

Министерство образования и науки Российской Федерации
Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева

На правах рукописи

Тхет Мью Аунг

**ПОЛУЧЕНИЕ КОНЦЕНТРАТОВ СТАБИЛЬНЫХ ИЗОТОПОВ ВОДОРОДА
И КИСЛОРОДА РЕКТИФИКАЦИЕЙ ВОДЫ В ПЛЕНОЧНОМ
И ЗАТОПЛЕННОМ РЕЖИМАХ**

05.17.01 – Технология неорганических веществ

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель:
кандидат технических наук
Селиваненко Игорь Львович

Москва – 2018

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИ	5
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	11
1.1. Применение ректификации воды для разделения изотопов	11
1.2 Особенности массообмена при разделении изотопов водорода и кислорода ректификацией воды	15
1.2.1. Основные закономерности процесса ректификации воды	15
1.2.2. Контактные устройства, используемые для ректификации воды	17
1.3. Нерегулярные насыпные высокоэффективные насадки	19
1.4.Регулярные структурированные насадки	25
1.5. Факторы, влияющие на эффективность массообмена и экономичность процесса разделения	36
1.5.1. Влияние равномерности жидкостного потока	36
1.6. Гидродинамика противоточных двухфазных потоков газ (пар) – жидкость в слое насадки	41
1.7. Массопередача между газом (паром) и жидкостью при ректификации	46
1.8. Основные режимы работы разделительных колонн	50
1.9. Основные этапы подготовки насадочной колонны к работе в режиме орошения	51
1.10. Физические основы работы насадочных колонн в режиме затопления	55
1.11. Сравнение эффективности массопередачи в насадочных колоннах в режимах затопления и орошения.....	57
ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	62
2.1.Описание схемы экспериментальной установки	62
2.2. Методика включения установки в пленочном режиме	65
2.3. Методика включения установки в затопленном режиме.....	66
2.4. Методика определения гидравлического сопротивления и пропускной способности насадки в пленочном режиме.....	68
2.5. Методика изотопного анализа проб	69

2.6. Методика определения ВЭТС	71
ГЛАВА 3. РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ	72
3.1. Сравнение способов обработки насадок из нержавеющей стали	73
3.2. Сравнение способов обработки насадок из меди	78
3.3. Способ обработки поверхности насадки из алюминия	80
3.4. Сравнение способов загрузки насадки	82
3.5. Сравнение способов запуска колонны	83
3.6. Определение гидродинамических и массообменных характеристик контактных устройств в зависимости от типа, размера, материала, рабочего давления и нагрузки	86
3.6.1. Гидродинамические и массообменные характеристики спирально- призматических (СПН) и спирально-эллиптических (СЭН) насадок из нержавеющей стали, меди и алюминия.....	86
3.6.2. Гидродинамические и массообменные характеристики рулонной ленточно-винтовой насадки (РЛВН)	93
3.6.3. Гидродинамические и массообменные характеристики модифицированных колец из металлической сетки Диксона (КМС)	94
3.7. Исследование ректификации воды в затопленном слое насадки	97
3.8. Сравнение изученных образцов насадок	100
Глава 4. РЕАЛИЗАЦИЯ ПРОЦЕССОВ ПОЛУЧЕНИЯ КОНЦЕНТРАТОВ СТАБИЛЬНЫХ ИЗОТОПОВ ВОДОРОДА И КИСЛОРОДА РЕКТИФИКАЦИЕЙ ВОДЫ	103
4.1. Получение концентрата стабильного изотопа килород-18 из его отходов при производстве радиофармпрепаратов	103
4.2. Получение концентрата дейтерия из его отходов при производстве дейтерированных кристаллов и дейтерированных растворителей	103
4.3. Получение воды, обогащенной легкими изотопами водорода и кислорода из воды природного изотопного состава	104

Выводы	105
Список литературы	107

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность предмета исследования. Метод ректификации воды нашел широкое применение для получения концентратов стабильных изотопов водорода и кислорода, а именно конечного концентрирования дейтерия в производстве тяжелой воды из природного сырья, выделения протия из тяжелой воды тяжеловодных реакторов, получение концентрата изотопа кислород-18 (более 98 ат.%) из природного сырья, а также из отходов тяжелоокислородной воды после синтеза радиофармпрепаратов. В последние годы появились масштабные задачи получения концентрата протиевой воды, т.е. воды, очищенной от дейтерия до 100 ppm и ниже. Очищенная от дейтерия «легкая» вода нашла применение как биологически активная добавка, улучшающая метаболизм в живых организмах и снижающая риск онкологических заболеваний.

Ректификация воды обладает целым рядом таких очевидных преимуществ, как неограниченность сырьевых ресурсов, отсутствие проблем коррозии, токсичности, горючести и взрывоопасности, отсутствие расхода каких-либо химикатов, простота используемой аппаратуры.

Ввиду сравнительно малого изотопного эффекта и высокой требуемой степени разделения задача повышения пропускной способности контактных устройств и увеличение их эффективности, то есть снижения высоты теоретической ступени разделения (ВЭТС) приобретают особое значение для обеспечения конкурентоспособности процесса по сравнению с альтернативными методами.

Для ряда задач разделения колонны ректификации воды имеют небольшой диаметр, и поэтому в качестве контактных устройств в них используются нерегулярные насадки. Однако этим насадкам присущи недостатки, которые ограничивают область их применения. Это низкая пропускная способность, существенная зависимость ВЭТС от диаметра колонны, значительная материалоемкость.

Ряд этих недостатков устраняется при использовании регулярных насадок в виде рулонов, пакетов, блоков. Поэтому разработка новых контактных устройств в виде регулярных насадок, более экономичных при изготовлении, загрузке в колонну и эксплуатации является весьма актуальной.

При проектировании крупных производств большое внимание уделяется оптимизации процесса по различным параметрам, таким как время накопления, объем, а также высота разделительной аппаратуры. На все эти параметры большое влияние оказывает тип контактного устройства и эффективность массообмена на нем, которая, в свою очередь, существенно зависит от способа подготовки рабочей поверхности насадки, равномерности распределения потоков жидкости и пара в колонне, обеспечения полной смоченности поверхности контактного устройства. Поэтому поиск путей обеспечения высоких разделительных характеристик колонны и снижения затрат на подготовку насадки к работе является очень важной задачей.

В отличие от процессов концентрирования тяжелых изотопов, для процессов очистки от них единственным способом уменьшения объема и стоимости разделительных колонн является повышение эффективности массообмена (снижение ВЭТС и повышение пропускной способности насадки).

Реализованные процессы разделения изотопов водорода и кислорода осуществляются в насадочных колоннах с орошаемой насадкой, т.е. в пленочном режиме. В связи с этим очень важной задачей является обеспечение равномерности распределения жидкости на насадке. Поэтому совершенствование конструкции распределителей орошения для колонн различного диаметра является задачей, решение которой дает возможность повысить эффективность разделения.

Опыт проведения операций пуска и остановки разделительных колонн показывает, что организация пусковых операций существенно влияет на эффективность разделения колонны в период ее эксплуатации. Поэтому выбор

оптимального режима пуска колонны в работу разделения является важным фактором, определяющим дальнейшую экономичную эксплуатацию колонны.

Другим способом повышения массообмена в колоннах является использование эмульгационного режима (режима затопления). Он позволяет существенно увеличить как эффективность массообмена, так и пропускную способность насадки, так как работа ведется на скорости газа, близкой предельной. Также одним из преимуществ режима затопления является слабая зависимость эффективности массообмена от диаметра колонны. Однако, в процессах разделения изотопов ректификацией воды эмульгационный режим в насадочных колоннах ранее не использовался.

Цель работы: разработка комплекса мероприятий по усовершенствованию технологии разделения изотопов водорода и кислорода методом ректификации воды, заключающегося в усовершенствовании методик обработки поверхности контактных устройств, загрузки их в колонну, организации пускового периода, применении перспективного режима эмульгирования, а также разработка новых высокоэффективных типов насыпных и структурированных контактных устройств для ректификации воды.

Задачи исследования:

- определение влияния способа обработки поверхности на гидродинамические и массообменные характеристики насадки, выбор наиболее эффективных способов обработки;
- разработка новых типов насыпных и структурированных насадок и определение их гидродинамических и массообменных характеристик;
- оценка влияния способа проведения пусковых операций на эффективность разделения;
- наработка экспериментальной базы данных по гидродинамическим и массообменным характеристикам традиционных и новых насыпных и

структурированных насадок, полученным в оптимальных условиях разделения в пленочном и эмульгационном режимах ректификации воды;

- сравнение эффективности массообмена и пропускной способности насадок в режиме орошения и режиме затопления для процесса ректификации воды;

- расчет и оптимизация установок для различных задач получения концентратов изотопов водорода и кислорода.

Научная новизна исследования:

- впервые количественно изучено влияние традиционных и новых способов обработки поверхности контактных устройств из различных материалов на эффективность массообмена;

- разработаны новые типы насыпных и структурированных контактных устройств и получены их гидродинамические и массообменные характеристики;

- впервые наработана систематическая база данных по традиционным и новым контактным устройствам, полученная в условиях оптимального осуществления разделительного процесса;

- впервые проведено определение эффективности массообмена в режиме затопления для процесса ректификации воды.

Практическую значимость исследования выражают следующие позиции:

- выявлены способы подготовки поверхности насадок для получения концентратов изотопов водорода и кислорода ректификацией воды, позволяющие достичь максимальную эффективность разделения при минимизации затрат на проведение процесса;

- разработаны новые эффективные типы насыпных и структурированных контактных устройств для получения концентратов изотопов водорода и кислорода;

- наработана база данных по гидродинамическим и массообменным характеристикам традиционных и новых контактных устройств для ректификации воды, позволяющая для каждой конкретной задачи получения концентратов

изотопов водорода и кислорода выбрать оптимальный тип и размер контактного устройства;

- показано, что использование эмульгационного режима при ректификации воды позволяет для ряда применений увеличить производительность оборудования и сократить затраты на подготовку насадки к работе;
- проведен расчет оптимизированных установок получения концентратов изотопов водорода и кислорода.

Положения, выносимые на защиту:

- результаты исследований по различным способам подготовки поверхности насадки для различных материалов;
- новые типы насыпных и структурированных контактных устройств;
- результаты определения гидродинамических и массообменных характеристик традиционных и новых контактных устройств для ректификации воды, полученные в оптимальных условиях проведения процесса разделения;
- результаты исследования работы колонны ректификации воды в режиме затопления для различных видов насадок;
- результаты расчета установок получения концентратов изотопов водорода и кислорода с использованием полученных данных.

Личный вклад автора состоит в непосредственном участии в постановке основных задач исследования, разработке и создании экспериментальных установок, новых типов контактных устройств, проведении исследований, обработке их результатов и подготовке основных публикаций по выполненной работе.

Апробация результатов исследования. Основные положения и результаты диссертационной работы представлены на международных и всероссийских конференциях, в том числе на III Международной конференции по химии и химической технологии (16-20 сентября 2013 г., г. Ереван), Конференция памяти Легасова (Москва, 2016 г.), МКХТ 2016-2017 (Москва). По теме диссертации опубликовано 6 научных работ, в том числе 2 в научных журналах, включенных в

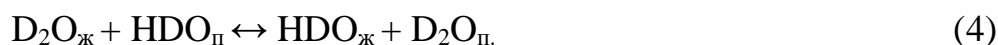
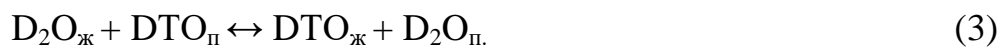
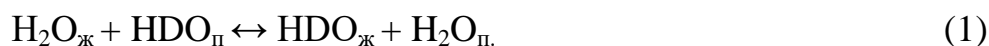
перечень рецензируемых научных изданий для опубликования основных научных результатов диссертаций.

Глава 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1. Применение ректификации воды для разделения изотопов

Ректификация широко применяется во многих отраслях промышленности – химической, нефтеперерабатывающей, химико-фармацевтической, пищевой и других – для решения задач разделения и очистки. Для этих процессов детально разработаны теория и практика. Естественно, что ректификация была одним из первых процессов, использованных для разделения изотопов водорода. Важным преимуществом ректификации как многоступенчатого процесса разделения является простота создания противотока и простота обращения потоков, осуществляемого термически путем испарения и конденсации.

Разделение изотопов в процессе ректификации воды можно рассматривать как фазовый изотопный обмен между паровой и жидкой фазами [1,2]:



Поскольку находящиеся в контакте пар и жидкость стремятся к состоянию равновесия, в основе расчета процесса ректификации лежат законы фазового равновесия в системе жидкость – пар. Термодинамическое равновесие в системе характеризуется коэффициентом разделения α , равном отношению относительных концентраций тяжелого изотопа в обогащенной и обедненной фазах [1]:

$$\alpha = \frac{x \cdot (1 - y)}{y \cdot (1 - x)}, \quad (6)$$

где x – концентрация (атомная доля) тяжелого изотопа водорода в жидкой воде, а y – его концентрация в паре.

Также коэффициент разделения может быть выражен как отношение давлений насыщенных паров изотопных разновидностей воды. Так для реакции (1) коэффициент разделения α_{HD} равен

$$\alpha_{\text{HD}} = P_{\text{HDO}}/P_{\text{H}_2\text{O}} \quad (7)$$

В работе Ван Хука [3] приведены наиболее полные и точные выражения для расчета парциальных давлений всех 18 изотопных разновидностей воды H_2O , HDO , D_2O , HTO , DTO , T_2O с тремя разными изотопами кислорода O^{16} , O^{17} и O^{18} при различных температурах. Это позволяет определить давления насыщенных паров воды и коэффициента разделения при различном содержании изотопных разновидностей в смеси и проводить расчет установок ректификации воды.

Оптимальные условия ректификации (давление и температуру) следует выбирать с учетом влияния этих параметров как на коэффициент разделения, так и на кинетику и гидродинамику ректификации. Расчетным и экспериментальным путями было показано, что оптимальное давление ректификации воды ниже атмосферного, но оно зависит также от принятых технологических решений: типа контактных устройств, количества ступеней разделительного каскада, режима работы установки.

Получение тяжелой воды.

Метод ректификации воды первоначально нашел применение при промышленном производстве тяжелой воды из природной. Однако спустя два года установка была остановлена из-за необходимости переработки больших потоков (170 – 180 тонн на 1 кг D_2O [1]), и, соответственно, огромных энергозатрат [4, 5].

Иначе обстоит дело с применением ректификации воды на стадии конечного концентрирования тяжелой воды в промышленном производстве тяжелой воды двухтемпературным сероводородным методом [6-8].

В этом случае перерабатываемые потоки в несколько сотен раз меньше и, поэтому критерий энергетических затрат не имеет решающего значения. Конечное концентрирование осуществляют в каскаде ректификационных колонн [1, 5, 6]. Наиболее рационально применять для конечного концентрирования тяжелой воды колонны с высокоэффективными контактными устройствами, что

позволяет реализовывать необходимое число теоретических ступеней разделения в одной колонне сравнительно небольшой высоты.

На всех тяжеловодных реакторах осуществляется поддержание высокого содержания дейтерия путем выделения избыточного количества легкого изотопа протия, или депротизация тяжелой воды. В настоящее время депротизацию тяжеловодного замедлителя воды осуществляют методом ректификации воды [9-13].

Очистка природной воды от дейтерия.

В последнее время проведенные рядом авторов исследования показали, что вода со сниженным по сравнению с природным в 1,5 и более раз содержанием дейтерия (так называемая «легкая вода», или DDW – deuterium depleted water) обладает рядом полезных свойств. Было обнаружено замедление роста некоторых типов опухолей, более сильная защита от радиации, по сравнению с водой природного состава. В настоящее время в мире уже насчитываются десятки установок по получению легкой воды методом ее ректификации [14-16].

Очистка воды от трития

В последние годы время одной из важных проблем безопасной эксплуатации атомных и проектируемых термоядерных реакторов, а также охраны окружающей среды, является очистка легкой и тяжелой воды от трития.

Тритий образуется при работе атомных электростанций, тяжеловодных реакторов. Также большое количество трития выделяется при переработке облученного ядерного топлива [17, 18, 25].

Также необходимо решать задачу безопасной эксплуатации строящегося термоядерного реактора, где тритий является рабочим веществом [19-21]. Требования к выбросам трития в окружающую среду постоянно ужесточаются [22 - 26].

В настоящее время есть решения и действующие установки по очистке тяжеловодного замедлителя исследовательских и энергетических ядерных реакторов. Выделения трития проводится методами изотопного обмена между

водородом и водой, [27 - 29], а также в процессе ректификации жидкого водорода [30, 47].

Ректификация воды для очистки и концентрирования трития пока не используется ввиду малого коэффициента разделения для изотопной смеси дейтерий-тритий (D_2O-DTO), однако проводятся исследования и проектные проработки такого варианта [13].

При очистке от трития оборотной и сбросной воды легководных атомных электростанций и предприятий по переработке облученного ядерного топлива, метод ректификации воды может оказаться вполне конкурентоспособным из-за простоты реализации и наличия дешевых источников тепловой и электрической энергии на АЭС. К тому же однократный эффект разделения протий – тритий больше, чем однократный эффект разделения протий - дейтерий.

Получение изотопов кислорода

В настоящее время основное количество изотопов кислорода получают ректификацией воды. Процесс проводят в многоступенчатых каскадах, где проводится как концентрирование изотопа O^{17} , O^{18} , так и выделение O^{16} [16, 33, 44, 45]. Учитывая, что в процессе ректификации воды происходит также обогащение продуктов дейтерием, в технологии предусмотрены стадии «уравновешивания» изотопного состава с целью максимального выхода изотопов кислорода. Негативные стороны этого процесса, связанные с большим расходом энергии и необходимостью переработки больших потоков воды, не имеют решающего значения при получении $H_2^{18}O$, так как природная концентрация на порядок выше содержания дейтерия, а масштабы производства $H_2^{18}O$ несоизмеримо меньше. По этим причинам ректификация воды - один из основных способов разделения изотопов кислорода.

1.2. Особенности массообмена при разделении изотопов водорода и кислорода ректификацией воды

1.2.1. Основные закономерности процесса ректификации воды [1,2]

Принципиальная схема полной ректификационной установки непрерывного действия представлена на рисунке 1. Питающий поток (F , кг/ч или моль/ч состава x_F) в результате ректификации разделяется на верхний продукт или дистиллят (P , кг/ч или моль/ч состава x_P), обогащенный легким изотопом, и нижний продукт, обогащенный тяжелым изотопом (B , кг/ч или моль/ч состава x_B).

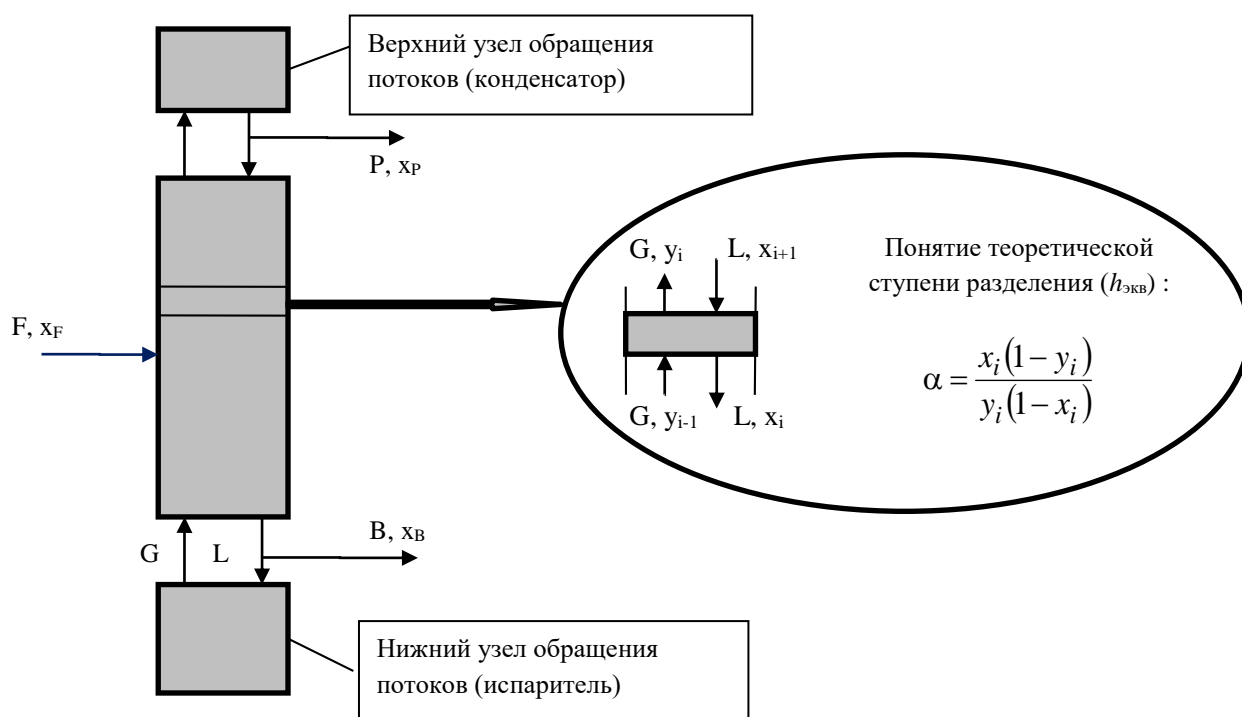


Рис. 1. Принципиальная схема процесса ректификации и понятие теоретической ступени разделения

Противоток пара и жидкости в колонне обеспечивается испарителем на нижнем конце колонны (кубом), который осуществляет нижнее обращение фаз, а на верхнем конце колонны – конденсатором (дефлегматором), обеспечивающим верхнее обращение фаз. Пар (G , кг/ч или моль/ч) двигаясь по колонне и контактируя со стекающей ему навстречу кипящей жидкостью (L , кг/ч или

моль/ч), обогащается легким изотопом, а жидкость, по мере своего движения сверху вниз, обогащается менее летучим (тяжелым) изотопом.

Градиент состава и гидравлическое сопротивление потоку пара обуславливают градиент температуры по высоте колонны – температура и давление (связанные между собой зависимостью температуры кипения смеси от давления) в колонне возрастают в направлении сверху вниз. Теплота, подводимая к испарителю, благодаря теплообмену между паром и жидкостью в адиабатических условиях последовательно передается от одного сечения колонны к другому – вышележащему и, наконец, отводится хладагентом в конденсаторе. Таким образом, в основе ректификации лежит тепло- и массообмен между потоками пара и жидкости.

Высота эквивалентной теоретической ступени разделения ВЭТС — это высота слоя насадки, массообменная эффективность которого эквивалентна одной теоретической ступени. Для расчета числа теоретических ступеней разделения ЧТСР или n , используют формулу (8).

$$n = \ln K / \ln (\alpha/\lambda) \quad (8)$$

$$\text{где } K = x_B / x_F \quad (9)$$

Для безотборного режима $\lambda = 1$

Из выражения (8) видно, чем больше величина α , тем меньшее требуется теоретических ступеней разделения n (ЧТСР), и, как следствие, ниже требуемая высота колонны $H_{\text{кол}}$,

$$H_{\text{кол}} = n * h_{\text{экв}}, \quad (10)$$

где n – ЧТСР, $h_{\text{экв}}$ – высота, эквивалентная теоретической ступени разделения (ВЭТС).

Наряду с понятием теоретической ступени также используется понятие числа единиц переноса (ЧЕП), которое обозначается $n_{\text{ох}}$ (или $n_{\text{оу}}$) в зависимости от того по концентрациям какой из фаз $L(x)$ или $G(y)$ ведется расчет.

$$n_{\text{оу}} = \alpha / (\alpha - \lambda) \ln K \quad (11)$$

Связь между ВЭТС и ВЕП для области малых концентраций тяжелого изотопа описывается уравнением:

$$h_{\text{экв}} = h_{\text{оу}} \cdot \frac{\alpha}{\alpha - \lambda} \cdot \ln \frac{\alpha}{\lambda}, \quad (12)$$

где λ - мольное отношение потоков пара (G) и жидкой воды (L).

Поскольку для процесса ректификации воды значения α и λ близки к 1, то значения ВЕП и ВЭТС близки между собой [1,2].

Поскольку процесс массо- и теплопередачи проходит на границе раздела фаз, то для обеспечения эффективности процесса необходима развитая поверхность контакта жидкости и пара. Для осуществления процесса ректификации разделительная колонна может заполняться контактными устройствами различного типа, эффективность которых определяется значением ВЭТС, а величина пропускной способности контактных устройств определяет диаметр колонны.

Еще одним важным параметром контактного устройства является гидравлическое сопротивление, которое определяет изменение давления по высоте колонны. В процессе ректификации изменению давления соответствует изменение температуры, которое тем более значительно, чем ниже абсолютное давление. В свою очередь изменение температуры и давления влияет на термодинамику (меняется величина α) и кинетику процесса разделения, а также на расход энергии. Таким образом, при выборе контактных устройств, а также выполнении технологических расчетов разделительных установок необходимо знать совокупность всех трех характеристик контактного устройства – ВЭТС (ВЕП), пропускную способность и гидравлическое сопротивление.

