УДК 66.096.3

МАССООБМЕННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ РЕГУЛЯРНОЙ РУЛОННОЙ ЛЕНТОЧНО-ВИНТОВОЙ НАСАДКИ В КОЛОННАХ ИЗОТОПНОГО ОБМЕНА ПРИ РЕКТИФИКАЦИИ ВОДЫ ПОД ВАКУУМОМ

© 2016 г. Э. П. Магомедбеков^{а, *}, Д. Ю. Белкин^ь, И. Л. Селиваненко^а, И. Л. Растунова^а

^аРоссийский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва ^bПроизводственное объединение "Маяк", г. Озерск *eldar@rctu.ru

Поступила в редакцию 02.12.2015 г.

Представлены результаты исследования регулярной рулонной ленточно-винтовой насадки при разделении изотопов водорода и кислорода методом ректификации воды в колоннах диаметром 60 и 120 мм с различной высотой насадочного слоя. Приведены результаты исследования влияния условий процесса на величины предельной пропускной способности и высоты эквивалентной теоретической ступени разделения. Показано совпадение массообменных характеристик при разделении изотопов водорода и кислорода методом ректификации воды под вакуумом.

Ключевые слова: регулярная насадка, ректификация воды, дейтерий, кислород-18. **DOI:** 10.7868/S0040357116040096

введение

Ректификация в противоточных колоннах является практически самым распространенным методом разделения близких по свойствам смесей, в том числе — при разделении изотопов легких элементов. Одним из наиболее популярных способов разделения изотопов водорода и кислорода является ректификация воды под вакуумом, которая является наиболее экологически чистым и пожаровзрывобезопасным способом, а ее рабочие вещества обладают низкой коррозионной активностью, не являются токсичными [1]. Процесс разделения данным методом основан на протекании изотопного обмена между жидкой водой и ее паром и для изотопной системы протий—дейтерий описывается следующим уравнением:

$$HDO_{\pi} + H_2O_{\pi} \leftrightarrow H_2O_{\pi} + HDO_{\pi}.$$
 (1)

В любой изотопной системе при ректификации воды тяжелый изотоп концентрируется в жидкой фазе, а равновесное соотношение его концентраций характеризуется коэффициентом разделения α, равным отношению относительных концентраций тяжелого изотопа в обогащенной и обедненной фазах:

$$\alpha = \frac{x(1-x)}{y(1-y)},\tag{2}$$

где применительно к реакции (1) x — концентрация (атомная доля) тяжелого изотопа водорода в жидкой воде, а y — его концентрация в паре.

В области температур T = 273 - 403 К значения коэффициента разделения в системе протийдейтерий могут быть рассчитаны с использованием парциальных давлений изотопомеров воды по следующим уравнениям [2]:

$$\alpha_{\rm H-D} = \frac{P_{\rm H_2O}^0}{P_{\rm HDO}^0} = \sqrt{\frac{P_{\rm H_2O}^0}{P_{\rm D_2O}^0}},$$
(3)

$$\ln \frac{P_{\rm H_{2O}}^0}{P_{\rm D,O}^0} = \frac{26398.8}{T^2} - \frac{89.6065}{T} + 0.075802.$$
(4)

Для области малых концентраций тяжелого изотопа кислорода в интервале температур T = 273-403 К коэффициент разделения в системе u^{16} о. u^{18} о

H₂¹⁶O-H₂¹⁸O описывается уравнением [2]:

$$\ln\alpha_{{}^{16}\mathrm{O}_{-}{}^{18}\mathrm{O}} = \frac{1037}{T^2} - \frac{0.4156}{T} - 0.00207.$$
 (5)

Значения коэффициента разделения при ректификации воды невелики. Так, например, при температуре T = 333 К величины, рассчитанные по уравнениям (3) и (5), составляют $\alpha_{H-D} = 1.0460$ и $\alpha_{16}{}_{O_{-}}$ = 1.0060. В связи с этим для достижения значительных степеней разделения требуется создание разделительных аппаратов с большим числом теоретических ступеней разделения. Эффективность массообмена в разделительной колонне характеризуется высотой эквивалентной теоретической ступени разделения (**B**Э**TC**), которая равна высоте участка колонны, на которой достига-

ется равновесие между изотопными концентрациями в выходящих потоках пара и воды.

