Z. Angew. Chem., 50, 43 (1930).
106. В. Г. Фастовский, Л. А. Гирская, ЖХП № 5 1937.
107. В. Г. Фастовский ЖОХ 1940.
108. K. Peters, Z. Phys. Chem. A. 180, 1, 44 (1937).
109. K. Peters u. W. Lohmar, Z. Phys. Chem. A. 180, Heft 1, 1937.
110. Lombert and Pecl, Proc. Roy. Soc., 144, A. 851, 205 (1934).
111. K. Fröhlich und A. White, Ind. and Eng. Chem., 22, 10, 1058 (1930).
112. A. Magnus und H. Roth, Z. anorg. Chem., 150, 1—311 (1926).
113. E. Markman, A. Benton, Journ. of the Am. Chem. Soc., 53, № 2, 497 (1931).
114. Damkohler, Z. Phys. Chem., B., 23, 69 (1933).
115. R. Lorentz und E. Wiedbrank, Z. anorg. Chem., 143, 268 (1925).
116. A. Magnus und R. Klar, Z. Phys. Chem. A.
117. Angew. Chem. N 46, p. 799, 1938; Comp. rend. d. L'Acad. d. Sciences, 1928.