1.2.2. Контактные устройства, используемые для ректификации воды

Контактные устройства колонных аппаратов бывают тарельчатого и насадочного типа.

Тарельчатые контактные устройства широко использовались и используются до настоящего времени для разделения изотопов водорода в

колоннах больших диаметров, предназначенных для переработки больших потоков, например, при получении тяжелой воды двухтемпературным сероводородным методом [1 - 3, 6]. Колонны с ситчатыми тарелками использовались для получения дейтерия ректификацией жидкого водорода [32].

Также тарельчатые колонны используются для конечного концентрирования тяжелой воды методом ректификации.

Каскад колонн с колпачковыми тарелками в настоящее время обеспечивает депротизацию замедлителя тяжеловодного реактора на ПО «Маяк» [34].

Преимуществами тарельчатых аппаратов является возможность усреднения концентрации в жидкости и газе, а также выравнивания величины потоков на каждой тарелке. Это особенно необходимо на колоннах большого диаметра. К недостаткам относится высокое гидравлическое сопротивление и недостаточно высокая эффективность.

Тем не менее, в настоящее время продолжает проводиться разработка новых тарельчатых контактных устройств, а также усовершенствование известных конструкций для повышения эффективности их работы при ректификации различных смесей [35- 40].

При переработке малых потоков для разделения изотопов, как правило, используются насадочные колонны. Насадочные колонны характеризуются непрерывным изменением изотопного состава обменивающихся фаз, поверхность контакта фаз создается при стекании жидкости по поверхности твердых насадочных тел, заполняющих рабочий объем колонны, пар движется противотоком в свободном пространстве между элементами насадки. Различают регулярные (структурированные) насадки, образующие геометрически правильные каналы для прохода пара и нерегулярные (насыпные), когда элементы насадки, располагаясь в слое стохастически, образуют извилистые каналы неправильной формы.

Структурированные насадки изготавливают из металлических листов или сеток. Нерегулярные насыпные насадки также могут быть изготовлены из листового материала, сетки, либо проволоки [1, 2, 41- 44].

К преимуществам насыпных насадок относится довольно низкая стоимость. Кроме того, с насыпными насадками легче работать, нежели с регулярными, и они не столь ощутимы к начальному распределению жидкости. Преимуществами структурированных насадок является более низкое гидравлическое сопротивление и меньший коэффициент масштабного перехода, но они существенно более ощутимы к начальному распределению жидкости и имеют более высокие значения ВЭС.

Насадка должна соответствовать определенным параметрам: иметь максимальную удельную поверхность и долю свободного объема, достаточно высокую прочность и химическую стойкость, небольшую цену и низкое гидравлическое сопротивление. Любая насадка должна очень хорошо смачиваться жидкостью и равномерно распределять фазы, вступающие во взаимодействие по сечению аппарата. Однако, насадка, которая бы в полной мере соответствовала бы всем указанным требованиям не существует, и поэтому к каждому аппарату и процессу приходится подбирать наиболее подходящую насадку задаваясь теми или иными критериями оптимальности [1, 4, 5].

1.3. Нерегулярные насыпные высокоэффективные насадки

Насадки, различающиеся формой и размером элементов, изготавливают из металла (листа, просечно-вытяжного листа, сетки, проволоки), силикатных (керамика, стекло, кварц) или полимерных материалов (полиолефины, фторопласт, капрон). Геометрические свойства и массу насадок характеризуют следующими величинами:

- номинальным размером элемента, обычно это диаметр или ширина, высота и толщина в мм;
- массой единицы объема (насыпной массой) γ в кг/м³;

- долей свободного объема $V_{св}$ в $\text{м}^3/\text{м}^3$ - долей пустот в единице объема, заполненного насадкой;
- и удельной поверхностью a в $\text{м}^2/\text{м}^3$ - суммарной геометрической поверхностью всех элементов, заполняющих единицу объема.

Насыпная масса и доля свободного объёма связаны соотношением:

$$V_{св} = 1 - \frac{\gamma}{\delta}, \quad (13)$$

где δ - плотность материала насадки.

Хорошее первоначальное распределение орошения по сечению колонны - обязательное, но не достаточное условие эффективной работы насадки, так как движение жидкости по нерегулярным каналам в зависимости от формы и расположения элементов насадки может приводить к нарушению равномерности потоков. В частности, обычно жидкость имеет тенденцию растекаться преимущественно к стенкам колонны. Поэтому целесообразно секционирование насадки (разбивка слоя на ряд участков) с установкой перераспределителей орошения.

В лабораторных и опытных установках, а также при решении многих производственных задач очистки и разделения смесей, близких по свойствам компонентов, при небольших потоках требуется высокая эффективность разделения. Этим требованиям в наибольшей мере отвечают насадочные колонны, заполненные нерегулярной мелкой насадкой. В качестве последней используются элементы различной формы размером от 1,5-2 до 6-8 мм, изготавливаемые из металлической проволоки или сетки, стекла или кварца, полимерных материалов (капрон, полиолефины, фторопласт). Такие насадки обладают развитой поверхностью ($1000-3500 \text{ м}^2/\text{м}^3$) и капиллярными свойствами, способствующими более полному использованию последней [1]. В узких извилистых каналах слоя насадки создаются условия для турбулизации газовой фазы. Получили применение мелкие насадки главным образом в виде колец, одно- и многовитковых отрезков спирали. Простейшей формой таких насадок

следует считать кольца Рашига (отрезки трубок) малых размеров из различных материалов. Характеристики высокоэффективных насыпных насадок приведены в таблице 1.

Таблица 1 - Характеристики мелких эффективных насадок [1]

Наименование	Материал	Размеры элемента, мм	Доля свободного объема, $V_{св}, м^3/м^3$	Удельная поверхность a , $м^2/м^3$	Масса единицы объема γ , $кг/м^3$	
Кольца Рашига	Фарфор	5,2x5,4x1,3	0,64	896	1060	
	Керамика Кварц	4,4x3,7x1,1	0,60	1000	1060	
		4,1x5,2x0,6	0,65	1380	780	
		4,1x4,1x0,5	0,71	1300	710	
		6,2x6,2x0,6	0,77	850	560	
		5x5x0,5	0,74	1150	350	
	Полихлорвинил, Фторопласт	5,6x5,9x0,9	0,64	920	785	
		Никель	3x3x0,5	0,66	1470	-
	Стекло	4,0x0,5	0,74	1645	610	
	Кварц	5,0x0,8	0,71	1725	890	
		5,8x1,6	0,64	960	670	
	Сталь	2,9x0,4	0,78	2130	1670	
		4,0x0,5	0,82	1440	1370	
	Одновитковые спирали	Кварц	5,6x4,4x1,5	0,72	760	500
Спирально-призматическая насадка (СПН)	Проволока никелевая	3x3x0,5	0,85	2640	-	
		Проволока из нержавеющей стали	2x2x0,2	0,82	3500	1400
			3x3x0,2	0,86	2580	1114
	4x4x0,2		0,89	2140	855	
	Капрон	2x2x0,22	0,81	2700	220	
		3x3x0,22	0,85	2440	185	
		4x4x0,22	0,89	1610	122	
		5x5x0,22	0,90	1450	110	
	Кольца с перегородкой из сетки (КМС)	Полипропилен	4x4x0,3	0,83	2140	148
		Латунная сетка, 400 отв/см ²	3,4x3,1x0,3	0,82	2500	1530
4,3x3,3x0,3			0,86	1600	1230	
5,1x5,1x0,3			0,89	1100	970	
100 отв/см ²		5,2x5,2x0,3	0,93	1050	600	
		Сетка из нержавеющей стали, 400 отв/см ²	5,1x5,2x0,2	0,904	1180	760
2500 отв/см ²			5,0x5,0x0,1	0,965	1260	280

Наибольшее применение в нашей стране при разделении изотопов легких элементов и в производстве высокочистых веществ получила спирально-призматическая насадка СПН (насадка Левина), представляющая собой отрезки проволочной спирали, навиваемой на трехгранный конус. Отрезки включают несколько витков с таким расчетом, чтобы длина элемента была близка к его диаметру. Такая форма спирали заметно повышает эффективность по сравнению со спиралью круглого сечения [1]. Разработаны автоматические устройства для изготовления спирально-призматической насадки. Материалом для спирально-призматической насадки чаще всего служит проволока из нержавеющей стали диаметром 0,2 - 0,3 мм. Для улучшения смачиваемости насадку рекомендуется предварительно обезжирить, подвергнуть обработке кислотной смесью с последующей тщательной отмывкой водой [1].

В РХТУ им. Д.И. Менделеева разработана спирально-призматическая полимерная насадка, аналогичная по форме описанной выше проволочной насадке Левина, но изготавливаемая из капроновой или полиолефиновой нити диаметром 0,2-0,25 мм.

Полимерная насадка может использоваться в интервале температур от -200 до +80°C и не дает продуктов коррозии. Полимерная насадка в 7 - 8 раз легче металлической, и соответственно заполнение колонны насадкой обходится приблизительно на порядок дешевле. Достигается экономия дефицитного материала.

В таблице 2 собраны результаты испытаний спирально-призматических насадок в процессе ректификации воды (раствора HDO в H₂O) в колоннах диаметром 40-60 мм [1]. В таблице наряду с ВЕП при указанной удельной нагрузке $L_{y\partial}$ (составляющей 80 % пропускной способности) приведена потеря давления на единицу переноса $\Delta P/N$, а также объемный коэффициент массообмена $K_{0y\partial} = K_{0y} a_k = G_{y\partial} / h_{0y}$ кг/(ч*м³) показатель, характеризующий как эффективность массообмена, так и нагрузку. Для того, чтобы учесть массу насадки, которая требуется для заполнения колонны, т.е. материалоемкость, в

последней графе таблицы указаны величины $K_{0,ув}/\gamma_H$ (γ_H - масса единицы объема насадки).

Таблица 2 - Экспериментальные данные по ректификации воды (раствора HDO в H₂O) в колоннах с насадкой СПН [1]

Насадка СПН			Условия		Показатели эффективности			
Материал	Размер элемента, мм	Масса единицы объема γ_H , кг/м ³	Давление, кПа	Удельная нагрузка Луд, кг/(чм ²)	ВЭП, см	Потери давления на единицу переноса $\Delta P/N$, Па	Объемный коэффициент массообмена $K_{0,ув}$, кг/(чм ³)	Коэфф. массообмена к единице массы насадки $K_{0,ув}/\gamma_H$, чг ⁻¹
Проволока из нержавеющей стали	2x2x0,2	1400	100	1760	2,2	97,7	$79,6 \cdot 10^3$	57
	2x2x0,2	1400	16	850	2,4	129,6	$35,2 \cdot 10^3$	25
	3x3x0,2	1100	100	2000	2,7	41,8	$77,2 \cdot 10^3$	70
	3x3x0,2	1100	40	1400	2,8	66,7	$49,6 \cdot 10^3$	45
	3x3x0,2	1100	16	950	3,0	83,3	$31,0 \cdot 10^3$	28
	4x4x0,2	855	100	2700	4,1	51,2	$64,8 \cdot 10^3$	75
	4x4x0,2	855	16	1400	5,4	165,2	$25,0 \cdot 10^3$	29
Капрон	2x2x0,2	220	100	1300	1,7	97,4	$76,3 \cdot 10^3$	346
	2x2x0,2	220	16	690	2,3	130,5	$30,5 \cdot 10^3$	138
	3x3x0,2	179	100	1630	2,4	51,0	$69,4 \cdot 10^3$	390
	3x3x0,2	179	40	1400	2,5	66,7	$46,3 \cdot 10^3$	276
	3x3x0,2	179	16	810	3,0	69,7	$27,0 \cdot 10^3$	150

Очевидно, что увеличение этого параметра соответствует снижению количества насадки, необходимого для реализации данной задачи разделения [1].

За рубежом для разделения изотопов наиболее широко используется насыпная насадка, называемая кольцами Диксона, элементы которой представляют собой цилиндрические кольца с высотой, равной диаметру, имеющие вертикальную перегородку. Кольца Диксона изготавливаются из металлической сетки.

В РХТУ им. Д.И. Менделеева также получены данные о высокой эффективности такой насадки. В России она получила название колец с перегородкой из металлической сетки (насадка КМС). Были испытаны КМС номинальным размером 3-5 мм, из латунной или стальной сетки с числом отверстий не менее 200-400 на 1 см² [1]. Характеристики этих насадок приведены в таблице 3.

Таблица 3 - Экспериментальные данные по ректификации воды (раствора HDO в H₂O) в колоннах с насадкой КМС [1]

Насадка КМС			Условия		Показатели эффективности			
Материал	Размер элемента, мм	Масса единицы объема γ_n , кг/м ³	Давление, кПа	Удельная нагрузка Луд, кг/(чм ²)	ВЭП, см	Потери давления на единицу переноса $\Delta P/N$, Па	Объемный коэффициент массообмена $K_{o,yv}$, кг/(чм ³)	Коэфф. массообмена к единице массы насадки $K_{o,yv}/\gamma_n \cdot \text{ч}^{-1}$
Латунная сетка	3,4x3,1	1400	100	1760	2,2	97,7	$79,6 \cdot 10^3$	57
	3,4x3,1	1400	16	850	2,4	129,6	$35,2 \cdot 10^3$	25
	4,3x3,3	1100	100	2000	2,7	41,8	$77,2 \cdot 10^3$	70
	4,3x3,3	1100	40	1400	2,8	66,7	$49,6 \cdot 10^3$	45
	5,1x5,1	1100	16	950	3,0	83,3	$31,0 \cdot 10^3$	28
	5,1x5,1	855	100	2700	4,1	51,2	$64,8 \cdot 10^3$	75

Кольца Диксона изготавливаются из проволочной металлической сетки. Кольца Диксона используются в процессах, где необходимы высокая эффективность массообмена и низкое гидравлическое сопротивление. Автоматизировать процесс производства этих насадок удалось фирме Крофт. Компания занимается производством насадок размерами 1,5 мм, 3 мм и 6 мм [6]. Внешний вид данных колец можно увидеть на рисунке 2.



Рис. 2 – Внешний вид колец Диксона и КМС

Рекомендуется сетка из фосфористой бронзы с числом отверстий 1000-1500 на 1 см² [1]. Для повышения эффективности поверхность насадки должна быть подвергнута окислению.

Кольца Диксона фирмы Крофт широко используются во многих странах мира в различных отраслях производства, где требуется тонкое разделение веществ ректификацией [48-52]. Причина, по которой кольца Диксона

превосходят остальные нерегулярные насадки заключается в их малом перепаде давления, низком ВЭТС и высокой площади поверхности. Эти характеристики делают кольца Диксона идеальными для использования во многих отраслях. Кольца Диксона также изготавливаются из аустенитной стали марки SUS [50-52]. Однако насадки из фосфористой меди, прошедшие стадию обработки поверхности насадки показывают более высокую эффективность.

1.4. Регулярные структурированные насадки

Структурированные насадки, или насадки с регулярной структурой, изготавливают из листовых или тканых материалов, чаще всего металлических листов или сеток. В качестве характеристики размера каналов, образуемых в таких насадках, обычно принимают расстояние между листами или витками.

К числу известных насадок относится плоскопараллельная пакетная насадка, которая набирается из вертикально расположенных металлических листов толщиной 0,5-1 мм, образующих узкие каналы постоянной ширины (от 5 до 10 мм) [1].

Насадка «зигзаг» отличается тем, что состоит из параллельных вертикально расположенных листов, гофрированных в горизонтальном направлении. Рифленые листы с помощью дистанционных планок, которые привариваются к листам точечной сваркой, собираются в пакеты диаметром на 20 мм меньше диаметра колонны. Из вертикально гофрированных листов могут быть изготовлены пакеты сотовой насадки, каналы которой имеют сечение овальной или шестиугольной формы. Сотовую насадку изготавливают из сплошных или перфорированных листов (фирма «Штаге-Шмидинг», ФРГ).

В Великобритании была разработана насадка «Спрейпак», изготовленная из просечно-вытяжного листа толщиной 0,5-1 мм, которому придают зигзагообразную форму. Скрепленные в вершинах зигзагов листы образуют сотообразную структуру с ячейками ромбовидного сечения. Рекомендуется насадка с размерами ячейки 125-300 на 50-150 мм [1].

Рулонная насадка изготавливается из гофрированной металлической ленты или сетки шириной 50-200 мм, скрученной в форме двухзаходной спирали Архимеда в рулон диаметром, близким к диаметру колонны. Насадка может быть изготовлена с прямым или косым гофром. В рулон может свертываться также и гладкая лента. В этом случае гофрированные и гладкие полосы чередуются через одну. В таблице 4 даны характеристики рулонной насадки, разработанной и испытанной в РХТУ им. Д.И. Менделеева. Элемент насадки – рулон свертывают из двух гофрированных лент сетки (угол наклона гофра 45°) таким образом, чтобы направление гофров в соседних витках было противоположным. Рулоны в колонне укладываются в колонне плотно друг на друга.

Таблица 4 - Характеристики рулонной насадки из сетки

Материал	Масса единицы объема, кг/м ³	Доля свободного объема, $V_{св}$	Удельная поверхность a , м ² /м ³	Эквивалентный диаметр каналов, $d_э=4V_{св}/a$, мм
Ситовая ткань, основа латунная проволока $\varnothing 0,3$ мм, уток витой 0,01x8,96 отв./см ²	700	0,92	800	4,5
Ситовая ткань, из латунной проволоки $\varnothing 0,1$ мм, 900 отв./см ²	290	0,96	980	3,9
Ситовая ткань из нержавеющей проволоки диаметром $\varnothing 0,1$ мм, 1200 отв./см ²	360	0,97	1220	3,2

Важное преимущество регулярной насадки в том, что при правильной организации распределения орошения увеличение диаметра колонны не приводит к значительному снижению эффективности [1].

По оценкам [54] регулярные насадки, имея высокую удельную стоимость, за счет высокой эффективности и пропускной способности позволяют использовать аппаратуру меньших габаритов, чем приведенные конкурентные конструкции. В результате этого стоимость колонн с регулярной насадкой часто оказывается ниже (при равных пропускной способности и эффективности

аппарата), чем у тарельчатых конструкций и колонн с насыпной насадкой. Так по оценке [55] ректификационные колонны с регулярной насадкой будут дешевле аналогичных колонн с колпачковыми тарелками.

Как и на рынке насыпных насадок, одним из лидеров в области производства регулярных насадок является фирма Sulzer AG.

Насадка фирмы Sulzer AG изготавливается из вертикальных полосок нержавеющей стальной сетки (диаметр проволоки 0,16 мм), расположенных параллельно на определенном расстоянии друг от друга. Предварительно полоски гофрируются, т.е. приобретают наклонное треугольное рифление, причем угол наклона гофра соседних полосок противоположен. В насадке образуется система параллельных перекрещивающихся каналов треугольного сечения. Насадка собирается в виде цилиндрических элементов высотой 15—25 см, диаметром на несколько миллиметров меньше диаметра колонны. При диаметре колонны более 1,5 м элементы собирают из сегментов. Элементы располагаются в колонне один над другим с поворотом на 90°. В таблице 4 приведены характеристики насадки фирмы Sulzer AG.

Таблица 5 - Характеристики регулярных насадок фирмы Sulzer AG

Тип	Материал	Применение	Диаметр, давление, нагрузка	Характеристики
Mellapak	Нержавеющая и углеродистая сталь, медно-никелевый сплав, алюминий, медно-бронзовый сплав, латунь, титан, никель и др.	Химические и нефтехимические процессы, для адсорбционные и десорбционные колонны, для осушки газов	80 мм – 17 м, от вакуума до высокого давления, от 0,2 до 200 м ³ /м ² *ч	Широко применимы как при малых, так и при больших потоках жидкости
Mellapak Plus	Нержавеющая и углеродистая сталь, медно-никелевый сплав, алюминий, медно-бронзовый сплав, латунь, титан, никель и др.	Химические и нефтехимические процессы, для адсорбционные и десорбционные колонны, для осушки газов	80 мм – 12 м, от вакуума до высокого давления, от 0,2 до 200 м ³ /м ² *ч	Широко применимы как при малых, так и при больших потоках жидкости, увеличен полезный объем поверхности

Продолжение таблицы 5

Mellapak из пластика	полипропилен, поливинилхлорид хлорированный, ПВДФ, фторопласт	Адсорбционные и десорбционные колонны	200 мм – 15 м, от вакуума до высокого давления, от 0,2 до 200 м ³ /м ² *ч температура: для PP – max 110 °С, для PVDF - max 150 °С	Устойчивы к воздействию химических веществ, небольшое гидравлическое сопротивление, эффект разделения сопоставим с Mellapak
Mellagrid	Нержавеющая, углеродистая сталь и др.	Химические и нефтехимические процессы, охлаждающие колонки	Dmin = 900 мм, от вакуума до высокого давления	Механически-стойкие, гладкая поверхность, не чувствительны к загрязнениям, хорошо стабилизируют поток
BX, BX Plus, CY gauze packing, BX gauze packing	Нержавеющая и углеродистая сталь, медно-бронзовый сплав, латунь, титан, никель и др. полипропилен, полиакрилонитрил	Для чистых химических соединений, для изомеров, для небольших нагрузок по жидкости	40 мм – 6 м, 1 мбар - 1 бар	Высокая разделительная способность при низких потоках орошения, низкое гидравлическое сопротивление, высокая смачиваемость, большой коэффициент массопередачи
Mellacarbon	(CFC) хлорфторуглероды	Для получения плавиковой, карбоновой кислот и щелочей	От 30 мм, от вакуума до умеренного давления	Химически и термически стойкие, высокая разделительная способность, небольшое гидравлическое сопротивление
Rombopak	Нержавеющая и углеродистая сталь, медь, алюминий, титан, ниобий и др.	Для фармацевтики, спиртового производства, жирных кислот и регенерации растворителей	28 мм – 4 м, от вакуума до умеренного давления	U-грид структура, поверхность сильно разбита на обтекаемые тонкие слои, равномерное распределение жидкости и пара

Продолжение таблицы 5

DX, EX, DXM, DYM laboratory packing	CrNiMo сталь, сплав C22, (CFC) хлорфторуглероды	Для лабораторных и пилотных установок	DX, DXM, DYM: 30-125 мм; EX: 20-85 мм; от вакуума до атмосферного давления	Маленький диаметр; EX, DX: с большим количеством ЧТСР и низким гидравлическим сопротивлением; DXM, DYM: одинаковое количество ЧТСР во всем диапазоне F-фактора
Katarak	Нержавеющая сталь и др.	Для ацетатов, гидролиза метилацетатов, для жирных кислот, эфиров, для дистилляции и тонкослойных реакторов	От 50 мм, от вакуума до умеренного давления	Высокая разделительная способность, модульная концепция

Наиболее часто используется насадка Mellapak, которая обладает самыми многофункциональными свойствами. У всех насадок, приведенных в таблице низкое гидравлическое сопротивление, способность функционировать при незначительных потоках орошения и значительная разделительная способность.

Сетчатые насадки ВХ и СУ.

Насадка ВХ успешно применяется на протяжении более 50-и лет. Характеризуется высокой пропускной способностью, широким диапазоном рабочих давлений. Обладает низким гидравлическим сопротивлением, поэтому применяется в системах, где важно минимальные потери давления на теоретической ступени. Наиболее эффективно работает в диапазоне нагрузок от 1300 до 2500 кг/м²·час [21].



Рис. 3 - Внешний вид сетчатой насадки VX

Насадка СУ применяется в системах, где необходимо получить большое число теоретических ступеней разделения на конечной высоте. Имеет симметричный гофр полосы в форме «елочки». Внешний вид насадки приведен на рисунке 4.



Рис. 4 - Внешний вид сетчатой насадки СУ

Также на рынке представлены насадки VX Plus и СУ Plus, которые при той же эффективности, как VX и СУ обладают более низким гидравлическим сопротивлением. Наиболее эффективная из них, рекомендуемая для разделения изотопов насадка СУ [21].

Регулярная насадка Mellapak, см. рисунок 5, самая распространенная структурированная насадка в мире. Mellapak Plus – ее последнее поколение. Для

ее производства используется не металлическая сетка, а тонкий металлический лист (толщиной от 0,1 мм). Насадка выпускается в различных типоразмерах с удельной поверхностью от 64 до 750 м²/м³ насадки. Как и в случае насадок ВХ и СУ характеризуется высокой пропускной способностью, способностью работать как с вязкими, так и с хорошо текучими жидкостями [56].