Для обеспечения эффективного массообмена в колонне используются различные контактные устройства, обеспечивающие создание развитой поверхности контакта между жидкой и паровой фазами. Наибольшую эффективность в процессе ректификации имеют мелкие нерегулярные насадки, такие как, например, спирально-призматическая насадка Левина, обладающие высокой удельной поверхностью и большой удерживающей способностью по жидкости. Однако, несмотря на небольшие значения ВЭТС на уровне нескольких сантиметров, пропускная способность таких насадок обычно не превышает 3000 кг/(ч м²), что обусловливает их применение для реализации маломасштабных производств, т.е. в колоннах малого диаметра (до 150 мм). Кроме этого считается, что ВЭТС для мелких насадок существенно увеличивается с увеличением диаметра колонны [1]. Значительно большей пропускной способностью обладают регулярные насадки, отличительной особенностью которых является слабая зависимость ВЭТС от диаметра колонны. Наиболее известным представителем насадок такого типа получила насадка, выпускаемая фирмой "Зульцер", широко применяемая для разделения различных смесей методами абсорбции и ректификации в колоннах диаметром до 1.8 м [3].

В РХТУ им. Д.И. Менделеева ведется работа по созданию альтернативных регулярных насадок, одной из разновидностей которых является рулонная ленточно-винтовая насадка (РЛВН) [4]. Целью настоящей работы было изучение свойств рулонной ленточно-винтовой насадки применительно к ее использованию в процессе ректификации воды под вакуумом.

МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Эксперименты проводились на лабораторной установке, принципиальная схема которой представлена на рис. 1. За счет использования стандартных быстроразъемных соединений типа CLAMP к универсальным компонентам стенда, таким как испаритель и конденсатор могут быть присоединены царги колонны с диаметром от 50 до 150 мм и высотой от 1 до 6 м.

Основным элементом установки является колонна 12 с высотой насадочной части 1 м и диаметром 60 или 120 мм. Испаритель 1 имеет объем 50 л и обогревается с помощью девяти погружных ТЭНов 2 с суммарной максимальной мощностью 36 кВт. Возможность регулирования мощности ТЭНов позволяет варьировать поток испаряемой воды от 0 до 54 кг/ч. Залив разделяемой смеси в испаритель осуществляется через кран 3, а кран 4 служит для отбора проб и слива воды. Для измерения уровня жидкости в испарителе служит мерная трубка 5. Определение гидравлического сопротивления колонны проводится по разнице уровней в трубках 5 и 6, последняя из которых соединена с линией рабочего вакуума. Над колонной установлена вставка 13, присоединяемая при помоши двух соединений CLAMP 14. и снабженная смотровым окном 15 для наблюдения за работой распределителя орошения 17. Выходящий из колонны пар попадает в конденсатор 18. в котором на змеевиках 19, охлаждаемых проточной волой, происходит конденсация и образование возвратного потока флегмы. Для измерения потока по колонне служит калиброванная мерная трубка 21. в нижней части которой установлен кран 22. Отбор проб из верха и низа колонны осуществляется с помошью кранов кран 23 и 9 соответственно. Для создания и поддержания рабочего давления (вакуума) в колонне стенд оснащен вакуумной системой, включающей буферную емкость рабочего давления 27 с вакуумметром 28, буферную емкость нулевого давления 36 с электроконтактным вакуумметром 35, механический регулятор давления 32, вакуумный насос 37 и систему кранов.

Перед началом эксперимента запуск колонны осуществлялся в режиме предварительного затопления насадки с последующим непрерывным орошением, т.к. данный способ является наиболее предпочтительным с точки зрения эффективности процесса разделения [5]. При данном способе запуска испаритель заполняют водой примерно на 2/3 объема, после чего по байпасной линии соединяли испаритель 1 и конденсатор 18 путем открывания кранов 24 и 26, а также с помощью фторопластового шланга и кранов 9 и 3 соединяли низ колонны и испаритель. Далее колонну отсекают от испарителя с помощью крана 8, вакуумируют систему и устанавливают максимальную мощность нагрева испарителя. После достижения температуры кипения в испарителе образующийся пар поступает в конденсатор, и образующаяся флегма начинает заполнять колонну. После появления уровня жилкой воды в смотровом окне 15 начинают слив воды из колонны в испаритель через краны 9 и 3. При этом насадка непрерывно орошается потоком конденсата. Одновременно с этим устанавливают мощность нагрева испарителя. соответствующую требуемому потоку по колонне. После слива жидкости из колонны, контролируемого визуально по фторопластовой линии соединяют колонну с испарителем через кран 8 и отключают байпасную линию кранами 24 и 26 для обеспечения работы колонны в режиме эксперимента.