Рис. 5 - Внешний вид насадки Mellapak

К ключевым относятся следующие характеристики насадок MellapakTM и Mellapak PlusTM:

- Гидравлическое сопротивление 0,3 – 1,0 мбар/ТСР;
- Минимальная нагрузка по жидкости – 0,2 м³/ м²·ч;
- Максимальная нагрузка по жидкости более 200 м³/ м²·ч;

Насадка Mellapak Plus имеет запатентованный вид гофра, см. рисунок 6, у нижнего и верхнего края каждого элемента насадки направление гофра плавно стремится к вертикали. Преимущества такой геометрии профиля заключается в плавном изменении направления газового потока на границе между двумя элементами насадки. Также на границе элемента газовый поток направлен почти параллельно вертикальной оси колонны, поэтому скорость газа уменьшается примерно на 25% [56].

Лабораторные насадки ЕХ и DХ.

Стандартные регулярные насадки не подходят для использования в

лабораторных колоннах вследствие малоэффективной работы в области малых нагрузок. Для этих целей фирмой Sulzer AG были разработаны насадки типа DX и EX, см. рисунок 7.

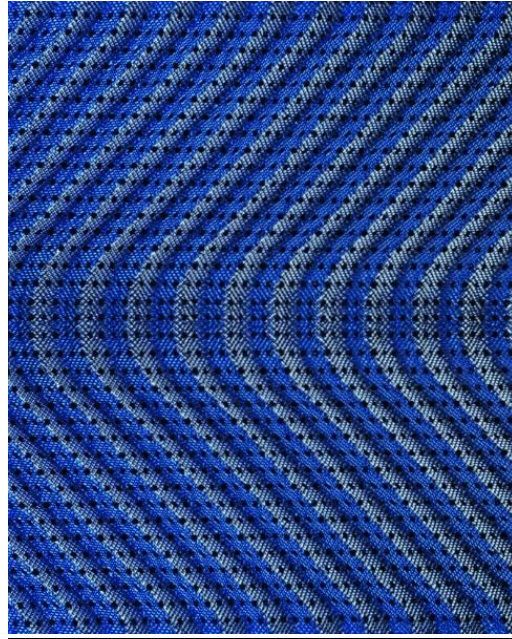


Рис. 6 - Внешний вид гофра насадки Mellapak Plus

Для разделения изотопов наибольший интерес представляют насадки EX, так как они имеют наименьшую ВЭТС.



Рис. 7 - Внешний вид лабораторных насадок EX, DX

К недостаткам изделий фирмы Sulzer, как и в случае нерегулярных насадок, можно отнести чрезвычайно высокую удельную стоимость.

Ниже, в сводной таблице 6, представлены характеристики некоторых структурированных насадок фирмы Sulzer AG.

Таблица 6 - Характеристики некоторых насадок фирмы Sulzer AG

Вид насадки	Материал	Гидравлический диаметр* d_h , мм	Доля свободного объёма $V_{св}$, м ³ /м ³	Удельная поверхность a , м ² /м ³	Масса единицы объёма γ , кг/м ³	Угол наклона рифления к оси
ВХ	Сетка из нержавеющей стальной проволоки диаметром 0,16 мм	7,5	0,90	500	250	30°
СУ	Сетка из нержавеющей стальной проволоки диаметром 0,16 мм	5,0	0,85	700	350	45°
ВХ	Полимерная сетка	7,5	0,85	450	120	30°

* гидравлический диаметр $d_h = 4/a - 2\delta$, где δ - толщина сетки, м.

В ходе обзора современных патентов, зарегистрированных на территории Российской Федерации было найдено несколько новых видов регулярной насадки. Близкая по конструкции насадка, но изготовленная из композиционных материалов, была предложена в 1999 года Уральским научно-исследовательским институтом композиционных материалов. Регулярная насадка состоит из расположенных по высоте аппарата элементов, каждый из которых содержит набор гофрированных пластин из неметаллического материала ситчатой структуры на основе многофиламентных волокон, образующих ячейки сита, и матрицы, установленных параллельно продольной оси аппарата с расположением гофр в соседних пластинах под углом α друг к другу. Пластины соединены между собой в местах взаимного касания по вершинам гофр с образованием каналов и имеют образующиеся при переплетении волокон чередующиеся выступы и канавки, см. рисунок 8 [60].

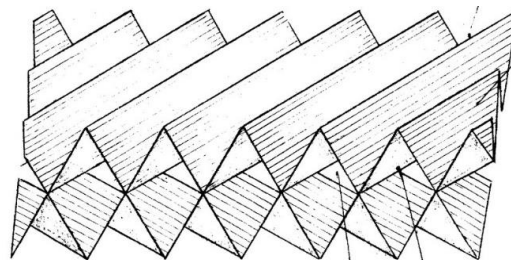
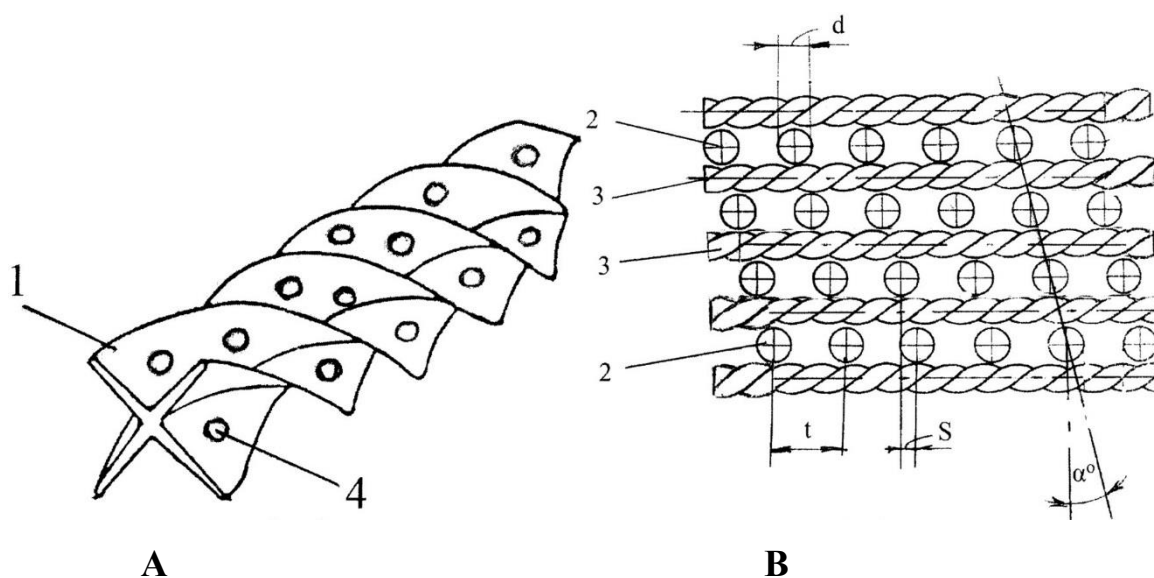


Рис. 8 - Стык между двумя разнонаправленными гофрированными пластинами

Неоспоримыми плюсами насадок из композиционных материалов является срок их эксплуатации, низкая стоимость и вес.

В Московском государственном университете инженерной экологии в 2009 году предложена конструкция регулярной насадки, которая состоит из блоков, собранных из горизонтальных прямых геликоидов, образующих объемную структуру из взаимно пересекающихся косо направленных каналов под углом, причем лопасти геликоидов имеют в поперечном сечении форму трапеции с расширением к осевой линии геликоида, см. рисунок 9. Шаг между соседними геликоидами в каждом ряду находится в пределах 1,1-2,5 диаметра геликоида. Изобретение позволяет увеличить эффективность процессов тепло- массообмена в регулярных насадках на 10-15% [61].



А – Прямой четырехзаходный геликоид с отверстиями;
В – регулярная насадка в виде блока, собранного из геликоидов.

Рис. 9 - Внешний вид структурированной насадки МГУИЭ

В РХТУ им. Д.И. Менделеева предложена высокоэффективная регулярная ленточно-винтовая насадка для ректификационных колонн (РЛВН), см. рисунок 10. Наиболее перспективно использование предлагаемой насадки для вакуумной ректификации. Насадка состоит из одного или нескольких рулонов требуемой длины, состоящих из слоев поочередно гофрированной сетки и плоской сетки с образованием между ними винтовых каналов для прохода пара. Каждый слой

гофрированной сетки наматывают из отдельной гофрированной ленты вплотную виток к витку, либо с небольшим зазором. Ширина, угол наклона каналов и высота гофров могут отличаться от слоя к слою. Технический результат состоит в повышении эффективности процесса ректификации [57-59].

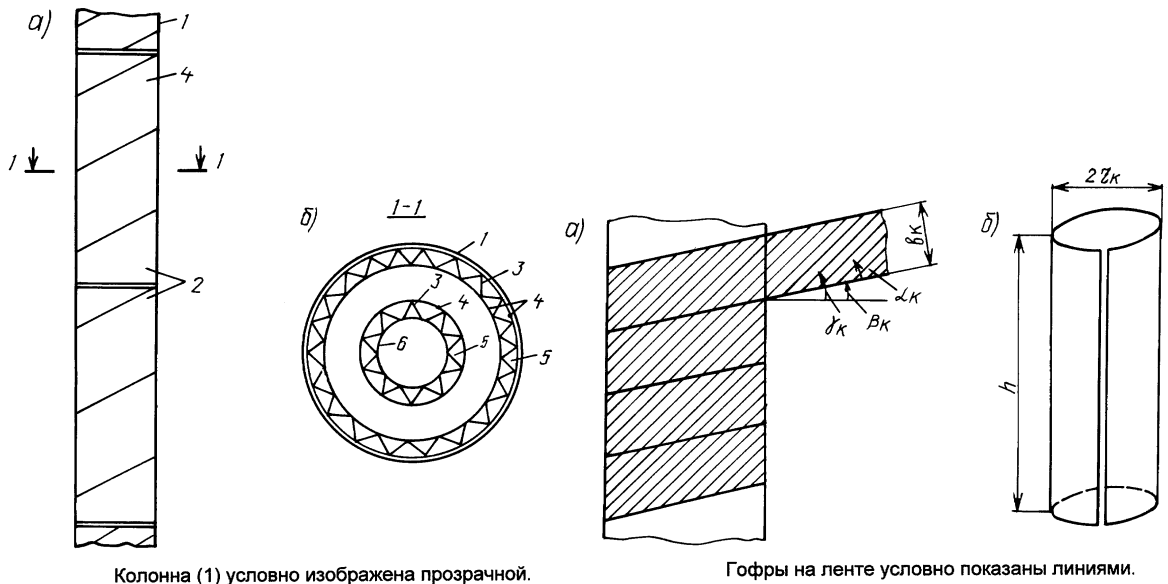


Рис. 10 - Внешний вид рулонной ленточно-винтовой насадки

В цилиндрической колонне (1) расположены рулоны насадки (2), намотанные слоями из гофрированной (3) и плоской микросетки (4) с образованием между ними винтовых каналов (5) по всему объему рулонов. Первый слой наматывается на центральный стержень (6), который может быть выполнен в виде сплошного стержня, трубы, закрытой с торцов, или в виде трубы из плоской сетки, закрытой с торцов. Каждый цилиндрический слой из плоской или гофрированной микросетки может быть намотан из ленты или свернут из прямоугольных кусков сетки. В последнем случае вертикальный стык каждого плоского или гофрированного слоя может быть выполнен с небольшим зазором, при этом стыки соседних слоев выполнены в разбежку. При намотке слоя из плоских или гофрированных лент, последние в каждом слое могут либо примыкать вплотную виток к витку, либо образовывать небольшие зазоры для равномерного перераспределения потока пара в каналах соседних гофр. Гофры соседних витков ленты не обязательно совпадают, т.е. каналы одного и того же

слоя могут переходить друг в друга, при этом общая площадь сечения каналов одного слоя неизменна. Граничащие гофрированные и плоские слои для большей жесткости могут быть скреплены друг с другом любым из известных способов. Направление намотки и угол гофрирования граничащих по толщине слоев выбирается таким образом, чтобы их каналы были закручены в противоположные стороны [57].

Сопротивление потоку пара каждого слоя зависит от кривизны и длины каналов и скорости потока. С удалением от центра кривизна каналов уменьшается, поэтому должна увеличиваться длина каналов. Наклон каналов и высота гофров подбираются из условия одинакового гидравлического сопротивления каждого цилиндрического слоя гофрированной сетки при рабочем давлении ректификации [58].

Эксперименты, проводимые на кафедре изотопов и водородной энергетики РХТУ им. Д.И. Менделеева доказали эффективность РЛВН в разделении изотопов методом ректификации воды.

1.5. Факторы, влияющие на эффективность массообмена и экономичность процесса разделения

1.5.1. Влияние равномерности жидкостного потока

Известно, что на эффективность массопередачи в насадочных колоннах в сильной степени влияет равномерность распределения потоков жидкости и пара.

Другим важнейшим параметром является горизонтальное равенство концентрации изотопа в жидкой фазе по всему диаметру колонны, и так же равенство концентраций в газовой фазе в любом сечении колонны - в центре и в пристеночной области.

Плоский и строго горизонтальный движущийся профиль концентраций в жидкости и газе обеспечивает минимальную высоту теоретической ступени и, соответственно, минимальную высоту разделительной колонны.

Наличие горизонтальной неравномерности в концентрации изотопа в жидкости или газе (так называемых концентрационных «языков» в жидкости и в газе) приводит к резкому увеличению высоты единицы разделения.

Поэтому, обеспечение равномерности материального потока и концентрационной горизонтальности разделяемых компонентов всегда было главным направлением совершенствования старых и разработки новых контактных устройств.

На равномерность распределения влияют два фактора:

- конструкция устройства для начального распределения жидкости по насадке;
- длина пути жидкости.

Для достижения эффекта равномерности распределения жидкости по диаметру колонны в первую очередь используют распределители орошения различной конструкции.

Ухудшение распределения жидкости, обусловленное растеканием жидкости к стенкам колонны, было оценено рядом исследователей [45], которые нашли, что этот эффект нарастает при увеличении длины рабочей части колонны, как показано на рисунке 11, на котором представлено распределение жидкости в колонне диаметром 150 мм с насадкой из кускового материала размером 12,5 мм. Приращение радиуса соответствует равновеликим сегментам поперечного сечения колонны. Ввод жидкости осуществлялся в центральную точку поперечного сечения колонны. Плотность орошения (водой) 2450 кг/м²час, скорость воздуха 3950 кг/м²час [26].

Видно, что при удлинении пути жидкости в слое происходит ухудшение равномерности распределения орошения насадки. Жидкость стремится переместиться к стенкам, а газ – преимущественно поднимается по центру колонны. Это явление получило название пристеночного эффекта. Снизить его влияние можно за счет установки перераспределителей орошения.

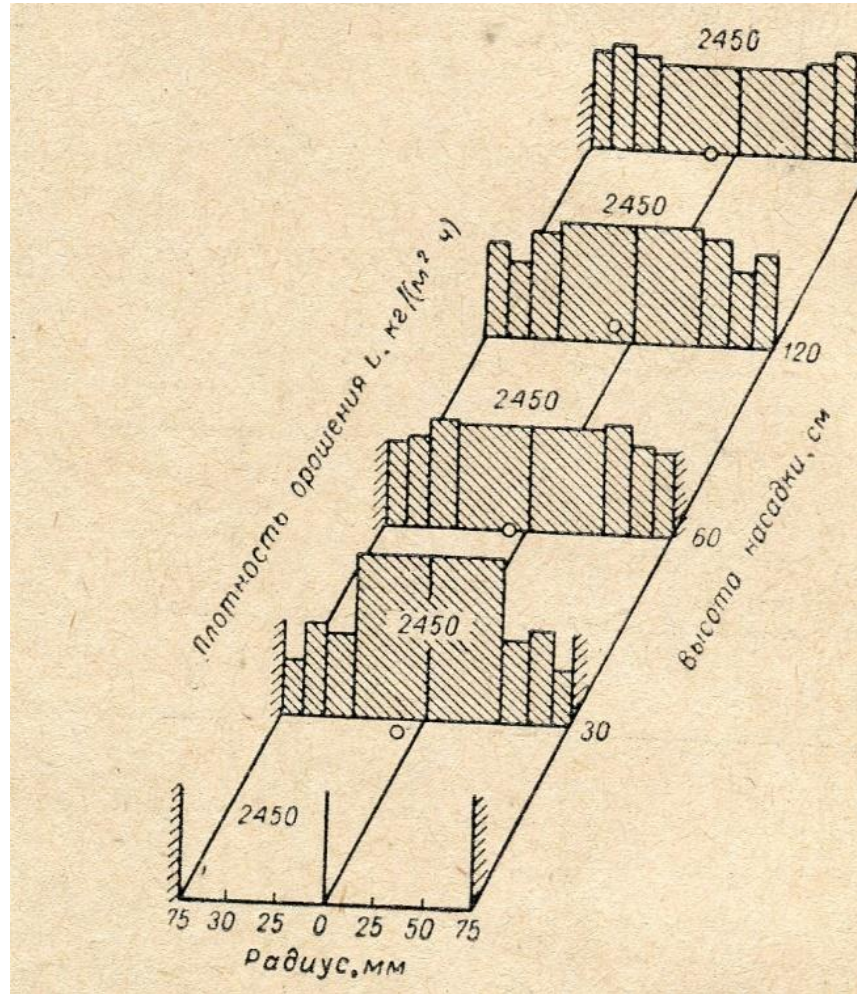


Рис. 11 - Распределение жидкости в колонне диаметром 150 мм

Имеющиеся экспериментальные данные показывают, что даже в насадочных колоннах диаметром до 100-150 мм, увеличение диаметра приводит к снижению эффективности разделения [1], т.е. к возрастанию ВЭТС.

Достаточно надежных соотношений для расчета масштабного фактора КМП пока нет. В результате обобщения экспериментальных данных в работе [53] было предложено следующее выражение:

$$KMP = 1 + 2 * \frac{1 - \eta}{\eta} \lg \left[\frac{D_K}{D_0} \right], \quad (14)$$

где D_K/D_0 - отношение диаметров рассчитываемой и модельной колон, а η - величина, характеризующая степень упорядоченности процесса. Для нерегулярной насадки при низкоорганизованном орошении предложено принимать $\eta = 0,4 \div 0,6$, при высокоорганизованном многоточечном орошении $\eta = 0,6 \div 0,8$ и для регулярной насадки $\eta = 0,8 \div 1$ [1].

Основными элементами насадочной колонны являются корпус, опорная решетка, распределитель орошения. Опорная решетка или плита, на которой располагается слой насадки, служит также распределителем парового потока. Свободное сечение опорной решетки должно быть не меньше свободного сечения насадки, прочность решетки должна соответствовать массе располагающегося на ней слоя насадки. Для увеличения площади прохода газа (пара) устанавливают наклонные и конусные решетки.

В колоннах большой высоты слой насадки рекомендуется делить на несколько частей, устанавливая соответствующее число опорных решеток и распределительных устройств [1]. Распределитель орошения служит для равномерного распределения потока по сечению колонны. Хорошее распределение орошения - обязательное условие эффективной работы насадочной колонны. Неравномерное распределение орошения может быть причиной неполного смачивания насадки, следовательно, частичной потери поверхности контакта фаз и неравномерного распределения потока пара (газа), который стремится двигаться через сухие или менее орошаемые участки насадки. Число точек подачи орошения на 1 м^2 сечения колонны, по данным разных авторов, должно составлять от 30-50 до 250-300 [1].

В колоннах диаметром до 40-60 мм орошение насадки осуществляют в одной точке по оси колонны, в колоннах большего диаметра рекомендуется многоточечный распределитель орошения [1]. В ректификационных колоннах хорошим распределителем орошения одновременно может служить вертикальный трубчатый конденсатор, расположенный непосредственно над слоем насадки. Благодаря капиллярным свойствам высокоэффективных насадок, нет необходимости в частом секционировании слоя по высоте колонны с устройством перераспределителей, о чем говорит опыт успешной эксплуатации колонн для разделения изотопов со сплошным слоем насадки высотой 12 м [1].

Известно, что даже при использовании многоточечных распределителей орошения увеличение диаметра колонны приводит к снижению эффективности

разделения [1]. В настоящее время отсутствует информация об успешной эксплуатации высокоэффективных насадочных колонн диаметром более 150 мм. Поэтому, в тех случаях, когда для обеспечения заданной производительности необходимо большее поперечное сечение колонны, целесообразно устанавливать несколько параллельно работающих колонн приемлемого диаметра.

Смачивание насадки зависит от способа подачи орошения. Например, струйные оросители зависят от числа точек подачи орошения, попадающие на один квадратный метр площади сечения аппарата. Если количество точек орошения увеличить, то произойдет увеличение смоченной и активной поверхностей, и при бесконечно большом числе точек орошения этот показатель станет максимальным.

Также показано, что при работе с регулярными насадками при увеличении числа точек орошения со 100-300 м² до 600-800 м², степень неравномерности пропорционально уменьшается с 30 до 5% на 1 м высоты слоя насадки. Помимо этого, увеличивается эффективность колонны с регулярной насадкой на 10-15% и уменьшаются требования к точности горизонтальной установки распределителей (допускаемое отклонение от горизонтали увеличивается с 1 мм/м до 5 мм/м) и конструкция колонн упрощается [62]. Несколько типов современных распределителей орошения показаны на рисунках 12 - 14.



Рис.12 - Распределители орошения патрубкового типа для колонн диаметром до 400 мм



Рис.13 - Распределитель орошения желобчатого типа для колонн диаметром свыше 400 мм



Рис. 14 - Струйный распределитель орошения

Данные опыты проводились в Казанском государственном технологическом университете [63-66].

1.6. Гидродинамика противоточных двухфазных потоков газ (пар) – жидкость в слое насадки

Скорость потоков в слое насадки.

Газ или пар движется в свободном объеме между элементами насадки по каналам переменного сечения и соответственно с меняющейся скоростью. Поэтому при расчете насадочных колонн пользуются условной величиной скорости газа (пара), отнесенной к общему сечению колонны w_o , и средней скоростью в насадке w_y [1]:

$$w_o = V_y / S \quad (15)$$

$$w_y = w_o / V_{св} , \quad (16)$$

где $V_{св}$ – доля свободного объема

Критерий Рейнольдса для газовой (паровой) фазы

$$Re_y = \frac{4G_{y0}}{a\mu_y}, \quad (17)$$

где $G_{y0} = w_0\rho_y$ – весовая нагрузка по газу кг/м²с, отнесённая к единице общего сечения колонны; μ_y – вязкость; a – удельная поверхность

Критерий Рейнольдса для жидкой фазы [1]:

$$Re_x = 4L_{y0}/(a_x), \quad (18)$$

где $L_{y0} = L/S$ – удельная нагрузка по жидкости кг/м²с.

Предельная нагрузка (пропускная способность) насадочных колонн.

Противоточное движение двух фаз в насадочной колонне при сохранении пленочного характера контакта между ними возможно только в некотором интервале нагрузок. По мере изменения нагрузки (скорости потоков) гидродинамический режим в противоточной двухфазной колонне меняется, что внешне проявляется в характере зависимости гидравлического сопротивления орошаемой насадки от скорости потока, см. рисунок 15 [1].

При небольших нагрузках по газу (пару) и жидкости взаимодействие фаз незначительно, кривая зависимости потери давления от нагрузки идет подобно, но выше аналогичной кривой для неорошаемой насадки. Этот режим, называемый «пленочным», сменяется режимом «подвисяния», характеризующимся торможением жидкости потоком газа и увеличением количества жидкости, удерживаемой на насадке, что ведет к уменьшению свободного объема и более быстрому возрастанию гидравлического сопротивления. Переход первого режима во второй называют «точкой начала подвисяния» (A). Накопление жидкости на насадке продолжается до тех пор, пока весь свободный объем не начнет заполняться жидкостью, и тогда наступает режим затопления, называемый также режимом инверсии фаз. В этом режиме газ (пар) перестает быть сплошной фазой и начинает двигаться путем барботажа через заполняющий насадку слой жидкости. В этом режиме потеря давления возрастает еще более резко.

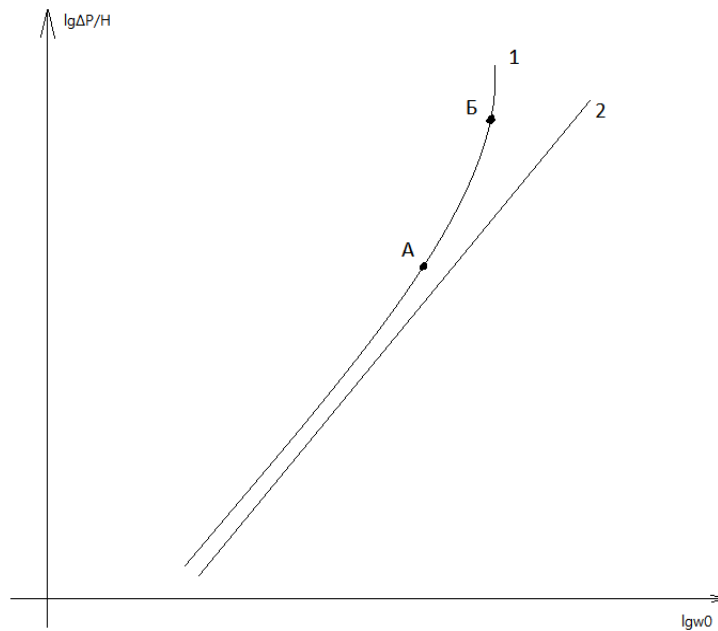


Рис. 15 - Характер зависимости гидравлического сопротивления слоя насадки от нагрузки (скорости газа):

1 - орошаемая насадка; 2 - неорошаемая насадка;

A - точка начала подвисяния; B - точка начала затопления

Режим затопления при дальнейшем увеличении нагрузки переходит в обратное движение жидкой фазы, которая захватывается и уносится потоком газа (пара), т.е. происходит нарушение противотока.

Нагрузку (линейную или массовую скорость газа и жидкости), незначительное увеличение которой приводит к началу затопления насадки, называют предельной, и она описывается соотношением:

$$Lg \left[\frac{(w_0^*)^2 a \rho_y}{g V_{св}^3 \rho_x} \mu_x^{0,16} \right] = A - 1,75 \left(\frac{\rho_y}{\rho_x} \right)^{1/8} \left(\frac{L}{G} \right)^{1/4} \quad (19)$$

Предельная весовая нагрузка [1]:

$$G_{y0}^* = 3600 w_0^* \rho_y \quad (20)$$

Пропускная способность в $\text{кг/м}^2 \cdot \text{час}$ при соотношении потоков пара и жидкости, близких к единице, может быть также вычислена по более простому

уравнению, учитывающему влияние размеров элемента насадки, свойств пара и жидкости [1]:

$$L_{y\partial}^* = A + B(d_{\partial} \rho_y \rho_x)^{0,5} \quad (21)$$

Значения коэффициентов А и В приведены в таблице 7.

Однако, при ректификации под вакуумом показатель степени в уравнении (21) уменьшается от 0,5 до 0,4-0,35.

Таблица 7 - Значение коэффициентов А и В уравнения (21)

Виды насадки	А	В
СПН	0	1900
КМС	700	2400
Спиральи или кольца из кварца	700	1400
Кольца из фторопласта	500	950
Рулонная насадка	0	5300-4800

Удерживающая способность.

Важной характеристикой противоточных колонн является удерживающая способность насадки по жидкости ΔH (задержкой по газовой фазе обычно пренебрегают), оказывающая влияние на гидравлическое сопротивление и время достижения заданной концентрации.

Общая задержка ΔH в насадочных колоннах складывается из статической ΔH_c и динамической ΔH_d задержек:

$$\Delta H = \Delta H_c + \Delta H_d. \quad (22)$$

Под статической задержкой понимают количество жидкости, удерживаемое на насадке капиллярными силами; динамическая составляющая задержки обусловлена количеством жидкости, движущейся по насадке при наличии противотока газа (пара). Динамическая задержка не зависит от материала насадки и определяется гидродинамическими условиями; статическая задержка зависит от формы и материала насадки и свойств орошающей жидкости.

Количество удерживаемой жидкости обычно находят опытным путем.

Наиболее общий метод для этого - определение изменения во времени концентрации индикатора в выходящей из слоя насадки жидкости при импульсном вводе индикатора на входе. На основании полученных таким путем «кривых отклика» находят среднее время пребывания жидкости, что при известном потоке позволяет вычислить суммарную задержку ΔH .

Другой достаточно простой и надежный экспериментальный способ определения задержки основан на введении перед пуском колонны в состав кубовой жидкости небольшого количества хорошо растворимого нелетучего инертного вещества. По изменению концентрации последнего в кубовой жидкости после выхода колонны на стационарный режим при заданной нагрузке нетрудно вычислить искомую задержку ΔH .

Экспериментальные данные по удерживающей способности мелких насадок (в $\text{м}^3/\text{м}^3$) удовлетворительно описываются уравнением [25]:

$$\Delta H = 1,83 Ga_x^{-0,3} (We/Fr)^{-0,14} (d_i/d_n)^{-0,5} Re_x^{0,35} \quad (23)$$

где d_i и d_n соответственно внутренний и наружный диаметр элемента насадки, критерий Галилея $Ga_x = d_x^3 \rho_x^2 / \mu_x^2$; $We/Fr = \rho_x d_x^2 / \delta$.

Для вычисления удерживающей способности мелких спирально-призматических насадок может быть также рекомендовано уравнение [25]:

$$\Delta H = k_1 Re_x^{1/3} (a \mu_x / \rho_x)^{2/3} \quad (24)$$

При ректификации в области температур 270-370 К коэффициент $k_1=5,0$, при ректификации сжиженных газов (80-200 К) $k_1=5,3$.

Уравнение (24) удовлетворительно описывает также удерживающую способность кольцевой насадки из сетки при $k_1=10,0$.

Удерживающая способность мелких высокоэффективных насадок при рекомендуемых нагрузках чаще всего составляет 0,08-0,12 $\text{м}^3/\text{м}^3$.

Гидравлическое сопротивление мелких и регулярных насадок условиях противотока пара и жидкости можно рассчитать по уравнению, учитывающему уменьшение свободного объема [1]:

$$\left(\frac{\Delta P}{H}\right)_{xy} = \zeta \frac{a\rho_y w_0^2}{8(V_{св} - \Delta H)^3} \quad (25)$$

Если при проектировании в качестве критерия оптимизации принять минимальный объем разделительных колонн, то, например, при разделении изотопов кислорода и водорода ректификацией воды в насадочных колоннах с нерегулярной насадкой рекомендовано оптимальное давление 24-26 кПа [1].

Имеющиеся экспериментальные данные показывают, что даже в насадочных колоннах диаметром до 150 мм увеличение диаметра приводит к снижению эффективности разделения, т. е. к возрастанию ВЕП [1].

Для снижения КМП рекомендуется увеличение нагрузки, т.е. скорости потоков, улучшение системы распределения орошения, продольное и поперечное секционирование насадочного слоя [1].

Для колонн со спирально-призматической и кольцевой мелкой насадками ориентировочно можно считать, что при увеличении диаметра колонны от 30-40 до 150 мм высота единицы переноса возрастает пропорционально отношению диаметров в степени 0,8 при одноточечном распределении орошения и в степени 0,2-0,25 при равномерном многоточечном распределении орошения [1].

1.7. Массопередача между газом (паром) и жидкостью при ректификации

Скорость изотопного обмена между фазами определяется общими законами массообмена, который вызывается стремлением системы к состоянию равновесия. За движущую силу этого процесса принимают разность концентраций. Массообмен между фазами схематически можно представить складывающимся из трех стадий: перенос изотопа к поверхности раздела в первой фазе, переход через границу раздела фаз и транспорт изотопа в пределах второй фазы. Принимают, что перенос в пределах фаз происходит намного медленнее второй стадии и поэтому на поверхности контакта фаз постоянно находятся в состоянии равновесия.

Перенос вещества в движущемся потоке к поверхности раздела (или от

поверхности) происходит вследствие турбулентной и молекулярной диффузии. Предложены различные модели механизма переноса вещества [1]. Согласно наиболее распространенной модели, вблизи поверхности раздела в каждой из фаз имеется область, в которой происходит затухание турбулентных пульсации и изменение концентраций от постоянного значения в ядре потока (x, y) до поверхностного $(x_{\Pi}$ и $y_{\Pi})$, см. рисунок 16.

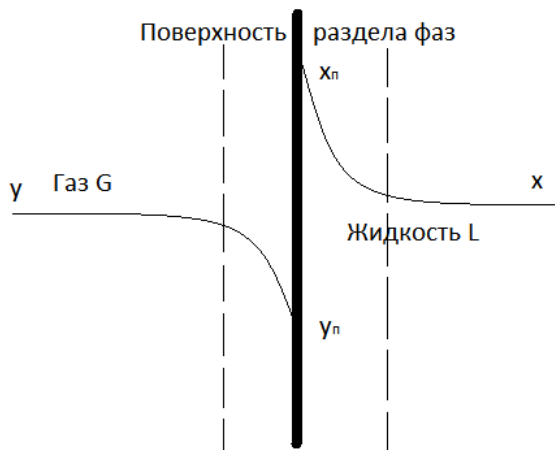


Рисунок 16. Схема изменения концентраций в газовой и жидкой фазах вблизи поверхности раздела

По мере приближения к поверхности раздела фаз коэффициент турбулентной диффузии уменьшается (до нуля у самой поверхности) и в некоторой зоне, называемой пограничным диффузионным подслоем, становится меньше коэффициента молекулярной диффузии. Таким образом, скорость массоотдачи лимитируется молекулярным переносом и коэффициент массоотдачи зависит от коэффициента молекулярной диффузии D и толщины пограничного диффузионного подслоя δ , которая в свою очередь определяется гидродинамическими условиями и свойствами фаз.

По мере приближения к поверхности раздела фаз коэффициент турбулентной диффузии уменьшается (до нуля у самой поверхности) и в некоторой зоне, называемой пограничным диффузионным подслоем, становится меньше коэффициента молекулярной диффузии. Таким образом, скорость массоотдачи лимитируется молекулярным переносом и коэффициент массоотдачи

зависит от коэффициента

молекулярной диффузии D и толщины пограничного диффузионного подслоя δ , которая в свою очередь определяется гидродинамическими условиями и свойствами фаз.

Высота единицы переноса ВЕП, как и высота теоретической ступени разделения ВЭТС, зависит от условий процесса разделения (давления и температуры), гидродинамического режима, свойств разделяемых фаз, типа и размера насадки. Количественной характеристикой гидродинамического режима в безразмерной форме служит относительная нагрузка в долях от максимальной L/L^* , числа Рейнольдса паровой и жидкой фаз.

Зависимость ВЕП от нагрузки L (скорости потоков) носит сложный характер. В практически наиболее важном интервале нагрузок (0,6-0,9 от максимальной) обычно наблюдается возрастание ВЕП с увеличением нагрузки пропорционально $L_{y\delta}^{0,2}$ - $L_{y\delta}^{0,15}$ [1].

В связи с тем, что площадь поперечного сечения колонны S обратно пропорциональна удельной нагрузке $L_{y\delta}$, а ВЕП увеличивается пропорционально дробной степени $L_{y\delta}$, целесообразно при проектировании и эксплуатации насадочных колонн принимать нагрузку, близкую к предельной $L^*_{y\delta}$, практически рекомендуется принимать (0,8-0,85) $L^*_{y\delta}$ [1].

ВЕП обратно пропорциональна удельной поверхности насадки a и, следовательно, при прочих равных условиях будет ниже при использовании насадки с большей a и меньшим эквивалентным диаметром $d_{\text{э}}$, что для насыпных насадок соответствует уменьшению размеров их элементов, а для регулярных - уменьшению размеров каналов.

Однако с уменьшением эквивалентного диаметра насадки снижается ее пропускная способность $L^*_{y\delta}$ и возрастает потеря давления. В связи с этим размеры насадки должны выбираться путем оптимизации по минимальному объему или массы насадки. При сопоставлении разных видов насадок наиболее убедителен выбор на основе минимизации массы и стоимости насадки. Очевидно,

что при прочих близких характеристиках предпочтительны насадки с меньшей массой единицы объема [1].

Влияние температуры и давления на высоту единицы переноса более сложно и зависит от соотношения диффузионного сопротивления фаз.

При ректификации давление и температура связаны зависимостью температуры кипения от давления. Если массообмен контролируется сопротивлением со стороны жидкой фазы, то повышение температуры приводит к увеличению скорости массообмена и, следовательно, снижению ВЕП вследствие возрастания коэффициента диффузии и снижения вязкости жидкой фазы. В случаях, когда решающее значение имеет сопротивление массообмену со стороны газовой (паровой) фазы, влияние температуры и давления противоположно - коэффициент диффузии с ростом давления уменьшается, а вязкость с повышением температуры растет.

Изучение ректификации в колоннах с мелкой нерегулярной насадкой из различных материалов при разделении различных смесей (вода, органические вещества, сжиженные газы, летучие галогениды металлов) показало, что во всех случаях наблюдается возрастание ВЕП при снижении давления (температуры), что соответствует решающему вкладу диффузионного сопротивления жидкой фазы. И действительно, специальными опытами найдено, что при ректификации в колоннах с мелкой насадкой доля сопротивления жидкой фазы составляет 80-90%, а под вакуумом - до 95-97% общего сопротивления массообмену [1].

Характер зависимости ВЕП (и ВЭТС) от температуры и давления [33] следует учитывать при выборе оптимальных рабочих условий ректификации. Если влияние температуры (и давления) на скорость массообмена и коэффициент разделения α антибатно, как в случаях ректификации на нерегулярных насадках, то должна существовать оптимальная температура. При температуре выше этой оптимальной разделение ухудшается вследствие снижения α , тогда как при температуре ниже оптимальной возрастает ВЕП. В общем случае положение оптимума определяется температурной зависимостью α , с одной стороны, и

влиянием температуры на ВЕП - с другой. Так как при ректификации изменение температуры процесса реализуется путем изменения давления, то можно говорить об оптимальном давлении ректификации.

При определении оптимальных условий процесса разделения следует учитывать влияние давления и температуры не только на коэффициент разделения и кинетику массообмена, но и на гидродинамические параметры [33], в частности на пропускную способность колонны, а также на процесс обращения потоков.

Если при проектировании в качестве критерия оптимизации принять минимальный объем разделительных колонн, то, например, при разделении изотопов кислорода и водорода ректификацией воды в насадочных колоннах с нерегулярной насадкой рекомендовано оптимальное давление 24-26 кПа [1].

1.8. Основные режимы работы разделительных колонн

Работа насадочных колонн основывается на сочетании нескольких режимов взаимодействия потоков [1,68,69]:

- пленочного режима, когда поднимающиеся пары взаимодействуют со стекающими тонкими пленками, поверхность которых связана с удельной поверхностью насадки;
- струйно-капельного режима, в результате которого стекающая жидкость за счет высокой скорости пара дробится на мельчайшие капли, поверхность которых можно оценить на основе ряда экспериментальных работ;
- эмульгационного режима, при котором реализуется режим развитой свободной турбулентности.

Для насадок преобладает пленочный режим течения жидкости (режим орошения). При нагрузках, близких к предельным, заметную роль начинает играть струйно-капельный режим.

При пленочном режиме жидкость стекает по поверхности сетки, причем размер ячеек сетки должен подбираться таким образом, чтобы за счет сил

поверхностного натяжения вся поверхность насадки покрывалась равномерной тонкой пленкой. Паровой поток поднимается по наклонным, взаимопересекающимся каналам, имеющим пространственную конфигурацию, и равномерно распределяется по всему сечению колонны. Суммарная поверхность пленок пропорциональна удельной поверхности насадки.

По этой причине большой эффект дает применение конструкционных материалов, обладающих хорошей смачивающей способностью. Оснащение элементов регулярной насадки устройствами, турбулизирующими потоки контактирующих фаз, также позволяет повысить эффективность массообмена. В колоннах с регулярной насадкой, хотя и в меньшей степени (по сравнению с аппаратами с насыпной насадкой), но все же имеет место поперечная неравномерность распределения жидкости. Устранение неравномерности распределения может быть достигнуто в результате применения промежуточных распределительных пакетов, применения в одной колонне пакетов различной конфигурации, а также внедрения насадок, способных по своей конструкции если не устранить, то значительно ограничить размеры поперечной неравномерности

Эффективность "идеальных" насадочных колонн при соблюдении определенных условий практически не должна зависеть от их диаметра. Важно обеспечить равномерное распределение стекающей жидкости на единицу площади зеркала насадки и равномерность распределения поднимающегося пара. Кроме того, необходимо правильно выдерживать соотношение между длиной царги и ее диаметром. Тем не менее, эта, казалось бы, простая задача полностью до сих пор не решена. Для высокоэффективных насадок (как регулярных, так и нерегулярных) необходимо обеспечивать высококачественное начальное распределение жидкости. В противном случае их эффективность резко снижается.

1.9. Основные этапы подготовки насадочной колонны к работе в режиме орошения

Насадочная колонна состоит из трех главных компонентов: корпуса, опорной решетки и распределителя орошения.

Опорная решетка распределяет поток пара и на ней располагается насадочный слой.

Распределитель орошения позволяет равномерно распределить поток по всей колонне. Из-за неравномерного распределения орошения насадка может плохо смачиваться и произойдет потеря контакта фаз, а затем неправильное распределение потока пара, который обычно движется через те части насадки, которые орошаются хуже.

Для получения большого значения объемного коэффициента массопередачи необходимо обеспечить большую площадь поверхности реального контакта фаз. Большая площадь сухой насадки не гарантирует большую площадь контакта фаз, так как поверхность насадки зачастую является гидрофобной. Она смачивается не полностью вследствие того, что насадка сделана из металлов, которые сами по себе гидрофобны, или из-за наличия на ней следов масла, которое используется при изготовлении насадки.

Поэтому перед загрузкой насадки в колонну необходимо:

- 1) удалить следы органических веществ, для медной насадки - удалить оксиды с поверхности,
- 2) гидрофилизировать поверхность.

Наиболее распространенный метод обработки стальной насадки – травление в растворах «царской водки» различной концентрации.

При химическом оксидировании изделия обрабатывают растворами или расплавами окислителей (нитратов, хроматов и др.). Химическое оксидирование используют для пассивации металлических поверхностей с целью защиты их от коррозии. Однако по качеству оксидные плёнки, полученные химическим оксидированием, уступают плёнкам, нанесённым методом термического оксидирования.

Термическое оксидирование стали обычно осуществляют при нагревании изделий в атмосфере, содержащей кислород или водяной пар. Например, термическое оксидирование железа и низколегированных сталей, называемое

воронением, проводят в печах, нагретых до 300-350 °С, или при непосредственном нагревании изделий на воздухе, добиваясь необходимого цвета обрабатываемой поверхности. Легированные стали термически оксидируют при более высокой температуре 400-800 °С в течение 50-60 мин.

Для обработки поверхности меди используют окисление, покрытие сульфидами и селенидами. Медные насадки окисляют в составах, содержащих NaOH и $K_2S_2O_8$.

Оценить эффективность обработки поверхности можно по углу смачивания. Для этого необходимо обработать листовую материал и измерить краевой угол у капли воды. Шероховатость поверхности можно оценить, исследуя образцы под микроскопом.

Приведенные примеры показывают, что подготовка поверхности насадки является высокотехнологичным процессом, требует больших затрат на научную проработку, трудовых и эксплуатационных затрат.

Разные производители насадок используют разные способы подготовки насадки, и они часто являются важной коммерческой тайной.

Другой важной стадией является загрузка насадки в колонну. Способы загрузки у различных производителей тоже разные. Задачей данной стадии является обеспечение одинаковой плотности насадочного слоя в любой точке колонны.

Еще одной важнейшей стадией является смачивание насадки и дальнейшее обеспечение постоянной пленки жидкости на насадке. Существует много различных способов смачивания: проведение захлебывания колонны и последующего слива жидкости, полное заполнение колонны жидкостью и дальнейшее ее опорожнение, конденсация паров разделяемой смеси на охлажденной насадке и др.

При этом после проведения этой процедуры вся насадка должна быть полностью смочена, а слой жидкости на насадке в различных частях колонны должен быть постоянным и по возможности одинаковым.

Равномерное распределение жидкости возможно только при тщательной подготовке насадки, обеспечивающей высокую удельную поверхность сухой насадки, организацию процесса смачиваемости, при которой вся поверхность будет покрыта тонкой пленкой жидкости, а также при организации потока жидкости при которой жидкость не будет собираться в толстые струи.

Разработка этих операций и выполнение их в строгой последовательности должны обеспечить гарантированную высокую эффективность массообмена, характеризующуюся малой величиной ВЭТС) в режиме орошения (пленочном режиме).

Кроме этого, неравномерность распределения жидкости в разных частях колонны дает, как правило, возрастание задержки жидкости в колонне. Это, в свою очередь, приводит к увеличению времени накопления. Для процессов со столь малым коэффициентом разделения период накопления может занимать месяцы и годы.

В случае, если нарушение равномерности приводит к снижению задержки, то это свидетельствует о наличии струйного течения в некоторых частях насадки. Как правило, это приводит к резкому снижению эффективности разделения и увеличению ВЭТС.

Экономическая целесообразность проведения этих действий определяется разработанной технологией проведения операций пуска разделительной колонны в эксплуатацию, длительностью рабочего периода колонны, необходимостью проведения повторных операций при пуске колонны после проведения плановых профилактических или ремонтных работ.

В случае возможности частых случаев, связанных с необходимостью химической обработки насадки, перезагрузки насадки и т.п., следует выбрать более простые и надежные контактные устройства (например, тарелки) в ущерб высокой эффективности разделения.

1.10. Физические основы работы насадочных колонн в режиме затопления

В ходе исследований зависимости тепло- и массообмена в колоннах с насадкой от гидродинамических условий работы [70,71], В.В. Кафаров и Л.И. Бляхман установили, что режиму "захлебывания", т.е. переходу к обращенному течению жидкости, предшествует ранее неизвестный гидродинамический режим, названный авторами режимом эмульгирования. При этом режиме работы насадочных колонн происходит инверсия фаз: жидкая фаза уже не растекается по поверхности насадки, а равномерно заполняет ее свободный объем, становясь сплошной фазой, а газ разбивается на многочисленные струи и вихри, равномерно пронизывающие и "эмульгирующие" жидкость, заполняющую свободный объем насадки.

Тщательное изучение зависимости эффективности тепло- и массообмена от гидродинамических условий работы колонны как при режиме обычного орошения, так и в режиме эмульгирования (затопления), привело авторов к открытию неизвестного ранее явления: эффективность тепло- и массообмена в режиме эмульгирования скачкообразно возрастает.

Резкое увеличение тепло- и массообмена в режиме затопления авторы объясняют тем, что при возникновении газожидкостной эмульсии поверхность контакта фаз резко увеличивается и непрерывно обновляется. Развитие турбулентности в каждой фазе приводит к тому, что поверхность контакта фаз вовлекается в турбулентные пульсации.

Газовые вихри, непрерывно возникая и перемещаясь, проникают в завихренную жидкость, в которой также непрерывно возникают и перемещаются жидкостные вихри.

Увеличение скорости газа в режиме орошения лишь частично устраняет поперечную неравномерность. При переходе же к режиму затопления в результате инверсии фаз жидкость заполняет свободный объем насадки и

движущийся противоточно жидкости газ препятствует неравномерному распределению жидкости по сечению насадки.

Поэтому одним из существенных преимуществ режима затопления является то, что при его использовании разделяющая способность мало меняется при увеличении диаметра [72].

Режим затопления в насадочной колонне обычного типа может существовать лишь в очень узких пределах скоростей потоков. Верхним пределом является захлебывание колонны, а нижним – исчезновение газожидкостной эмульсии и переход к режиму обычного орошения.

Наиболее известным и широко используемым в технологических расчетах является уравнение Бейна-Хоугена для определения предельной скорости газа w^* (м/с) в пересчете на полное сечение колонны:

$$Lg \left[\frac{(w_0^*)^2 a \rho_y}{g V_{св}^3 \rho_x} \mu_x^{0,16} \right] = A - 1,75 \left(\frac{\rho_y}{\rho_x} \right)^{1/8} \left(\frac{L}{G} \right)^{1/4} \quad (26)$$

Коэффициент А учитывает виды насадок и режимы работы насадочных колонн.

Для парожидкостных систем $A = -0,125$ [1].

Для колонн с затопленным слоем насадки $A = 0,079$ [68, 69].

Недостатком режима затопления является то, что разделяющая способность колонны при переходе от режима орошения к режиму затопления возрастает скачкообразно, и обычная насадочная колонна в режиме затопления может работать только практически при одной постоянной скорости движения потоков, что в условиях работы промышленных аппаратов требует строгой стабилизации нагрузки.

Наиболее распространенным методом создания режима затопления является использование гидрозатвора. Такая конструкция позволяет искусственно затоплять насадочную колонну, т.е. насыщать насадочный слой газожидкостной эмульсией при любых нагрузках по газу и жидкости от самых малых вплоть до предельных. Причем, независимо от способа создания слоя газожидкостной

эмульсии в колонне - за счет трения или в результате искусственного затопления - эффективность массообмена на единицу высоты насадки совпадает.

1.11. Сравнение эффективности массопередачи в насадочных колоннах в режимах затопления и орошения

Л.И. Бляхман [73] впервые сопоставил разделяющую способность колонн с затопленной насадкой и колонн обычной конструкции при ректификации системы четыреххлористый углерод - бензол в колонне диаметром 32,5 мм. В качестве насадки использовались фарфоровые кольца размером 8x8x2 мм. Высота слоя насадки составляла 0,62 м. Из сопоставления видно, что колонна обычной конструкции более эффективна лишь при малых скоростях пара. Уже при скоростях пара, больших 0,175 м/с, колонна, работающая в режиме затопления, дает почти в два раза большую эффективность разделения.