Эксперименты проводились с использованием воды природного изотопного состава. Анализ проб воды по дейтерию и кислороду-18 проводили с использованием изотопного анализатора Liquid Water Isotope Analyzer LGR 500, обеспечивающего погрешность измерения ± 0.0001 ат. % (1 млн⁻¹).

По результатам изотопного анализа рассчитывали число теоретических ступеней разделения



Рис. 1. Принципиальная схема лабораторной установки: 1 – куб; 2 – ТЭНы; 3, 4, 8, 9, 20, 22, 23, 24, 26, 29, 30, 31, 33, 34 – краны; 5, 6, 21 – мерные трубки; 7, 10, 14 – соединение типа CLAMP; 11 – опорная решетка; 12 – колонна; 13 – вставка; 15 – смотровое окно; 16 – крышка; 17 – распределитель орошения; 18 – конденсатор; 19 – змеевик; 25 – паропровод; 27 – буферная емкость рабочего давления; 28, 35 – вакуумметр; 32 – регулятор давления; 36 – буферная емкость нулевого давления; 37 – вакуумный насос; 38 – блок управления.

(**ЧТСР**) по уравнению Фэнске для безотборного режима:

$$K = \alpha^n, \tag{6}$$

где K – степень разделения в колонне; α – коэффициент разделения в системе H₂O–HDO или H₂¹⁶O–H₂¹⁸O, рассчитываемый по уравнениям (3) или (5) соответственно; n – число теоретических ступеней разделения.

Расчет степени разделения для области малых концентраций проводили по формуле:

$$K = \frac{x_{\rm H}}{x_{\rm B}},\tag{7}$$

где $x_{\rm H}$, $x_{\rm B}$ – концентрация тяжелого изотопа в жидкой фазе в испарителе и конденсаторе соответственно [млн⁻¹].

Высота эквивалентная ступени разделения рассчитывалась как отношение высоты блока насадки к ЧТСР:

$$h = \frac{H}{n},\tag{8}$$

где *H* – высота насадочного слоя [см].

Испытания проводились с использованием специально изготовленных образцов регулярной рулонной ленточно-винтовой насадки высотой 100 см и диаметром 60 и 120 мм.

Образцы РЛВН изготавливали из нержавеющей тканевой сетки с размером ячейки 0.2 мм, для изготовления которой используется проволока из стали марки 12Х18Н10Т толщиной 0.12 мм. Исследуемый блок РЛВН изготавливался из полос гофрированной сетки шириной 40 мм, с высотой гофра 5 мм и углом наклона гофра 45°, намот-



Рис. 2. Зависимость предельной пропускной способности регулярных насадок от давления: *1* – РЛВН в колонне диаметром 120 мм; *2* – РЛВН в колонне диаметром 60 мм; *3* – Sulzer Mellapak 750 СҮ.

ка полос проводилась с зазором между витками 3 мм. Удельный вес насадки составлял 570 кг/м³, свободный объем — 0.92875, удельная поверхность — 1055 м²/м³. Перед началом испытаний насадка была протравлена в "царской водке".