Улучшение эффективности разделения с увеличением скорости испарения автор объясняет увеличением поверхности контакта фаз, увеличением движущей силы процесса и уменьшением выравнивания концентраций в жидкости по высоте колонны. Отсюда сделан важный вывод, что в колоннах с затопленной насадкой наиболее выгодно работать при высоких нагрузках, близких к предельным.

Эти положения были подтверждены автором на заводской насадочной ректификационной колонне внутренним диаметром 0,4 м и высотой слоя насадки 1,8 м. В качестве насадки применялись фарфоровые кольца размером 25x25x3 мм. Эффективность работы колонны определялась числом теоретических тарелок при ректификации систем: бензол - дихлорэтан, четыреххлористый углерод - бензол, метиловый спирт - вода.

Опыты показали, что зависимости, установленные на лабораторной модели насадочной ректификационной колонны, полностью справедливы и для промышленных колонн больших размеров [71].

Результаты исследования работы заводской колонны показали также, что насадочные колонны наиболее эффективно работают в режиме затопления, при

котором разделяющая способность колонны достигает максимума, а производительность ее является предельной.

При испытании многотрубной колонны было установлено, что эмульгационный режим возникает и распространяется одновременно во всех трубах, при этом уровень эмульсии в них регулируется автоматически.

Значительное преимущество эмульгационного режима состоит в том, что многотрубная колонна, работающая в этом режиме, не нуждается в специальных устройствах для равномерного орошения труб, что представляет наибольшую техническую трудность при эксплуатации трубчатых колонн. Большим преимуществом эмульгационных колонн является то, что поверхность контакта развивается во всем свободном объеме насадки и в несколько раз превосходит ее геометрическую поверхность. Это обстоятельство обеспечивает значительно большую эффективность эмульгационных колонн по сравнению с обычными насадочными. Кроме того, сопротивление эмульгационных колонн на одну ступень изменения концентрации меньше, чем сопротивление обычных колонн [72].

Из полученных автором данных следует, что для фарфоровых и стальных колец Рашига при скоростях, близких к предельным, затопленные насадки всегда эффективнее незатопленных, причем это различие тем больше, чем мельче насадка. Сделан вывод, что с увеличением диаметра насадочной колонны следует ожидать еще большего различия в эффективности затопленной и незатопленной насадки, так как увеличение диаметра аппарата в режиме орошения увеличивает поперечную неравномерность распределения концентраций.

Результаты экспериментов проведенных на кафедре изотопов МХТИ А.М. Бершицким, под руководством Л. Дмитриевского и Я.Д. Зельвенского [74] с кварцевыми колоннами диаметром 30 и 45 мм, загруженными насадкой из кварца и фторопласта различной геометрической формы и размеров, показали, что во всех случаях в режиме затопления число единиц переноса в 3-4 раза выше, чем в режиме обычного орошения.

В работе А.М Бершицкого, А.С Полевого и Я.Д. Зельвенского [75] приведена зависимость ВЕП от относительной нагрузки при ректификации разбавленного раствора 1,2-дихлорэтана в тетрахлориде германия для насадочной колонны, работавшей в режимах затопления и орошения.

Из данных работы следует, что эффективность испытанной колонны в режиме затопления в 1,5-2 раза выше, чем в обычном режиме. Таким образом показано, что эффективность работы колонны в режиме затопления мало зависит от материала насадки и степени подготовки ее поверхности.

Из вышеизложенного следует, что режим затопления является наиболее эффективным режимом работы насадочных колонн.

Распределение фазовых сопротивлений зависит также от типа контактных устройств. При переходе к спиральным насадкам значительно турбулизируется паровая фаза, что ведет к интенсификации массоотдачи в этой фазе, а условия течения жидкости не изменяются.

Марина [79] исследовала ГСП на двухфазной системе пар-жидкость в насадочной колонне диаметром 0,134 мм и высотой слоя насадки из колец Рашига размером 6х6х1,5 мм - I м. Опыты проводились на системах водяной пар - вода и этиловый спирт - вода в широком интервале нагрузок по обеим фазам. Отношение потоков пара и жидкости в колонне изменялось от 0,5 до 1,0. Для определения гидродинамических параметров диффузионной модели был использован импульсный метод. Индикатором служил раствор хлористого калия, который вводился в поток флегмы.

Было установлено, что увеличение нагрузки по пару приводит к уменьшению коэффициента продольного перемешивания.

Причем при $W/W_{инт} < 0,45$ величина коэффициента продольного перемешивания возрастает с увеличением расхода жидкости.

В режимах при $W/W_{инт} > 0,45$ с увеличением расхода жидкости коэффициент продольного перемешивания снижается. Этот факт автор объясняет увеличением турбулизации жидкости, которая приводит к выравниванию профиля скоростей.

И. И. Садовой [78] на примере ректификации многих разбавленных растворов в режиме орошения и затопления показал, что для водных растворов кислот при атмосферном давлении во всем интервале нагрузок величина ВЕП в режиме затопления ($h_{oy\ зат}$) всегда ниже, чем в режиме орошения ($h_{oy\ op}$).

Для всех исследованных систем при нагрузках, близких к предельным, как при атмосферном давлении, так и под вакуумом, величина ВЕП в режиме затопления в 1,4-2,8 раза ниже, чем в режиме орошения. В качестве насадки использовались фарфоровые кольца Рашига размером 6,5x6,5x1,8 мм.

Из приведенного литературного обзора можно сделать следующие выводы.

1. Накоплен большой объем экспериментальных данных по исследованию кинетики массопередачи в насадочных ректификационных колоннах, работающих как в режиме затопления, так и в режиме орошения.

2. Литературные данные показывают существенное преимущество проведения процессов массопередачи в режиме затопления по сравнению с режимом орошения,

3. Отсутствуют данные по использованию режима затопления для процессов разделения изотопов водорода и кислорода ректификацией воды.

Для решения поставленной задачи повышения эффективности получения концентратов изотопов водорода и кислорода методом ректификации воды требуется:

а) определить эффективность массопередачи при работе насадочных ректификационных колонны в режимах с пленочным движением жидкости и в затопленном слое насадки в системе H_2O -HDO и $H_2^{16}O$ - $H_2^{18}O$;

б) сравнить эффективность разделения при использовании различных видов насадок насыпных и структурированных в пленочном и затопленном режимах.

в) сравнить влияние размера насадки на эффективность массообмена в режимах орошения и затопления

д) провести сравнительную технико-экономическую оценку испытанных насадок при использовании их для получения концентратов изотопов водорода и кислорода в режимах орошения и затопления.

Глава 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1. Описание схемы экспериментальной установки

Для получения данных по гидродинамическим и массообменным характеристикам насыпных и структурированных насадок в пленочном и затопленном режимах в процессе разделения изотопов водорода и кислорода ректификацией воды была разработана и собрана установка, схема которой изображена на рисунке 17.

Установка включает ректификационную колонну внутренним диаметром 150 мм и высотой царги 1 м. Царга присоединяется к остальным частям колонны при помощи быстросъемных clamp соединений. В нижней части царги установлена сменная опорная решетка ОР, выполненная в виде рулона регулярной насадки из гофрированной сетки с наклонным гофром. Высота рулона 4 см, высоту гофров выбирали исходя из размеров элемента насадки. В верхней части царги установлен ограничительный элемент ОЭ, выполненный также в виде рулона, скрученного из полос гофрированной сетки с прямым гофром и плоских полос. Высота ОЭ 4 см.

Ректификационная колонна присоединена к кубу объемом 60 л, в нижней части которого смонтированы 5 ТЭНов общей мощностью 66 кВт. При помощи блока управления мощность нагрева можно плавно изменять от 0 до максимального значения. Над кубом расположено устройство ввода пара УВП, представляющее собой патрубок диаметром 100 мм, верхняя часть которого закрыта тканой нержавеющей сеткой с размером ячейки 0,25 мм. Жидкость, стекающая со слоя насадки потоком восходящего пара смещается в зазор между корпусом колонны и патрубком УВП и далее, в зависимости от режима работы колонны – пленочного или затопленного – стекает либо через кран В16, либо через В17-В19 соответственно, в уровнемер У5 и далее попадает в куб.

Куб оснащен четырьмя уровнемерами У3-У6. У3 показывает уровень жидкости в кубе в рабочем режиме. У4 оснащен поплавковым сигнализатором

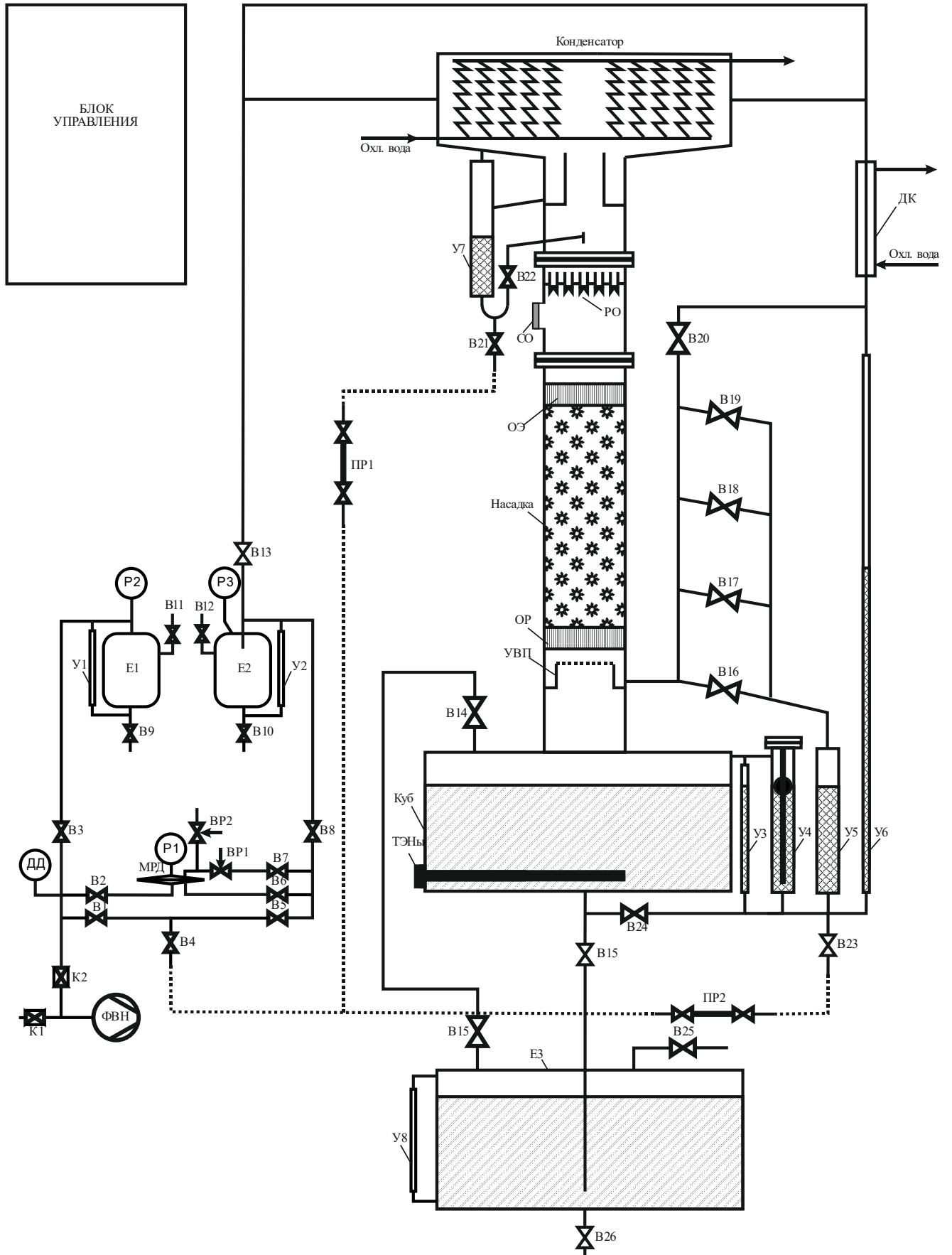


Рисунок 17 - Схема экспериментальной установки

уровня, служащим для отключения ТЭНов при снижении уровня жидкости в кубе ниже допустимого. У5 имеет калиброванный объем и служит для измерения потока жидкости в нижней части колонны. У6 предназначен для определения гидравлического сопротивления слоя насадки путем сравнения показаний У6 и У3.

Над царгой колонны расположен распределитель орошения РО каминного типа, представляющий собой равномерно расположенные по сечению колонны паропроводы диаметром 22 мм, имеющие по 6 треугольных прорезей для стока жидкости. В нижней части паропроводов установлены 6 капельниц из нержавеющей сетки. Таким образом, РО имеет около 3000 точек орошения на 1 квадратный метр сечения колонны. Для наблюдения за работой РО, а также для контроля захлебывания колонны, под РО расположено смотровое окно СО диаметром 50 мм.

Над распределителем орошения расположен конденсатор пара змеевикового типа. Конденсатор имеет 24 вертикально расположенных змеевика из нержавеющей трубки диаметром 10x1 мм, объединенных входным и выходным коллекторами. Площадь поверхности конденсатора 4,5 м² обеспечивает полную конденсацию пара при максимальной мощности нагрева и минимальном давлении в голове колонны 0,1 ата.

Конденсат пара попадает из конденсатора в кольцевой зазор в нижней части, откуда стекает в уровнемер У7 и через кран В22 подается в РО на орошение колонны. У7 имеет калиброванный объем. Закрывая В22 и измеряя время заполнения калиброванного объема можно рассчитать поток жидкости в верхней части колонны.

Для создания и поддержания рабочего давления в колонне установка снабжена вакуумной системой с механическим регулятором вакуума мембранного типа. Откачка установки осуществляется форвакуумным насосом ФВН по сигналу от электронного датчика давления Autronics psan -100 ... 0 кПа. ФВН поддерживает давление P2 в емкости Е1 объемом 70 л в диапазоне от 0,02 до 0,05 ата. Давление в емкости Е2 соответствует рабочему давлению P3

ректификации в голове колонны и задается установкой опорного давления P1 в верхней части МРД.

Отбор проб с верхнего и нижнего концов колонны осуществляется в пробоотборники ПР1 и ПР2, подсоединяемые к вакуумной системе.

Для заполнения установки водой во время стартового периода, а также для удаления лишней воды из слоя насадки служит емкость Е3 объемом 100 л. Уровень жидкости в Е3 контролируется уровнемером У8.

2.2. Методика включения установки в пленочном режиме

Исходное положение всех кранов – закрытое.

Для установки рабочего давления включить ФВН и открыть В3.

Когда P2 достигнет 0,02 ата и ФВН выключится, открыть В2, В6, В7, ВР1 и В8. Начнется откачка Е2 через МРД. Когда P3 достигнет требуемого рабочего давления, закрыть В7 и ВР1. При необходимости можно откорректировать опорное давление при помощи В7, ВР1 и ВР2.

Для откачки установки до рабочего давления открыть В13. Для ускорения откачки допустимо пользоваться байпасной линией – открыть В1 и В5.

Заполнить куб разделяемой смесью изотопов с заданным содержанием изотопов водорода и кислорода – водой определенного изотопного состава. Для этого предварительно с использованием кранов В25 и В26 залить воду, очищенную обратным осмосом в Е3 в количестве, достаточном для последующего заполнения куба колонны и царги колонны, т.е. около 80-85 л. Открыть В15 при закрытом В26 и открытом В25. За счет пониженного давления в установке вода будет втягиваться в куб. Дождаться заполнения куба до рабочего уровня, превышающего уставку поплавкового датчика уровня в У4 не менее, чем на 5 см и закрыть В15.

Включить охлаждающую воду. Открыть В22, В16 и В24.

Включить нагрев ТЭНов. Вода в кубе начнет греться до достижения температуры кипения при заданном давлении. Водяные пары начнут подниматься

по колонне и вытеснять остаточный воздух. Когда колонна прогреется и пары достигнут конденсатора, возникнет обратный поток флегмы и вода появится в У7. Избыточный воздух будет автоматически удаляться вакуумной системой.

При стабилизации потока орошения и гидравлического сопротивления слоя насадки можно считать, что колонна вышла в пленочный режим работы при заданном давлении и мощности нагрева.

Контролируемые параметры – мощность нагрева, гидравлическое сопротивление, определяемое разностью уровней У6 и У3, поток L_v в голове колонны, измеряемый объемным методом по времени заполнения калиброванного объема У7, поток в нижней части колонны, измеряемый объемным методом по времени заполнения калиброванного объема У5, концентрации тяжелых изотопов водорода кислорода в голове и кубе колонны, определяемые периодически путем отбора проб в ПР1 и ПР2 и анализа их на соответствующем изотопном анализаторе.

2.3. Методика включения установки в затопленном режиме

Исходное положение всех кранов – закрытое.

Для установки рабочего давления включить ФВН и открыть В3.

Когда Р2 достигнет 0,02 ата и ФВН выключится, открыть В2, В6, В7, ВР1 и В8. Начнется откачка Е2 через МРД. Когда Р3 достигнет требуемого рабочего давления, закрыть В7 и ВР1. При необходимости можно откорректировать опорное давление при помощи В7, ВР1 и ВР2.

Для откачки установки до рабочего давления открыть В13. Для ускорения откачки допустимо пользоваться байпасной линией – открыть В1, В5 и В24.

Заполнить куб разделяемой смесью изотопов с заданным содержанием изотопов водорода и кислорода – водой определенного изотопного состава. Для этого предварительно с использованием кранов В25 и В26 залить воду, очищенную обратным осмосом в Е3 в количестве, достаточном для последующего заполнения куба колонны и царги колонны, т.е. около 80-85 л.

Открыть В15 при закрытом В26 и открытом В25. За счет пониженного давления в установке вода будет втягиваться в куб. Дождаться заполнения куба до рабочего уровня, превышающего уставку поплавкового датчика уровня в У4 не менее, чем на 5 см и закрыть В15.

Включить охлаждающую воду. Открыть В22, В19, В20 и В24.

Включить нагрев ТЭНов. Вода в кубе начнет греться до достижения температуры кипения при заданном давлении. Водяные пары начнут подниматься по колонне и вытеснять остаточный воздух. Когда колонна прогреется и пары достигнут конденсатора, возникнет обратный поток флегмы и вода появится в У7. Избыточный воздух будет автоматически удаляться вакуумной системой.

При достижении флегмовым потоком УВП, начнется заполнение колонны жидкостью, так как сетка, установленная в УВП не позволяет сливаться жидкости в куб, а В16 закрыт. Создастся так называемый режим искусственного затопления. Когда жидкость заполнит колонну и достигнет перелива через В19, возникнет обратный поток в куб. Уровень жидкости в колонне можно контролировать в смотровом окне. При помощи В19-В17 можно установить перелив на таком уровне, чтобы весь слой насадки оказался затопленным.

При стабилизации потока орошения и гидравлического сопротивления слоя насадки можно считать, что колонна вышла в режим работы с затопленным слоем насадки при заданном давлении и мощности нагрева.

Контролируемые параметры – мощность нагрева, гидравлическое сопротивление, определяемое разностью уровней У6 и У3, поток L_v в голове колонны, измеряемый объемным методом по времени заполнения калиброванного объема У7, поток в нижней части колонны, измеряемый объемным методом по времени заполнения калиброванного объема У5, концентрации тяжелых изотопов водорода кислорода в голове и кубе колонны, определяемые периодически путем отбора проб в ПР1 и ПР2 и анализа их на соответствующем изотопном анализаторе.

2.4. Методика определения гидравлического сопротивления и пропускной способности насадки в пленочном режиме

Эксперименты по определению гидродинамических характеристик насадок проводили после запуска колонны по методикам, описанной выше. Зависимость гидравлического сопротивления от нагрузки определяли путем плавного повышения мощности ТЭНов с определенным шагом, измеряя перепад давления по колонне по разнице уровней в уровнемерах У6 и У3 и поток в верхней и нижней частях колонне при каждом значении мощности.

Измерения гидравлического сопротивления начинали с малого значения мощности ТЭНов и при минимальном рабочем давлении, составляющем 0,1 ата после стабилизации перепада уровней. После фиксации показаний переходили к измерениям при другой нагрузке. После изменения мощности нагрева требуется около 5 минут, пока гидравлическое сопротивление не перестанет изменяться и колонна не выйдет на новый режим работы.

Предельную пропускную способность насадки определяют при значении нагрузки, незначительное увеличение которой приводит к захлебыванию колонны, которое характеризуется появлением жидкости над слоем насадки, которое фиксировали визуально в смотровом окне СО.

Следует отметить, что при корректном выполнении нижней опорной решетки захлебывание колонны должно происходить в ее верхнем сечении, так как в этом сечении минимальное давление и, следовательно, минимальная пропускная способность насадки. Если же в течение нескольких минут не происходит стабилизации гидравлического сопротивления, а наблюдается медленный постоянный его рост, это свидетельствует о захлебывании колонны в нижнем сечении. Рост перепада давлений в этом случае объясняется повышением сопротивления столба жидкости, заполняющей колонну при барботаже через нее пара. В этом случае необходима замена нижней опорной решетки для приведения ее в соответствие пропускной способности исследуемого образца насадки.

2.5. Методика изотопного анализа проб

Анализ проб, полученных при проведении экспериментов по определению массообменных характеристик насадки проводили с помощью жидкостного изотопного анализатора воды «Т-LWIA-45-EP». Внешний вид прибора представлен на рисунке 18.

Работа прибора «Т-LWIA-45-EP» основана на технологии внеосевой интегральной внутрирезонаторной лазерной спектроскопии (Off-Axis ICOS). Особенностью данной технологии является наличие оптического резонатора, который представляет собой абсорбционную ячейку. За счет эффективного захвата фотонов лазерного излучения внутри ячейки происходит их многократное отражение от зеркал с высокоотражающим покрытием, прежде чем они покинут ячейку. Оптическая длина пути при этом может достигать тысячи метров, что повышает точность измерения.



Рисунок 18 - Внешний вид изотопного анализатора воды

Изотопный анализатор воды «Т-LWIA-45-EP» обеспечивает точность измеряемых соотношений изотопов водорода D/H в пределах $\pm 0,5\%$, а изотопов

кислорода, $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ и $^{18}\text{O}/^{17}\text{O}$, в пределах $\pm 0,1\text{‰}$ в режиме высокой производительности. В режиме высокой точности прибор обеспечивает точность в пределах $\pm 0,2\text{‰}$ и $\pm 0,03\text{‰}$ соответственно.

Перед проведением изотопного анализа, прибор необходимо прогреть в течение 4 часов, чтобы окончательная температура ячейки соответствовала приблизительно 45°C .

При проведении анализа, в зависимости от измеряемого диапазона концентраций, подбираются три из пяти стандартных проб с известными значениями концентраций изотопов D, ^{17}O и ^{18}O . Перед каждым измерением четырех образцов производится измерение одного из трех выбранных стандартов. Вкалывание каждого стандарта и образца производят 6 раз, из которых первые 2 укола делают для подготовки и промывки, а остальные 4 укола делают для измерения. Количество вкалываемой пробы для одного измерения составляет 1 мкл.

Полученные результаты измерений обрабатываются программным обеспечением прибора и отображаются на его экране в виде относительных промилле ‰ концентрации тяжелых изотопов - дейтерия, кислорода-18 и кислорода-17 в пробе к мировому стандарту изотопного состава воды VSMOW, составляющему $155,76 \pm 0.1\text{ ppm}$ для дейтерия, $2005,20 \pm 0.43\text{ ppm}$ для кислорода-18 и $379,9 \pm 1.6\text{ ppm}$ для кислорода-17.

Для пересчета относительных промилле ‰ в ppm следует пользоваться следующими выражениями:

$$[\text{D}]\text{ppm} = \text{VSMOW} [\text{D}]\text{ ppm} + \text{VSMOW} [\text{D}]\text{ ppm} * [\text{D}]\text{‰} / 1000 \quad (27)$$

Так если измеренная концентрация дейтерия в образце составляет $[\text{D}]\text{‰} = -800$, то это соответствует концентрации дейтерия в ppm:

$$[\text{D}]\text{ppm} = 155,76 + 155,76 * (-800) / 1000 = 31.15$$

Соответственно,

$$[^{18}\text{O}]\text{ppm} = \text{VSMOW} [^{18}\text{O}]\text{ ppm} + \text{VSMOW} [^{18}\text{O}]\text{ ppm} * [^{18}\text{O}]\text{‰} / 1000 \quad (28)$$

$$[^{17}\text{O}]\text{ppm} = \text{VSMOW} [^{17}\text{O}]\text{ ppm} + \text{VSMOW} [^{17}\text{O}]\text{ ppm} * [^{17}\text{O}]\text{‰} / 1000 \quad (29)$$

2.6. Методика определения ВЭТС

Определение массообменных характеристик насадки проводили в стационарном безотборном режиме колонны при известной нагрузке и рабочем давлении. Выход колонны в стационарный режим определяли по результатам измерений концентраций целевых изотопов в пробах, отбираемых периодически на концах колонны с помощью пробоотборников ПР1 и ПР2 с определенным интервалом времени.

После достижения стационарного состояния колонны, т.е. когда концентрации в верхней и нижней частях колонны перестали изменяться, по результатам изотопного анализа с использованием уравнения (30) находят стационарную степень разделения колонны K :

$$K = \frac{x_b}{x_p}, \quad (30)$$

где x_b - концентрация целевого изотопа в кубе колонны;

x_p - концентрация целевого изотопа в конденсаторе колонны.

Затем с помощью уравнения Фенске (31) находят число теоретических ступеней разделения n (ЧТСР):

$$n = \frac{\ln K}{\ln \alpha} \quad (31)$$

Значение коэффициента разделения α по изотопам водорода, ^{18}O и ^{17}O берут как среднее значение α при температуре в голове и в кубе колонны. Зависимость α для ректификации воды от температуры для водорода, ^{18}O и ^{17}O приведена в приложении 1.

Зная высоту насадочного слоя H , величину h_g (ВЭТС) определяют по уравнению:

$$h_g = \frac{H}{n} \quad (32)$$

Глава 3. РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Как известно, в насадочных колоннах с увеличением диаметра колонны эффективность разделения заметно падает из-за роста ВЭТС. Поэтому в мировой практике для разделения изотопов водорода и кислорода используются колонны диаметром до 150 мм. С ростом диаметра колонны производительность ее также растет. Таким образом, производительность единичной колонны разделения изотопов водорода и кислорода ограничивается производительностью насадочной колонны диаметром 150 мм. Так как считается, что ВЭТС в колонне 150 мм больше, чем в колонне диаметром, скажем, 50 мм, то для достижения той же степени разделения приходится увеличивать высоту колонны диаметром 150 мм по сравнению с высотой колонны диаметром 50 мм. Это, в свою очередь, приводит к росту гидравлического сопротивления колонны, увеличению средней температуры и падению среднего коэффициента разделения и, таким образом, требует дополнительного увеличения высоты колонны, сверх увеличения, обусловленного ростом ВЭТС. Влияние этих противоположных факторов делает задачу выбора типа и размера контактного устройства для решения конкретной задачи разделения изотопов водорода и кислорода сложной многопараметрической задачей. Для ее адекватного решения требуется база данных по зависимости гидравлического сопротивления и ВЭТС для различных типов и размеров насадки от давления и относительной нагрузки. Кроме того, в ряде случаев весьма важно знать зависимость от этих факторов динамической задержки жидкости на насадке, которая также существенно зависит от удельной нагрузки.

В настоящей работе, в отличие от предшествующих работ [], все эти необходимые данные получены в колонне одного, максимального для насыпных насадок диаметра - 150 мм, и одинаковой высотой насадочного слоя, равной 1 метру, с одинаковой методикой загрузки насадки и способом запуска, обеспечивающими максимальную эффективность разделения. Данные получены для различных, в том числе новых видов контактных устройств, отличающихся по

форме, размеру, материалу: СПН с размером от 1,5x1,5 до 6x6 мм из нержавеющей стали, меди и алюминия, СЭН (новый вид – спирально-эллиптическая насадка) с размером 3x1 и 4x1,5 из нержавеющей стали, кольца Диксона и модифицированные кольца Диксона из нержавеющей сетки. При этом поверхность всех образцов насадок обработана способом, позволяющим добиться наилучшего смачивания и, соответственно, максимальной эффективности разделения.

В колоннах с диаметром более 150 мм обычно применяют структурированные регулярные насадки, масштабный фактор для которых близок к единице, но абсолютное значение ВЭТС выше, чем для высокоэффективных насыпных насадок. В настоящей работе проведены также испытания нового вида структурированного контактного устройства - регулярной ленточно-винтовой насадки (РЛВН) []. Исследования проведены в тех же условиях, что и для насыпных насадок.

3.1. Сравнение способов обработки насадок из нержавеющей стали

Для достижения минимальной высоты теоретической ступени поверхность насадки должна обладать гидрофильными свойствами. Были исследованы различные способы гидрофилизации поверхности контактных устройств из нержавеющей стали. Ниже приведены методики обработки.

Способ 1. Травление концентрированным раствором «царской водки» (смесь 1 части концентрированной азотной и 3 частей концентрированной соляной кислот). Это классическая технология, которую обычно использовали для подготовки поверхности насадки.

Обработку проводили в 3 стадии.

1-я стадия. Обезжиривание поверхности.

Для обезжиривания поверхности использовали органические растворители - ацетон, четыреххлористый углерод. Достигается хорошая степень обезжиривания в достаточно короткое время, однако образуется большое количество

органических отходов и на поверхности насадки после обезжиривания остается пленка растворителя. Соответственно, требуется дополнительное оборудование и время для регенерации отходов растворителей и значительное количество для компенсации потерь растворителя при сушке насадки для удаления пленки растворителя. Кроме того, использование горючих растворителей (ацетон) пожароопасно, а негорючие (четырёххлористый углерод) чрезвычайно вредны для здоровья персонала. Поэтому в дальнейшем обезжиривание проводили кипячением насадки в смеси ПАВ с последующей тщательной промывкой водой. Этот метод требует значительных затрат времени и трудоемок. Однако, достигается достаточная степень обезжиривания, отсутствуют опасные отходы и риски для персонала.

2-я стадия. Травление поверхности.

Из-за весьма активной реакции «царской водки» с поверхностью нержавеющей стали, сопровождающейся разогревом раствора и выделением оксидов азота, обработку насадки приходится проводить малыми порциями - не более 50 мл - и тщательно вручную контролировать время проведения процесса (несколько секунд). После травления порции необходимо немедленно промыть ее водой для прекращения реакции. Такой способ травления, помимо большой трудоемкости и временных затрат, характеризуется огромным расходом кислот, сопоставимым с объемом протравленной насадки, значительными выбросами окислов азота и рисками для персонала.

3-я стадия. Промывка водой.

Промывку насадки осуществляли в проточной воде до достижения нейтрального pH .

Способ 2. Травление разбавленным (5 %) раствором «царской водки» (смесь 1 части концентрированной азотной и 3 частей концентрированной соляной кислот, разбавленная дистиллированной водой до 5 об. %).

Обработку также проводили в 3 стадии.

1-я стадия. Обезжиривание поверхности.

Проводили аналогично вышеописанной для способа 1.

2-я стадия. Травление.

Травление осуществляли, заливая весь объем насадки горячим (50 - 60 °С) 5 % раствором «царской водки». Минимальное время травления, которое составляло от 4 до 12 ч, контролировали по образованию непрозрачного черного раствора и прекращению выделения пузырьков газа. Убыль массы насадки обычно достигала 5-7 %. При увеличении времени обработки дальнейшего изменения массы насадки не происходило, так как кислота вырабатывается полностью. Достоинство метода - существенно меньшая трудоемкость, минимальный расход кислот. Недостатки - образование значительного количества разбавленного раствора солей.

3-я стадия. Промывка водой.

Проводили аналогично вышеописанной для способа 1.

Способ 3. Термическая обработка насадки при температуре 600 С.

Обработку проводили в одну стадию. Для этого равномерно распределенную слоем толщиной 20 мм насадку помещали в муфельную печь, разогретую до 600 С, выдерживали в течение 2 минут, вынимали и остужали на воздухе.

При данной температуре следы масла, остающиеся на поверхности насадки после ее изготовления, возгоняются и выгорают, поверхность подвергается сильному окислению и становится гидрофильной.

Достоинством способа 3 является высокая скорость обработки, отсутствие дополнительных стадий и реагентов.

Способ 4. Непрерывная термическая обработка насадки в проточном реакторе в воздушной атмосфере при температуре до 800 С.

Для увеличения производительности термообработки был создан проточный обогреваемый реактор высотой 2 метра и диаметром 50 мм, в верхней части которого был размещен конический бункер объемом 80 л, а в нижней - вращающийся щелевой дозатор. Зону реактора разбили на 3 одинаковые части, каждая из которых имела независимый нагрев с контролем температуры на

наружной стенке и в центре зоны. Температуру регулировали таким образом, что на стенке она не превышала 800 С, а в центре 700 С. Для эффективного выжигания масла между нижней и средней зонами был сделан ввод воздуха, и организована вентиляция топочных газов из бункера.

Использование такого устройства позволило довести скорость обработки насадки до 400 л за 8 часов. Однако, такой способ оказался эффективен для мелких СПН насадок - с размером до 3х3 мм. При большем размере элемента происходили частые сбои в работе щелевого дозатора и в движении насадки по реактору. При большем же диаметре реактора было сложно достичь равномерного прогрева слоя.

Способ 4. Непрерывная термическая обработка насадки в проточном реакторе в токе перегретого водяного пара при температуре до 800 С.

Для обработки насадки таким способом использовали тот же проточный реактор, но вместо воздуха в него подавался водяной пар из дополнительно установленного испарителя. Использование водяного пара позволяло обеспечить более глубокое окисление поверхности насадки и дополнительно развить ее реальную удельную поверхность.

Способ 5. Непрерывная термическая обработка насадки в проточном реакторе в воздушной атмосфере, либо в токе перегретого водяного пара при температуре до 800 °С с последующим травлением разбавленным раствором царской водки.

Было отмечено, что после обработки насадки методами 4 и 5 при хранении во влажной атмосфере на поверхности насадки образуется ржавчина, которая ухудшает ее потребительские качества. Для удаления ржавчины проводили травление насадки разбавленным раствором царской водки. После этого образования ржавчины не происходило.

На рисунках 19 а-в приведены фотографии поверхности насадки, обработанной способами 1, 2 и 3.

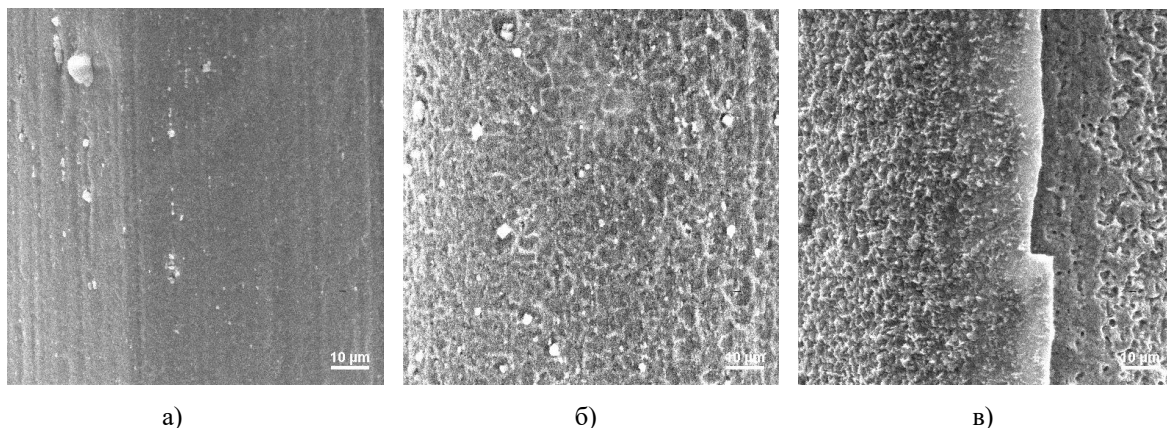


Рисунок 19 – Поверхность нержавеющей насадки, обработанной по
а) Способу 1; б) Способу 2; в) Способу 3

Видно, что при травлении концентрированным раствором царской водки поверхность насадки равномерно стравливается, при травлении разбавленным раствором вытравливается в первую очередь железо и образуется более шероховатая поверхность, а при обжиге насадки образуется развитая, хорошо смачиваемая водой оксидная пленка.

В таблице 8 приведены экспериментальные значения ВЭТС, полученные при разделении изотопов водорода методом ректификации воды природного изотопного состава с использованием нержавеющей насадки СПН 3х3х0,2 при давлении 0,2 атм и нагрузке, составляющей 0,8 от предельной. Также приведено значение ВЭТС, полученное на необработанной насадке с обезжиренной поверхностью.

Таблица 8 – Экспериментальные значения ВЭТС для различных способов обработки поверхности нержавеющей насадки СПН 3х3х0,2

Способ обработки	Степень разделения колонны, К	ВЭТС, см
Без обработки	1,8	7,8
Способ 1	5,0	2,8
Способ 2	5,6	2,6
Способ 3	6,5	2,4
Способ 4*	8,5	2,1
Способ 5	7,1	2,3

* - после обработки по сп. 4 насадка ржавеет во влажном воздухе

Из данных таблицы видно, что обработка поверхности любым из способов 1-5 дает существенное снижение ВЭТС. Наименьшее значение ВЭТС достигается при глубоком окислении поверхности насадки перегретым водяным паром. Однако, насадка, обработанная таким способом подвержена ржавчине. Поэтому в качестве оптимального варианта обработки поверхности нержавеющей насадки принимаем способ 5, заключающийся в термообработке по способу 3 с последующим травлением разбавленным раствором царской водки. Этот способ позволяет добиться высокой эффективности разделения при минимальных затратах на стадию подготовки поверхности насадки.

3.2. Сравнение способов обработки насадок из меди

Были исследованы различные способы гидрофилизации поверхности контактных устройств из меди. Первая стадия обработки для всех способов – обезжиривание, которое выполняли кипячением в ПАВ, либо термообработкой при 400 – 500 °С. Вторая стадия – декапирование (снятие окисной пленки с поверхности меди). Для этого насадку погружали в 10 % раствор серной кислоты на 5 минут, после чего промывали большим количеством дистиллированной воды до нейтрального *pH*. Ниже приведены способы дальнейшей обработки.

Способ 1. Холодное чернение раствором «Патина(S)» (производство РХТУ им. Д.И. Менделеева).

Раствор чернения приготавливали из расчета 50 мл концентрата на 1 м² поверхности насадки. В раствор чернения при температуре 80 – 90 °С погружали насадку, которая должна занимать 2/3 от объема раствора. Выдерживали с перемешиванием до образования черной пленки на поверхности.

Способ 2. Холодное чернение раствором «Патина(Se)» (производство РХТУ им. Д.И. Менделеева).

Раствор чернения приготавливали из расчета 50 мл концентрата на 1 м² поверхности насадки. В раствор чернения при температуре 80 – 90 °С погружали

насадку, которая должна занимать 2/3 от объема раствора. Выдерживали с перемешиванием до образования черной пленки на поверхности.

Способ 3. Холодное чернение раствором «Экомет-502» с закреплением пленки раствором «Экомет-503» (Производство НПП «Экомет»).

Раствор чернения приготавливали из расчета 150 г состава «Экомет-502» компонент А на 1 литр раствора. Время выдержки 15 минут при температуре 25 °С. Далее закрепляли пленку в растворе 100 г состава «Экомет-503» на 1 литр раствора в течение 10 минут. Ориентировочный расход композиций – по 15-25 мл каждого состава на 1 м² покрытия.

Способ 4. Холодное чернение раствором «Экомет-504» (Производство НПП «Экомет»)

Раствор чернения приготавливали из расчета 50 г гидроксида натрия на 1 литр раствора и 75 г композиции «Экомет-504» (5-ти кратный избыток по сравнению с рекомендациями фирмы изготовителя композиции) на литр раствора. Время выдержки 10 минут при температуре 85-95 °С.

На рисунке 20 приведена фотография медной насадки, черненной по способу 4.

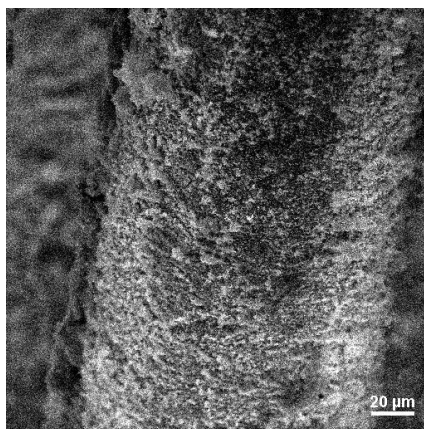


Рисунок 20 – Фотография поверхности медной насадки, черненной раствором «Экомет-504»

В таблице 9 приведены экспериментальные значения ВЭТС, полученные при разделении изотопов водорода методом ректификации воды природного изотопного состава с использованием медной насадки СПН 3x3x0,2 при давлении 0,2 атм и

нагрузке, составляющей 0,8 от предельной. Также приведено значение ВЭТС, полученное на необработанной медной насадке с обезжиренной поверхностью.

Таблица 9 – Экспериментальные значения ВЭТС для различных способов обработки поверхности медной насадки СПН 3x3x0,2

Способ обработки	Степень разделения колонны, К	ВЭТС, см
Без обработки	1,7	8,3
Способ 1	10,7	1,9
Способ 2	9,5	2,0
Способ 3	2,9	4,2
Способ 4	14,1	1,7

Из данных таблицы 9 видно, что минимальное значение ВЭТС достигается обработкой поверхности меди композицией «Экомет-504» (Способ 4).

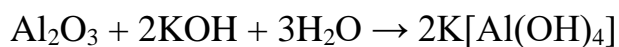
По сравнению с нержавеющей насадкой, черные насадки из меди, хотя и отличаются более низким значением ВЭТС, но имеют более высокую стоимость как из-за более высокой цены меди, так и из-за стоимости реактивов для обработки поверхности.

Сравнивая данные по ВЭТС для необработанной нержавеющей и медной насадок, можно отметить их близкие значения, характерные для гладкой поверхности. Использование тех или иных способов обработки позволяет получить более развитую поверхность и добиться снижения ВЭТС.

3.3. Способ обработки поверхности насадки из алюминия

Еще одним перспективным материалом для изготовления насадок является алюминий, поверхность которого покрыта хорошо смачиваемой оксидной пленкой. Кроме того, соединения алюминия, в отличие от соединений меди, стойки в среде водорода. Поэтому насадка из алюминия может использоваться в процессах химического изотопного обмена водорода и воды. Поверхность

алюминия для обеспечения хорошей смачиваемости обрабатывали щелочью. При этом протекают следующие процессы:



С целью выбора оптимальных условий травления и концентрации раствора щелочи насадку из алюминия обрабатывали при 65 °С в течение 48 ч растворами щелочи КОН с различной концентрацией – от 0,01 до 0,05 М. Первичную качественную оценку эффективности обработки поверхности проводили, определяя величину статистической удерживающей способности навески в 100 мл насадки СПН 6х6х0,8 мм из алюминия. Максимальная величина статической задержки оказалось равной 5,85 г воды на 100 мл насадки при травлении ее поверхности 0,03 М раствором щелочи КОН. Эта концентрация и была признана оптимальной.

На рисунке 21 приведены фотографии поверхности алюминиевой насадки, выполненные при помощи микроскопа с различным увеличением. Видно, что после обработки поверхность алюминия приобретает высокоразвитую, хорошо смачиваемую поверхность.

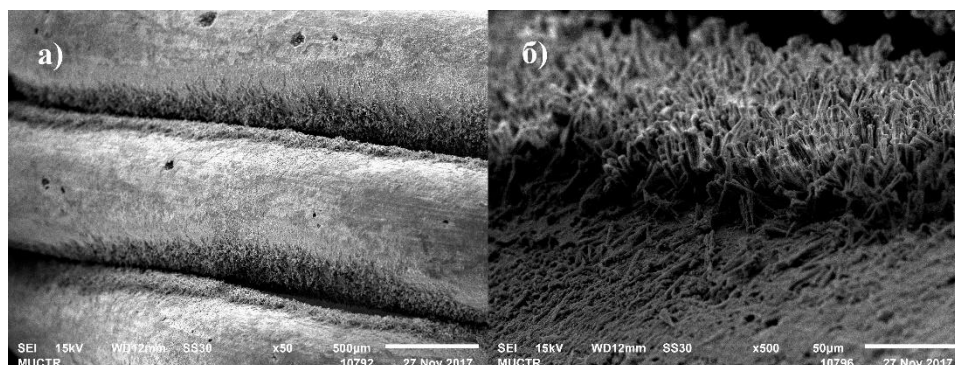


Рисунок 21 - Фотографии алюминиевой насадки после обработки ее 0,03М раствором КОН (а – 50-ти кратное увеличение, б – 500 кратное увеличение)

Из-за меньшей прочности алюминиевой проволоки и ограниченного промышленно выпускаемого ее ассортимента, был испытан только один образец алюминиевой насадки СПН 6х6х0,8 мм.

3.4. Сравнение способов загрузки насадки

В ходе определения ВЭТС для различных образцов насадки было замечено, что стационарная степень разделения колонны существенно зависит от способа загрузки насадки. Для выявления количественного влияния данного фактора были проведены дополнительные испытания с использованием насадки СПН 3х3х0,2, обработанной термообработкой с последующим травлением.

Сравнивали следующие способы:

Способ 1. Засыпка насадки без утрамбовки.

Способ 2. Засыпка насадки порциями по 3,5 литра с трамбовкой каждой порции (высота слоя насадки увеличивается на 5 см от добавления порции). Трамбовку осуществляли при помощи стальной гири диаметром 146 мм (на 4 мм меньше, чем диаметр колонны и высотой 150 мм. Вес гири составлял 20 кг). Гирю роняли на каждую порцию насадки 5 раз с высоты примерно 0,5 м.

Способ 3. Засыпка насадки порциями по 1,75 литра с разравниванием слоя и трамбовкой каждой порции (высота слоя насадки увеличивается на 5 см от добавления порции). Перед трамбовкой, как описано выше, порцию насадки распределяли равномерно по горизонтали при помощи специального устройства.

Сравнивали наблюдаемую эффективность разделения изотопов водорода с использованием насадок СПН, загруженных различным способом. Результаты приведены в таблице 10.

Очевидно, что при загрузке способом 3 достигается большая изотропность насыпной плотности, уменьшение каналаобразования. Вследствие этого удается достичь минимального значения ВЭТС.

Таблица 10 – Экспериментальные значения ВЭТС для различных способов загрузки нержавеющей насадки СПН 3х3х0,2

Способ загрузки	Степень разделения колонны, К	ВЭТС, см
Способ 1	1,4	12,6
Способ 2	4,5	3,0
Способ 3	7,0	2,3

3.5. Сравнение способов запуска колонны

В ходе определения ВЭТС для различных образцов насадки было также замечено, что стационарная степень разделения колонны существенно зависит от способа запуска колонны. Для выявления количественного влияния данного фактора были проведены дополнительные испытания с использованием насадки СПН 3х3х0,2, обработанной термообработкой с последующим травлением и с загрузкой ее способом 3, см. раздел 3.4. Эксперименты проводили при рабочем давлении 0,2 атм с нагрузкой, составляющей 0,8 от предельной.

Сравнивали следующие способы:

Способ 1. Запуск колонны без предварительного смачивания насадки;

Способ 2. Трехкратное захлебывание колонны.

Осуществляли путем подачи мощности нагрева, на 20 % превышающей предельную (поток по колонне составлял 25 л/ч). От момента начала каждого захлебывания ждали 8 минут и выключали н ТЭНы на 10 секунд. При этом в голове колонны набирался объем жидкости, соответствующий высоте слоя воды 0,2 м. После выключения ТЭНов этот объем «проваливался» в колонну обеспечивая смачивание слоя насадки. После третьего захлебывания устанавливали нагрузку, соответствующую 0,8 от предельной.

Способ 3. Заполнение колонны конденсатом пара с последующим сливом его в куб без нагрева куба.

Осуществляли путем «затопления» колонны, закрывая краны В16-В19 (В20 открыт). При появлении жидкости над слоем насадки (контролировали визуально в смотровом окне), выключали нагрев куба, открывали кран В16 и закрывали В20. Столб жидкости возвращался в куб, смачивая насадку, после стекания воды в куб включали нагрев для создания нагрузки 0,8 от предельной.

Способ 4. Заполнение колонны конденсатом пара с последующим сливом его в куб при нагрузке 0,8 от предельной.

Осуществляли путем «затопления» колонны, закрывая краны В16-В19 (В20 открыт). При появлении жидкости над слоем насадки (контролировали визуально в смотровом окне), устанавливали нагрев куба, соответствующий нагрузке 0,8 от предельной, открывали кран В16 и закрывали В20. Столб жидкости постепенно возвращался в куб, смачивая насадку.

Способ 5. Однократное захлебывание колонны с накоплением жидкости в голове колонны с последующим сливом ее при нагрузке 0,95 от предельной

Осуществляли однократное захлебывание колонны путем подачи мощности нагрева на 20 % превышающей предельную. Выдерживали 10 минут для накопления жидкости в голове колонны и устанавливали нагрузку 0,95 от предельной. При этом поршень жидкости медленно (со скоростью примерно 0,5 см/сек) возвращался по слою насадки в куб, хорошо смачивая поверхность насадки. После полного слива жидкости устанавливали нагрузку 0,8 от предельной.