В качестве образца сравнения исследовали промышленную насадку для изотопных производств Sulzer Mellapak 750 СҮ из нержавеющей стали, изготовленной из проволоки толщиной 0.15 мм с высотой гофра 4.5 мм и углом наклона гофра 45°. Удельный вес насадки составлял 450 кг/м³, свободный объем — 0.95, удельная поверхность — 900 м²/м³. В колонну загружали 6 блоков насадки с высотой 16 см и диаметром 60 мм, при этом высота насадочного слоя составляла 96 см.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На первом этапе исследования свойств насадки были проведено определение ее пропускной способности в зависимости от давления в диапазоне от 0.01 до 0.1 МПа. В данной серии экспериментов при заданном значении давления мощность нагрева ступенчато увеличивали, контролируя величину гидравлического сопротивления колонны по разнице уровней в мерных трубках 5 и 6. С помощью калиброванной мерной трубки 21 определяли поток воды по колонне, который затем пересчитывали в удельную нагрузку L [кг/(ч м²)] на единицу площади поперечного сечения колонны. Значение предельной пропускной способности насадки L^* [кг/(ч м²)] рассчитывали по величине потока, соответствующему захлебыванию колонны, при котором наблюдалось появление жидкости в смотровом окне 15. На рис. 2 представлены зависимости предельной пропускной способности от давления для исследованных типов насадок.

Из представленных данных видно, что значения предельной пропускной способности для РЛВН диаметром 120 мм (кривая 1) и 60 мм (кривая 2) в пределах точности совпадают. При этом их пропускная способность оказывается примерно в 1.3 раза выше, чем для насадки Sulzer Mellapak 750 CY из нержавеющей стали (кривая 3). С нашей точки зрения это может являться следствием того, что при использовании насадки фирмы "Зульцер" насадочный слой состоит из нескольких блоков, установленных друг на друга. При этом в месте стыковки блоков нарушается регулярность формы насадки, а следовательно и режим течения жидкости, вследствие чего увеличивается гидравлическое сопротивление и происходит более раннее захлебывание колонны. Этот недостаток исключается при использовании рулонной ленточно-винтовой насадки, которая изготавливается в соответствии с высотой насадочной части царги. Таким образом, учитывая близкие технические характеристики насадок, можно считать, что с точки зрения гидродинамики РЛВН превосходит зарубежный аналог.

Исследование эффективности разделения в процессе ректификации воды под вакуумом проводилось при рабочем давлении 0.02 МПа, что соответствовало температуре в колонне 60°С.

В табл. 1 представлены результаты экспериментов, проведенных в колонне диаметром 60 мм для насадок РЛВН и Sulzer Mellapak 750 СУ при

Изотопная система	α	<i>L</i> , кг/(ч м ²)	Изотопная концентрация, млн ⁻¹		K	<i>h</i> , см				
			$x_{_{ m H}}$	X _B						
РЛВН из нержавеющей стали, <i>H</i> = 100 см										
H ₂ O–HDO	1.046	5280	140	106	1.320	16.2				
$H_2^{16}O-H_2^{18}O$	1.006	5280	1965	1893	1.038	16.0				
Sulzer Mellapak 750 СҮ из нержавеющей стали, $H = 96$ см										
H ₂ O–HDO	1.046	3600	142	81	1.752	7.7				
$H_2^{16}O - H_2^{18}O$	1.006	3600	1966	1828	1.075	7.9				

Таблица 1. Масообменные характеристики регулярных насадок при ректификации воды под вакуумом в колонне диаметром 60 мм. Давление в колонне 0.02 МПа, температура 60°С, безотборный режим работы

Изотопная система	α	<i>L</i> , кг/(ч м ²)	Изотопная концентрация, млн ⁻¹		K	<i>h</i> , см				
										$x_{_{ m H}}$
Лабораторная колонна, $H = 100$ см. Давление в колонне 0.02 МПа, средняя температура 60°С										
H ₂ O–HDO	1.046	5280	141	110	1.280	18.2				
$H_2^{16}O - H_2^{18}O$	1.006	5280	1965	1901	1.033	18.2				
H ₂ O–HDO	1.046	1760	141	109	1.285	17.9				
$H_2^{16}O - H_2^{18}O$	1.006	1760	1967	1900	1.034	17.7				
Экспериментальная колонна, $H = 985$ см. Давление в верху колонны 0.027 МПа, средняя температура 70°С										
H ₂ O–HDO	1.040	4500	230	24	9.70	17.0				
$H_2^{16} - H_2^{18}O$	1.0056	4500	2080	1481	1.404	16.2				

Таблица 2. Масообменные характеристики РЛВН при ректификации воды под вакуумом в колоннах диаметром 120 мм при безотборном режиме

удельной нагрузке по жидкости, равной 80% от предельной для каждого типа насадок при условиях эксперимента.