Способ 6. Залив колонны под вакуумом холодной водой с последующим запуском при атмосферном давлении, выводом в затопленный режим при нагрузке 0,3 от предельной, переводом в пленочный режим при давлении 0,2 атм.

Вначале откачивали колонну и заполняли ее через куб водой с комнатной температурой. При этом достигается дегазация воды и удаление воздуха из извилистого, склонного к образованию микропузырьков воздуха, слоя насадки. Далее включали нагрев куба на мощность, составляющую 0,3 от максимальной для рабочего давления 0,2 атм. После прогрева колонны и появления обратного

флегмового потока медленно сливали избыток жидкости через куб и переводили колонну в пленочный режим работы при атмосферном давлении, продолжая орошения слоя насадки. Затем устанавливали нагрузку, соответствующую 0,8 от предельной при рабочем давлении и постепенно понижали давление в колонне до рабочего.

Сравнивали наблюдаемую эффективность разделения изотопов водорода с использованием насадок СПН при использовании различных способов запуска колонны. Результаты приведены в таблице 11.

Таблица 11 – Экспериментальные значения ВЭТС для различных способов запуска ректификационной колонны

Способ запуска	Степень разделения колонны, К	ВЭТС, см
Способ 1	2,0	6,4
Способ 2	6,0	2,5
Способ 3	4,3	3,1
Способ 4	6,0	2,5
Способ 5	6,0	2,5
Способ 6	7,0	2,3

Из данных таблицы 11 видно, что при использовании способов 2, 4-5 запуска колонны получаются близкие значения ВЭТС, однако при использовании способа 6 наблюдаемое значение ВЭТС несколько ниже. Выбор того или иного способа запуска колонны определяется технологическими возможностями процесса разделения, а именно, количеством доступного сырья. В случае получения легкой воды, когда сырьем является природная вода, очевидно, что целесообразно использовать способ 6. При переработке же рециклинговой тяжелоокислородной воды можно использовать способ 5, требующий гораздо меньшего количества сырьевой разделяемой смеси.

3.6. Определение гидродинамических и массообменных характеристик контактных устройств в зависимости от типа, размера, материала, рабочего давления и нагрузки

Эксперименты по определению гидродинамических и массообменных характеристик различных контактных устройств проводили с использованием ректификационной колонны диаметром 150 мм с высотой слоя насадки 1 м. Все нержавеющие насадки были обработаны способом 5, медные – способом 4, загрузка в колонну осуществлена способом 3, запуск колонны – способом 6.

3.6.1. Гидродинамические и массообменные характеристики спирально-призматических (СПН) и спирально-эллиптических (СЭН) насадок из нержавеющей стали, меди и алюминия.

Массогабаритные характеристики исследованных образцов приведены в таблице 12.

Таблица 12 – Характеристики исследованных образцов

Насадка, мм	Материал	Насыпной вес, γ кг/м ³	Удельная поверхность, a м ² /м ³	Свободный объем, $V_{св}$ м ³ /м ³	Эквивалентный диаметр, $d_{эк}$ мм
СПН 1,5x1,5x0,2	AISI 321	1580	4050	0,80	0,8
СПН 2x2x0,2	AISI 321	1370	3480	0,83	0,95
СПН 3x3x0,2	AISI 321	930	2360	0,88	1,5
СПН 4x4x0,25	AISI 321	870	1810	0,89	2,0
СПН 5x5x0,3	AISI 321	876	1470	0,89	2,4
СПН 6x6x0,4	AISI 321	743	935	0,90	3,9
СЭН 1x3x3x0,2	AISI 321	926	2360	0,88	1,5
СЭН 1,5x4x4x0,25	AISI 321	880	1880	0,89	1,9
СПН 3x3x0,2	M1	1060	3480	0,88	1,5
СПН 6x6x0,8	Al	565	1050	0,8	3,1

Для исследованных образцов были получены зависимости гидравлического сопротивления 1 метра слоя насадки от удельной нагрузки при различном давлении по которым определена зависимость пропускной способности насадки от давления. Ниже эти зависимости приведены в виде графиков для различных образцов.

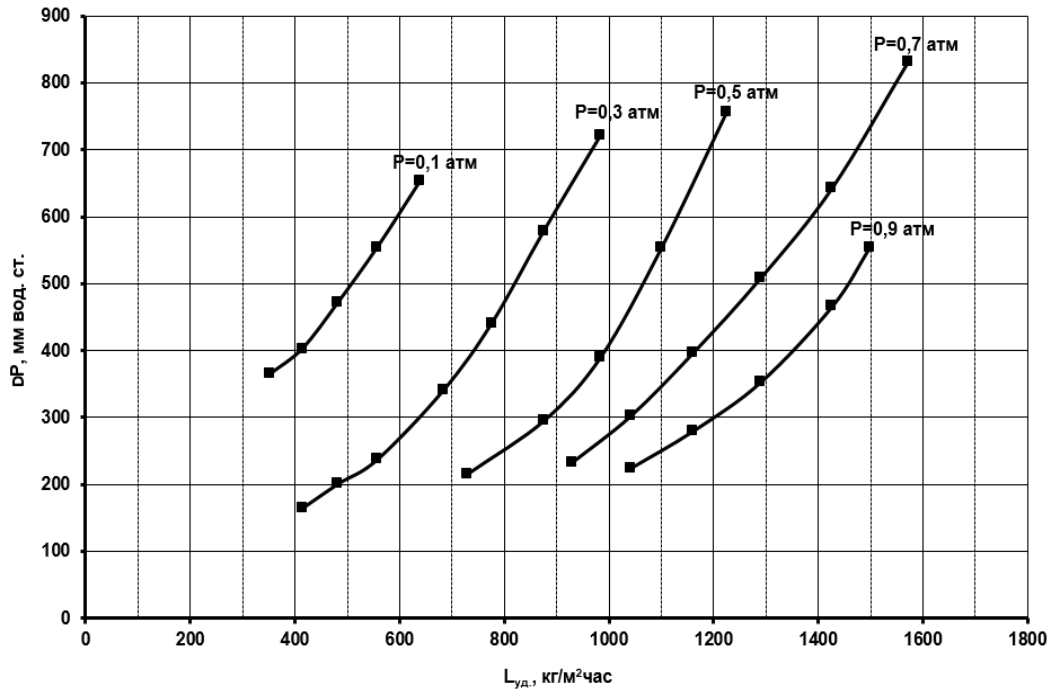


Рисунок 22 – Зависимость гидравлического сопротивления СПН 1,5x1,5x0,2 из AISI 321 от давления и удельной нагрузки

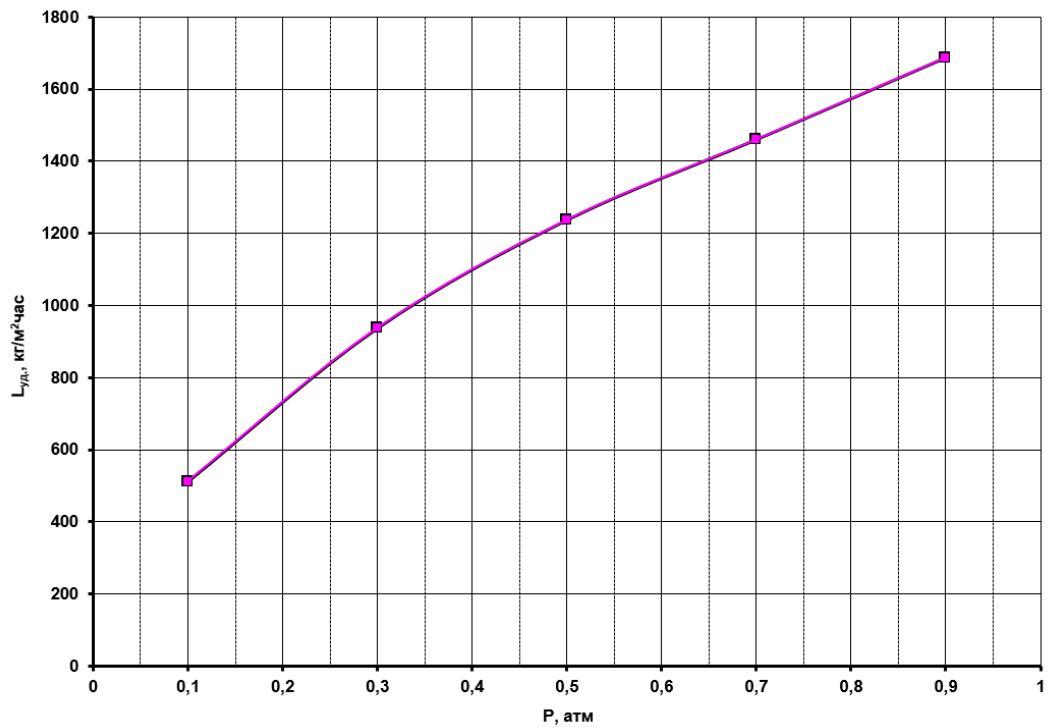


Рисунок 23 – Зависимость пропускной способности СПН 1,5x1,5x0,2 из AISI 321 от давления

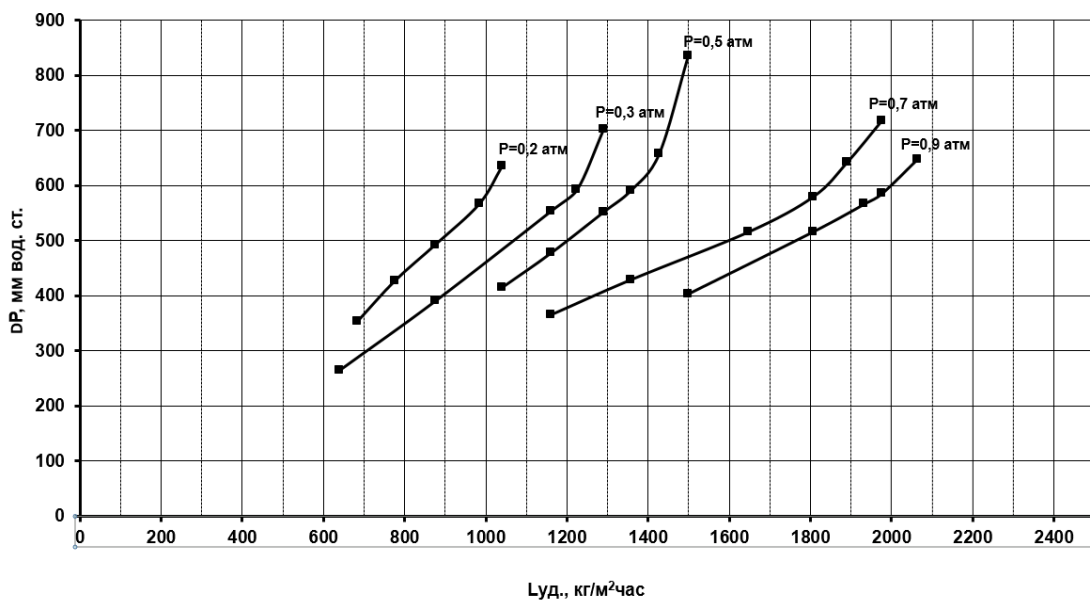


Рисунок 24 – Зависимость гидравлического сопротивления СПН 2х2х0,2 из AISI 321 от давления и удельной нагрузки

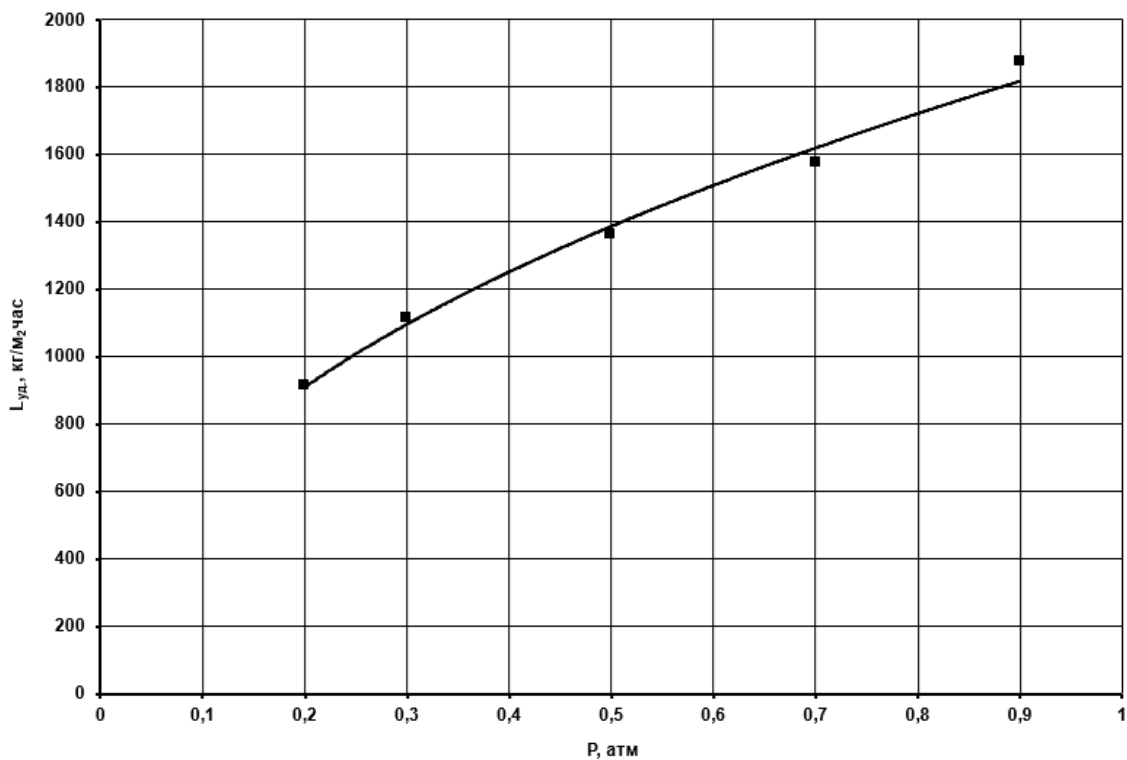


Рисунок 25 – Зависимость пропускной способности СПН 2х2х0,2 из AISI 321 от давления

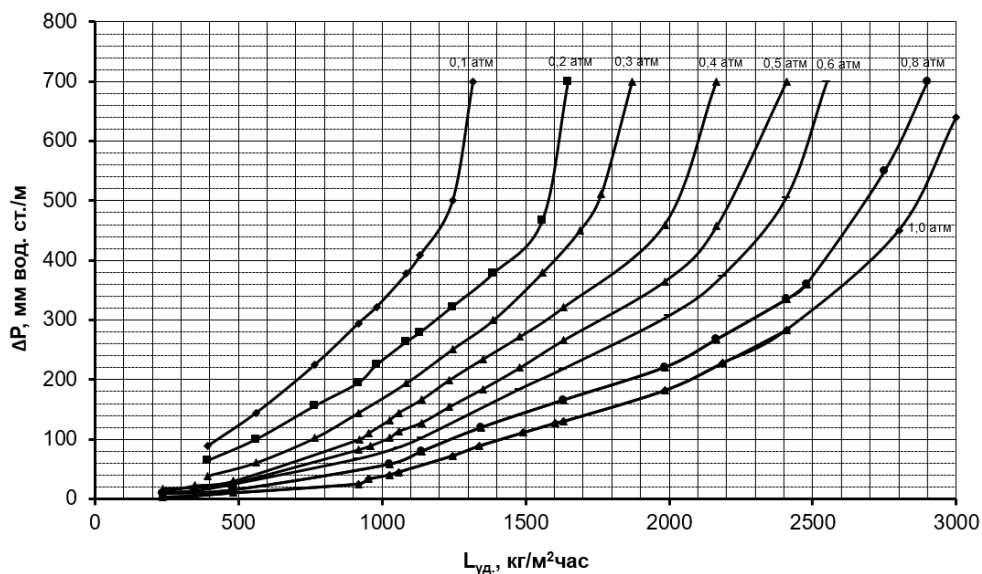


Рисунок 26 – Зависимость гидравлического сопротивления СПН 3x3x0,2 из AISI 321 от давления и удельной нагрузки

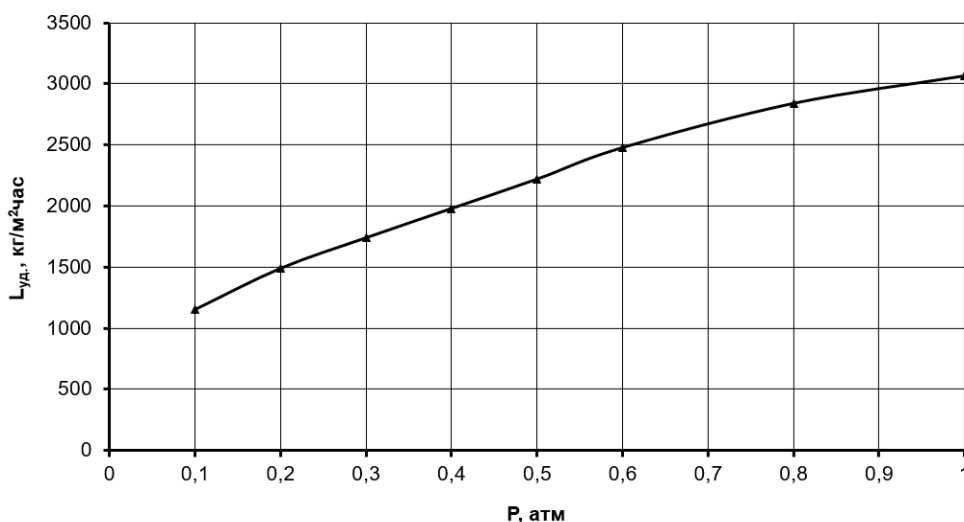


Рисунок 27 – Зависимость пропускной способности СПН 3x3x0,2 из AISI 321 от давления

Проводя вертикальные линии, соответствующие определенной нагрузке на графике зависимости гидравлического сопротивления слоя насадки от давления и удельной нагрузки можно получить график зависимости гидравлического сопротивления слоя насадки от давления при постоянной нагрузке. На рисунке 28, в качестве примера, приведен такой график для насадки СПН 3x3x0,2. Полученные зависимости аппроксимированы эмпирическими уравнениями.

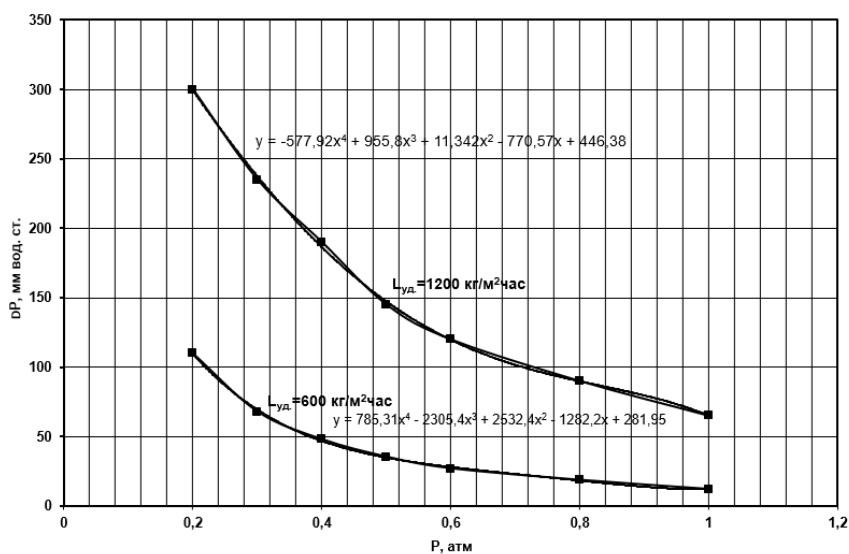


Рисунок 28 - Зависимость гидравлического сопротивления слоя насадки СПН $3 \times 3 \times 0,2$ от давления при постоянной нагрузке (при $600 \text{ кг/м}^2 \cdot \text{ч}$ и при $1200 \text{ кг/м}^2 \cdot \text{ч}$)

Полученные таким образом эмпирические уравнения могут быть использованы для расчета колонны методом от ступени к ступени и позволяют учесть изменение давления, а следовательно, и коэффициента разделения на каждой ступени.

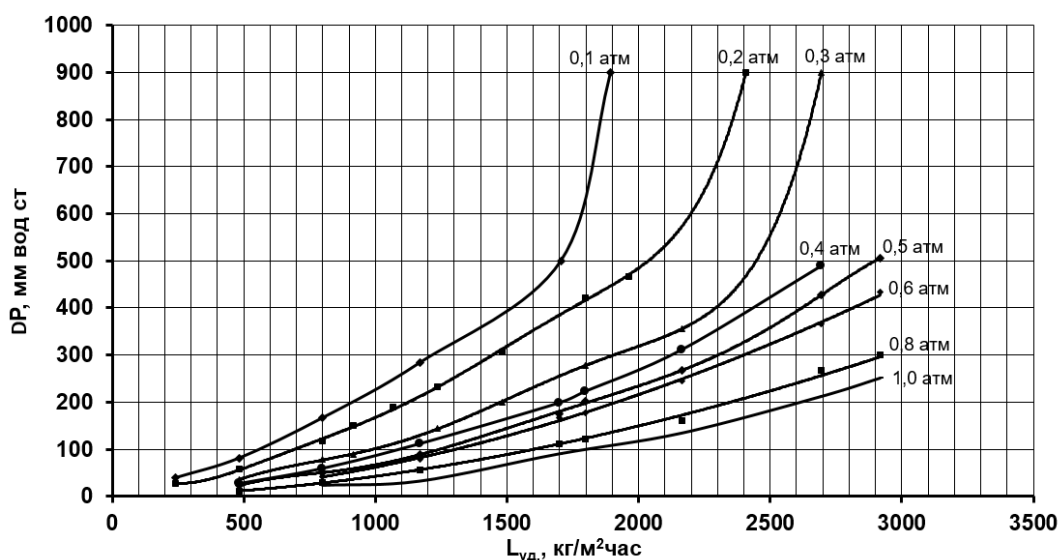


Рисунок 29 – Зависимость гидравлического сопротивления СПН $4 \times 4 \times 0,25$ из AISI 321 от давления и удельной нагрузки

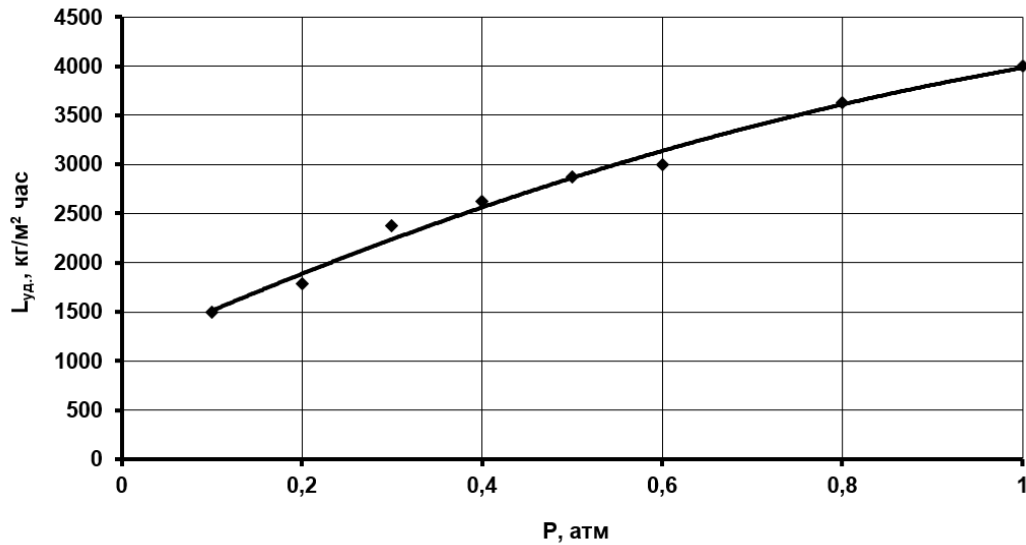


Рисунок 30 – Зависимость пропускной способности СПН 4x4x0,2 из AISI 321 от давления

Для оставшихся образцов насадок экспериментальные значения пропускной способности приведены в таблице 13.

Таблица 13 – Пропускная способность СПН, СЭН из AISI 321, M1 и Al

Насадка	Материал	Пропускная способность, кг/м²*ч	
		P = 0,2 атм	P = 1 атм
СПН 5x5x0,3	AISI 321	2340	4690
СПН 6x6x0,4	AISI 321	2790	5665
СЭН 1x3x3x0,2	AISI 321	1000	2150
СЭН 1,5x4x4x0,25	AISI 321	2120	4310
СПН 3x3x0,2	M1	1050	2000
СПН 6x6x0,8	Al	1800	3400

Как известно [21], пропускную способность описывают эмпирической формулой:

$$L_{y\partial}^* = A + B(d_y \rho_y \rho_x)^{0,5}$$

При этом считается, что для СПН коэффициент $A=0$, $B=1900$ (см. таблицу 7), плотность воды при 100 °C составляет 958,4 кг/м³, а пара 0,598 кг/м³.