Из представленных данных видно, что по эффективности разделения РЛВН уступает насадке, выпускаемой фирмой "Зульцер" примерно в 2 раза, однако поток по колонне с РЛВН не только был почти в 1.5 раза выше, но и недостижим для насадки Sulzer Mellapak 750 СҮ при данном давлении. Следует отметить, что полученные данные хорошо совпадают с результатами аналогичных исследований, полученных при атмосферном давлении, для которых значения ВЭТС для РЛВН и насадки фирмы "Зульцер" при аналогичном способе запуска колонны составили 15.9 и 8.0 см соответственно [6].

Следует также отметить, что значения ВЭТС, полученные путем обработки результатов анализа в изотопных смесях H_2O-HDO и $H_2^{16}O-H_2^{18}O$, с хорошей точностью совпадают. Это позволяет сделать вывод о надежности проведения массообменных исследований при использовании природной воды.

Поскольку регулярные насадки предназначены для использования в разделительных колоннах диаметром более 100 мм, то на следующем этапе были проведены исследования массообменных характеристик насадки РЛВН в колонне диаметром 120 мм, результаты которых представлены в табл. 2.

Для определения влияния плотности орошения насадки на эффективность разделения на лабораторном стенде были проведены эксперименты при удельных нагрузках 5280 кг/(ч м²) и 1760 кг/(ч м²), что составляет 80 и 30% от предельной пропускной способности РЛВН при давлении 0.02 МПа. Из данных табл. 2 видно, что при изменении удельной нагрузки по колонне в 3 раза ВЭТС в пределах точности определения не изменяется и среднее значение параметра составляет 18 см. Определить влияние диаметра колонны на эффективность разделения можно путем сравнения экспериментальных данных для РЛВН, представленных в табл. 1 и 2 при одинаковой плотности орошения. При сопоставлении результатов, полученных при L = 5280 кг/(ч м²), видно, что с увеличением диаметра колонны в 2 раза значения ВЭТС изменяются незначительно. Это позволяет предположить, что для данного вида насадки коэффициент масштабного перехода будет близок к 1, однако для уточнения данного предположения необходимо проведение исследований в колоннах большего диаметра.

Верификация лабораторных данных проводилась на экспериментальном стенде на ФГУП "ПО "Маяк". Данный стенд был создан на базе ректификационной колонны диаметром 120 мм, состоящей из 10 царг высотой 115.8 см каждая. В каждую царгу был помещен блок РЛВН высотой 98.5 см в верхней части которого устанавливался распределитель орошения. Колонна снабжена испарителем объемом 50 л, обогрев которого может осушествляться как греющим паром, так и с помошью ТЭНов суммарной мошностью 19.2 кВт. а также конденсатором, подключенным к штатной вакуумной линии каскада ректификационных колонн, в которой поддерживается давление на уровне 0.026-0.027 МПа. Пуск экспериментальной колонны осуществлялся по методике затопления колонны с последующим сливом воды при непрерывном орошении насадки нагретой водой из испарителя, подаваемой насосом по байпасной линии в верхнюю часть колонны. Испытания проводились с использованием воды природного изотопного состава при средней удельной нагрузке 4500 кг/(ч м²). Время выхода колонны в стационарное состояние составило около 5 суток.

В стационарном состоянии в экспериментальной колонне были достигнуты значения степени разделения K = 9.70 для системы H_2O -HDO и K =

L

п

Р

в

= 1.404 для $H_2^{16}O-H_2^{18}O$, которым соответствовали величины ВЭТС равные 17.0 см и 16.2 см (см. табл. 2). Сопоставляя полученные данные с результатами лабораторных испытаний, приведенными в той же таблице можно констатировать, что значения ВЭТС, полученные в колоннах с 10 и 1 блоками РЛВН в пределах точности определения совпадают. Следует также отметить, что данные испытания подтверждают высказанные ранее предположения об отсутствии зависимости ВЭТС от плотности орошения насадки и давления в колонне.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании представленных данных можно сделать заключение о том, что исследованная регулярная рулонная ленточно-винтовая насалка из нержавеющей стали превосходит известную промышленную насадку Sulzer Mellapak 750 СУ по пропускной способности, однако уступает ей по разделительной способности вследствие более высоких значений высоты эквивалентной теоретической ступени разделения. Отсюда следует, что прямое сравнение одного или второго параметра не позволяет сделать однозначный вывод об абсолютном преимуществе той или иной насадки. Таким образом, для корректного сопоставления различных видов насадок необходим комплексный подход, учитывающий масштабы перерабатываемого продукта, необходимую степень разделения, а также ценовую составляющую насадки. Учитывая высокую стоимость насадки, поставляемой фирмой "Зульцер" (порядка 3000 €/л) можно считать, что отечественная РЛВН является вполне конкурентоспособной.

Таким образом, с учетом высокой пропускной способности и отсутствием зависимости разделительной способности от нагрузки и диаметра колонны, можно сделать заключение о том, что представленная в настоящей работе регулярная рулонная ленточно-винтовая насадка является перспективной для ее использования в процессах разделения изотопов методом ректификации воды под вакуумом.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках Соглашения о предоставлении субсидии № 14.580.21.0001 от 01.12.2014 г. "Разработка и создание эффективных аппаратов-разделителей для получения кондиционной (с концентрацией 99.8%) тяжелой воды на ФГУП "ПО Маяк" (идентификатор проекта RFMEF158014X0001).

ОБОЗНАЧЕНИЯ

- *H* высота разделительной части колонны, см;
- *h* высота эквивалентная теоретической ступени разделения, см;
- К степень разделения;

- поток жидкой воды, отнесенный к единице поперечного сечения колонны, кг/(ч м²);
- число теоретических ступеней разделения; давление, Па;
- *P*⁰_{*i*} парциальное давление паров изотопомеров воды, Па;
- Т температура, К;
- *х* концентрация тяжелого изотопа водорода в жидкой воде, атомная доля;
- *у* концентрация тяжелого изотопа водорода в паре, атомная доля;
- α коэффициент разделения.

ИНДЕКСЫ

- верх колонны;
- н низ колонны;
- ж жидкость;
- п пар.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Andreev B.M., Magomedbekov E.P., Raitman A.A., Rozenkevich M.B., Sakharovsky Yu.A., Khoroshilov A.V. Separation of isotopes of biogenic elements in two-phase systems. Netherlands: Elsevier, 2007. [Андреев Б.М., Маеомедбеков Э.П., Райтман А.А., Розенкевич М.Б., Сахаровский Ю.А., Хорошилов А.В. Разделение изотопов биогенных элементов в двухфазных системах. М.: ИздАТ, 2003.]
- 2. Van Hook W.A. Vapor pressures of the isotopic waters and ices // J. Phys. Chem. 1968. V.72. № 2. P. 1234.
- 3. Официальный сайт компании "Sulzer" [электронный ресурс]. URL: https://www.sulzer.com/ru (дата обращения 20.11.2014).
- 4. Селиваненко И.Л., Суворкин К.Д. Регулярная ленточно-винтовая насадка. Пат. 139117 РФ. 2012.
- Тхет Мью Аунг, Селиваненко О.И., Мосеев П.С., Меланьин Ф.В., Селиваненко И.Л. Влияние способа запуска колонны с регулярной насадкой из нержавеющей стали на эффективность разделения модельной смеси протий-дейтерий методом ректификации воды // Успехи в химии и химической технологии: сб. науч. тр. 2014. Т. XXVIII. № 9. С. 16.
- 6. Sumchenko A.S., Bukin A.N., Marunich S.A., Pak Y.S., Rozenkevich M.B., Selivanenko I.L., Aung T.M. Influence of packing columns starting modes on effectiveness of processes of water rectification and detritiation of gases by the method of phase isotopic exchange // Theor. Found. Chem. Eng. 2015. V. 49. № 3. P. 252. [Сумченко А.С., Букин А.Н., Марунич С.А., Пак Ю.С., Розенкевич М.Б., Селиваненко И.Л., Тхет Мью Ауне Влияние способа запуска насадочной колонны на эффективность процессов ректификации воды и детритизации газов методом фазового изотопного обмена // Теорет. основы хим. технологии. 2015. T. 49. № 3. C. 267.]