Сведя данные по пропускной способности изученных образцов при атмосферном давлении можно сравнить расчетную и экспериментальную пропускные способности, см. таблицу 14.

Таблица 14 – Расчетная и экспериментальная пропускная способность образцов при атмосферном давлении

Насадка	Материал	Пропускная способность, кг/м ² *ч	
		Расчетная	Экспериментальная
СПН 1,5x1,5x0,2	AISI 321	1290	1700
СПН 2x2x0,2	AISI 321	1400	1900
СПН 3x3x0,2	AISI 321	1760	3050
СПН 4x4x0,25	AISI 321	2035	3200
СПН 5x5x0,3	AISI 321	2230	4690
СПН 6x6x0,4	AISI 321	2840	5665
СЭН 1x3x3x0,2	AISI 321	1760	2150
СЭН 1,5x4x4x0,25	AISI 321	1980	4310
СПН 3x3x0,2	M1	1760	2000
СПН 6x6x0,8	Al	2530	3400

Видно, что реальная пропускная способность насадок СПН значительно выше расчетной, что возможно связано с используемыми способами обработки поверхности насадок, которые обеспечивают хорошее смачивание и более тонкую пленку на поверхности.

Экспериментальные значения ВЭТС для исследованных образцов насадок при различных относительных нагрузках приведены в таблице 15.

Таблица 15 – Экспериментальные значения ВЭТС при различных относительных нагрузках и рабочем давлении 0,2 атм

Насадка	Материал	Относительная нагрузка	Степень разделения колонны, К	ВЭТС, см
СПН 1,5x1,5x0,2	AISI 321	0,45	42,4	1,2
		0,83	31,8	1,3
СПН 2x2x0,2	AISI 321	0,25	16,6	1,6
		0,75	12,2	1,8
СПН 3x3x0,2	AISI 321	0,35	24,8	1,4
		0,8	7,0	2,3
СПН 4x4x0,25	AISI 321	0,35	7,0	2,3
		0,8	5,0	2,8
СПН 5x5x0,3	AISI 321	0,5	3,2	3,9
		0,83	2,7	4,5
СПН 6x6x0,4	AISI 321	0,3	2,4	5,2
		0,8	2,1	6,1

Продолжение таблицы 15

СЭН 1х3х3х0,2	AISI 321	0,1	148,0	0,9
		0,2	89,8	1,0
		0,4	31,8	1,3
		0,6	20,0	1,5
		0,8	12,2	1,8
СЭН 1,5х4х4х025	AISI 321	0,35	9,5	2,0
		0,8	6,5	2,4
СПН 3х3х0,2	M1	0,25	89,8	1,0
		0,6	31,8	1,3
		0,85	16,6	1,6
СПН 6х6х0,8	Al	0,2	3,4	3,7
		0,8	2,7	4,6

Из данных таблицы 15 видно, что при снижении относительной нагрузки для всех образцов насадок снижается также и ВЭТС, что можно объяснить снижением динамической задержки, утончением пленки жидкости и увеличением времени контакта воды и пара на поверхности насадки. Медная насадка СПН 3х3х0,2 с черненой поверхностью характеризуется более низким значением ВЭТС, однако и пропускная способность ее ниже. То же самое можно сказать и про насадку из алюминия 6х6х0,8 по сравнению с нержавеющей насадкой 6х6х0,4. Весьма эффективно зарекомендовала себя насадка СЭН 1х3х3х0,2, имеющая во всем диапазоне относительных нагрузок более низкое значение ВЭТС по сравнению с СПН 3х3х0,2. Но она также обладает более низкой пропускной способностью.

3.6.2. Гидродинамические и массообменные характеристики рулонной ленточно-винтовой насадки (РЛВН)

Рулонная ленточно-винтовая насадка – новый вид структурированной насадки из гофрированной металлической сетки. В настоящей работе был изготовлен и испытан образец РЛВН, выполненный из полосы нержавеющей сетки шириной 40 мм, высотой гофра 5 мм, углом при вершине гофра 60° и углом наклона гофра 45°.

Массогабаритные характеристики РЛВН приведены в таблице 16, пропускная способность – в таблице 17.

Таблица 16 – Параметры РЛВН

Насадка, мм	Материал	Удельный вес, γ кг/м ³	Удельная поверхность, a м ² /м ³	Свободный объем, $V_{св.}$ м ³ /м ³	Эквивалентный диаметр, $d_{эк.}$ мм
РЛВН-5 из сетки 0,25x0,16	12X18Н10 Т	264	830	0,97	4,7

Таблица 17 – Пропускная способность РЛВН

Насадка	Материал	Пропускная способность, кг/м ² *ч	
		P = 0,2 атм	P = 1 атм
РЛВН-5 из сетки 0,25x0,16	12X18Н10Т	3900	7730

Таблица 18 – Экспериментальные значения ВЭТС при различных относительных нагрузках и рабочем давлении 0,2 атм

Насадка	Материал	Относительная нагрузка	Степень разделения, К	ВЭТС, см
РЛВН-5 из сетки 0,25x0,16	12X18Н10Т	0,25	1,69	8,6
		0,4	1,68	8,7
		0,5	1,62	9,3
		0,75	1,57	10,0

Для РЛВН, имеющей упорядоченную структуру, как видно из таблицы 18, наблюдается меньшая, чем для насыпных нерегулярных насадок, зависимость ВЭТС от нагрузки.

3.6.3. Гидродинамические и массообменные характеристики модифицированных колец из металлической сетки Диксона (КМС)

В практике изотопного разделения часто используются кольца из металлической сетки, имеющие перегородку внутри. Эта насыпная насадка была предложена английским ученым Диксоном в середине прошлого века. Мелкие кольца Диксона (русское название – кольца из металлической сетки КМС) трудоемки в изготовлении, поскольку практически изготавливаются вручную. Однако, при увеличении размера элемента кольца Диксона могут занять нишу между СПН и структурированными насадками. Нами были предложены несколько модификаций колец Диксона, заключающиеся в некотором изменении их формы, которые должны были увеличить поверхность, насадки, количество

точек контакта элементов между собой и, в целом, привести к снижению ВЭТС. Для определения гидродинамических и массообменных характеристик модифицированных колец Диксона были изготовлены несколько образцов, а также, для сравнения, стандартные КМС. Образцы были изготовлены из нержавеющей сетки 12X18Н10Т с ячейкой 0,25 мм и толщиной проволоки 0,16 мм. Массогабаритные характеристики стандартных и модифицированных КМС приведены в таблице 19, их пропускная способность – в таблице 20.

Таблица 19 – Параметры модифицированных КМС





Насадка, мм	Насыпной вес, γ кг/м ³	Удельная поверхность, a м ² /м ³	Свободный объем, $V_{св.}$ м ³ /м ³	Эквивалентный диаметр, $d_{эк.}$ мм	Фотография
КМС 15x15 стандартные	180	565	0,98	6,9	
КМС 15x15 с зубчатым торцом	175	550	0,98	7,0	
КМС 15x15 из гофрированной сетки	222	700	0,97	5,6	
КМС 15x15 из гофрированной сетки с зубчатым краем	170	540	0,98	7,3	
КМС 15x7,5	170	540	0,98	7,3	

Таблица 20 – Пропускная способность модифицированных КМС

Насадка	Пропускная способность, кг/м ² *ч	
	P = 0,2 атм	P = 1 атм
КМС 15x15 стандартные	2450	4700
КМС 15x15 с зубчатым торцом	2570	4930
КМС 15x15 из гофрированной сетки	3100	>5750
КМС 15x15 из гофрированной сетки с зубчатым краем	2700	5170
КМС 15x7,5	3210	>5750

Пропускная способность модифицированных КМС хорошо описывается уравнением:

$$L_{y\partial}^* = A + B(d_{\partial} \rho_y \rho_x)^{0,5}$$

с коэффициентами $A=700$; $B=2100$

Результаты по определению ВЭТС для модифицированных КМС приведены в таблице 21.

Таблица 21 – Экспериментальные значения ВЭТС при различных относительных нагрузках и рабочем давлении 0,2 атм

Насадка	Относительная нагрузка	Степень разделения, К	ВЭТС, см
КМС 15x15 стандартные	0,8	1,53	10,5
КМС 15x15 с зубчатым торцом	0,8	1,46	11,8
КМС 15x15 из гофрированной сетки	0,8	1,59	9,6
КМС 15x15 из гофрированной сетки с зубчатым краем	0,8	1,32	16
КМС 15x7,5	0,8	1,45	12

Из данных таблиц 20 и 21 видно, что КМС 15x15 из гофрированной сетки превосходят стандартные КМС по пропускной способности и эффективности разделения.

3.7. Исследование ректификации воды в затопленном слое насадки

Одним из путей повышения массообмена в колоннах является использование эмульгационного режима (режима затопления). Этот режим был открыт Кафаровым В.В. и Бляхманом Л.И. и интенсивно изучался в 60-80 годы. Однако, ректификация воды не была объектом исследований. В то же время, эмульгационный режим может представлять интерес для получения изотопов водорода и кислорода ректификацией воды, так как пропадает необходимость в обеспечении хорошей смачиваемости поверхности, т.е. в трудоемких дорогостоящих процедурах подготовки поверхности насадки, в сложных устройствах распределения орошения. Кроме того, разделительная способность колонн не уменьшается при увеличении диаметра, что позволяет создавать аппараты большой единичной производительности. Поэтому задачей настоящей работы было получение массообменных характеристик в затопленном слое и сравнение эффективности разделения в пленочном и затопленном режимах. В качестве образцов для сравнения были выбраны два типоразмера СПН и РЛВН. Характеристики исследованных образцов насадок приведены в таблице 22.

Таблица 22 - Характеристики исследованных образцов насадок

Тип насадки	Материал насадки	Размер элемента, мм	a , $\text{м}^2/\text{м}^3$	$V_{св.}$, $\text{м}^3/\text{м}^3$	$d_{экв.}$, мм
СПН 2x2x0,2 мм	AISI 321	2,0x2,0	3500	0,82	0,94
СПН 3,5x3,5x0,22 мм	AISI 321	3,5x3,5	1965	0,905	1,84
РЛВН	12X18H10T	Высота гофра 5мм, угол наклона гофра 45°	1055	0,929	3,5

Образцы были обработаны по описанным выше методикам для нержавеющей стали.

На рисунках 31-33 экспериментально полученные зависимости ВЭТС от удельной нагрузки в пленочном режиме и режиме затопления для исследованных образцов насадок.

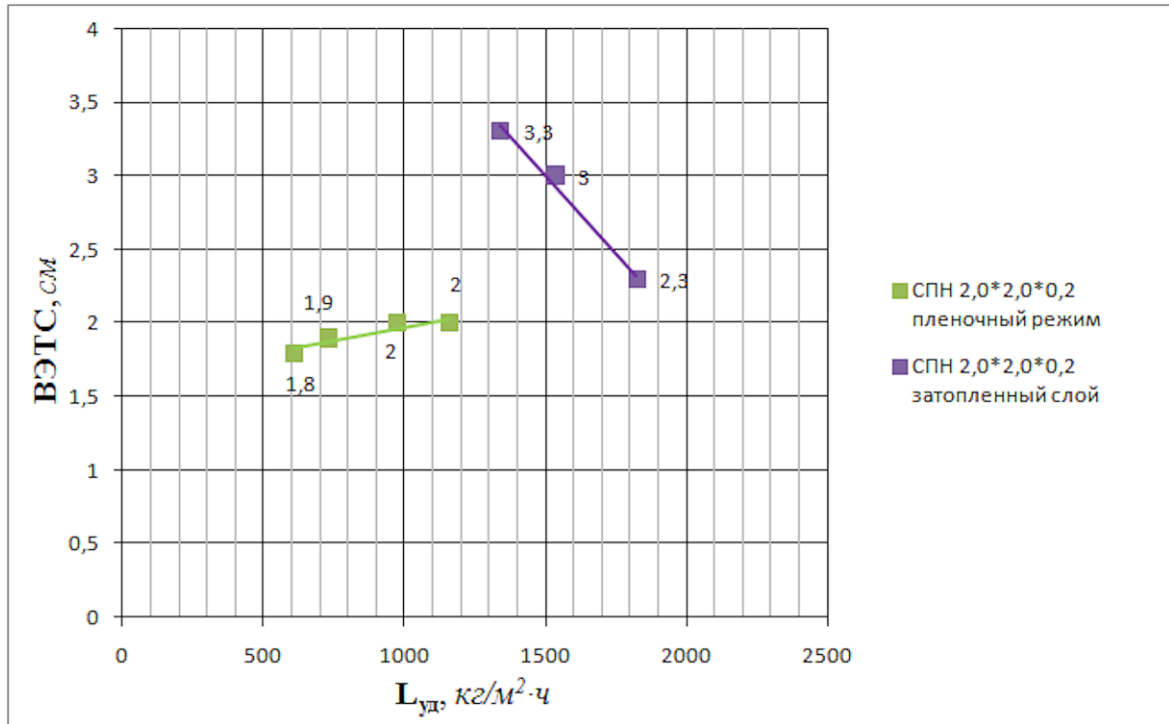


Рисунок 31 - Зависимость ВЭТС от нагрузки в пленочном и затопленном режимах для насадки СПН 2,0×2,0×0,2

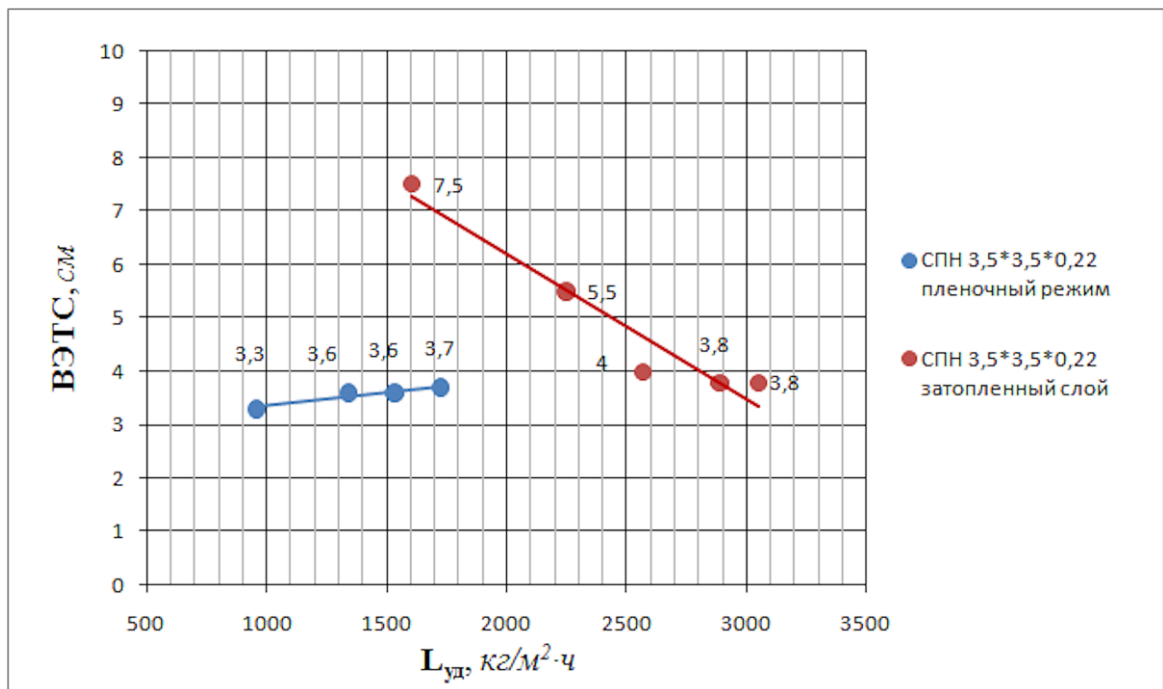


Рисунок 32 - Зависимость ВЭТС от нагрузки в пленочном и затопленном режимах для насадки СПН 3,5×3,5×0,2

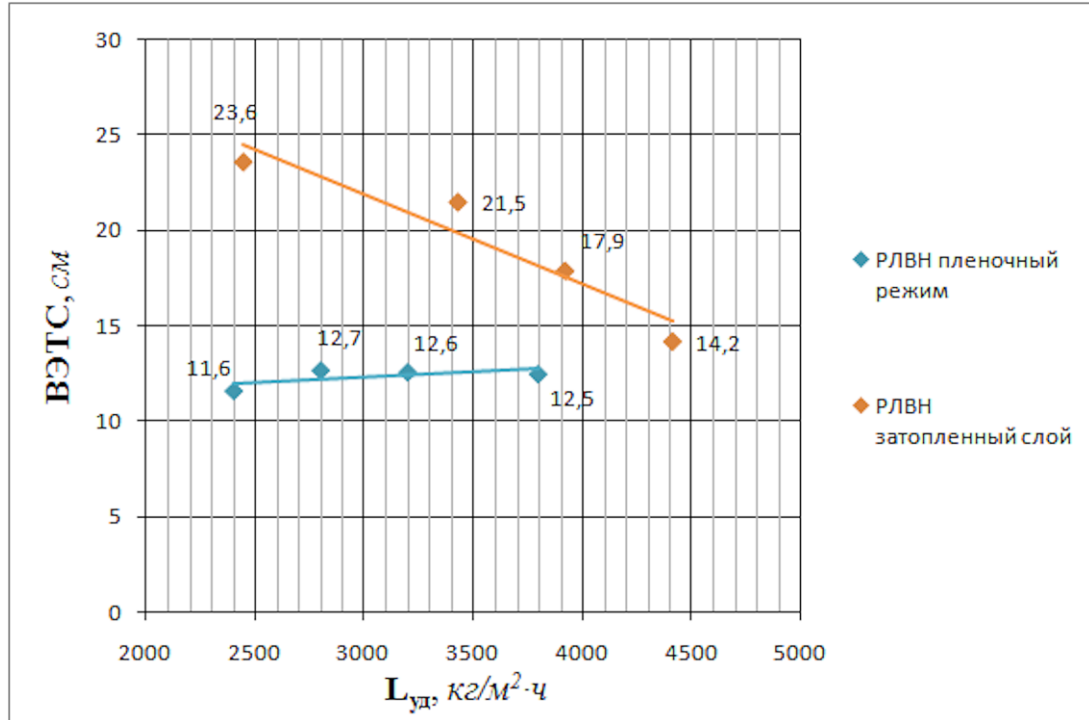


Рисунок 34 - Зависимость ВЭТС от нагрузки в пленочном и затопленном режимах для насадки РЛВН

Как видно из экспериментальных данных, предельная пропускная способность всех трех исследованных образцов насадок в режиме затопления оказалась существенно выше, чем в пленочном режиме, а значения ВЭТС на нагрузках, близких к предельным, практически не различаются.

В таблице 23 представлена экспериментально определенная пропускная способность насадок в пленочном и затопленном режимах.

Таблица 13 - Пропускная способность насадок в пленочном и затопленном режимах

Параметр	Пленочный режим			Режим затопления		
	СПН 2x2x0,2	СПН 3,5x3,5x0,22	РЛВН	СПН 2x2x0,2	СПН 3,5x3,5x0,22	РЛВН
$w^*_{эксп}$, М/с	0,57	0,90	2,0	0,90	1,5	2,4
$w^*_{расч}$, М/с	0,63	1,05	1,85	0,86	1,35	2,3
$w_{раб}$, М/с	0,48	0,72	1,5	0,85	1,2	2,2
$L_{уд}^*$, кг/м ² ·ч.	1220	1920	4000	1920	3210	4900
$L_{уд, раб}$, кг/м ² ·ч.	1030	1540	3200	1820	3040	4650

Представленные результаты показывают, что для всех использованных в исследовании образцов насадок в режиме затопления, в отличие от пленочного режима, ВЭТС уменьшается с ростом нагрузки и достигает минимального значения при максимальной нагрузке. Для пленочного же режима наблюдается обратная зависимость - при максимальной рабочей нагрузке ВЭТС имеет наихудшее значение. При этом абсолютные значения ВЭТС оказываются близкими.

3.8. Сравнение изученных образцов насадок

Для сравнения контактных устройств необходимо сформировать критерий оценки, который включал бы совокупность их свойств - пропускную способность, ВЭТС, стоимость материала, изготовления и обработки. Кроме того, при решении ряда задач весьма важным фактором может оказаться гидравлическое сопротивление и задержка жидкости на насадке. Задача осложняется зависимостью этих параметров от относительной нагрузки и давления, а также зависимостью ВЭТС от диаметра колонны.

Процессы разделения изотопов водорода и кислорода ректификацией воды ведут, как правило, при давлении 0,2 атм и относительной нагрузке 0,8 от предельной.

В качестве критерия сравнения Kp различных контактных устройств примем стоимость одной теоретической ступени, отнесенную к удельной нагрузке, или, другими словами, стоимость теоретической ступени с заданной пропускной способностью.

На основании полученных в настоящей работе данных, учитывая стоимость материалов, реактивов и трудозатрат при производстве насадки и обработке ее поверхности, для всех исследованных образцов и режимов (пленочного и эмульгационного) для ректификации воды при 0,2 атм в колонне диаметром 150

мм были рассчитаны значения этого критерия K_p для суммарного потока воды в колонне (колоннах диаметром 150 мм) 100 л/ч.

Результаты расчетов приведены в таблице 24.

Таблица 24 - Сравнение контактных устройств по критерию K_p

Насадка	$L_{уд}$, л/м ² ч	S (при L=100 л/ч), м ² /Du мм	ВЭТС, см	$V_{ТСР}$, л	γ , кг/м ³	$m_{ТСР}$, кг	C, стоимость материала, руб./ТСР	T, трудоемкость, чел*ч/ТСР	K_p , руб./ТСР 100 л/ч
СПН 1,5x1,5x0,2 AISI 321	725	0,138/419	1,3	1,79	1580	2,83	1360	1,44	1648
СПН 2x2x0,2 AISI 321	860	0,116/385	1,8	2,09	1370	2,86	1373	0,9	1553
СПН 3x3x0,2 AISI 321	1500	0,067/292	2,3	1,54	930	1,43	688	0,38	764
СПН 4x4x0,25 AISI 321	1850	0,054/262	2,8	1,51	870	1,31	631	0,31	693
СПН 5x5x0,3 AISI 321	2340	0,043/234	4,5	1,94	876	1,70	814	0,38	890
СПН 6x6x0,4 AISI 321	2790	0,036/214	6,1	2,20	743	1,63	783	0,43	869
СЭН 1x3x3x0,2 AISI 321	1000	0,100/357	1,8	1,80	926	1,67	800	0,45	890
СЭН 1,5x4x4x0,25 AISI 321	2120	0,047/245	2,4	1,13	880	0,99	476	0,4	556
СПН 3x3x0,2 М1	1050	0,095/348	1,6	1,52	1060	1,61	1514	0,27	1568
СПН 6x6x0,8 А1	1800	0,056/267	4,6	2,58	565	1,46	1208	0,23	1254
РЛВН	3900	0,025/178	10,0	2,50	264	0,66	581	1,05	791
КМС 15x15	2450	0,041/229	10,5	4,31	180	0,77	682	8,62	2406
КМС 15x15 зубч. край	2570	0,039/223	11,8	4,60	175	0,81	709	10,12	2733
КМС 15x15 гофр.	3100	0,032/202	9,6	3,01	222	0,68	600	7,44	2088
КМС 15x15 гофр. зубч. край	2700	0,037/217	16	5,92	170	1,00	886	15,34	3954
КМС 15x7,5	3250	0,031/199	12	3,72	170	0,63	556	11,1	2776

$L_{уд}$ - удельная нагрузка при 0,2 атм, составляющая 0,8 от предельной;

S - условная площадь сечения, пропускающая поток 100 л/час при нагрузке $L_{уд}$.

Du - условный диаметр колонны, пропускающей 100 л/час при нагрузке $L_{уд}$.

ВЭТС - высота теоретической ступени разделения (ТСР) при удельной нагрузке 0,8 от предельной и давлении 0,2 атм;

$V_{\text{ТСР}}$ - объем одной ТСР;

γ - насыпной вес насадки;

m - масса материала для производства одной ТСР;

C - стоимость материала для производства одной ТСР;

T - трудоемкость производства одной ТСР;

Kp - критерий сравнения, представляющий собой сумму стоимости материала и трудозатрат (при стоимости 1 чел*час = 200 руб.)

Из сравнения данных таблицы 24 видно, что наилучшими показателями Kp обладают насыпные насадки, в числе которых новый вид – спирально-эллиптическая насадка. Однако, при выборе контактного устройства для решения конкретной задачи разделения, помимо технико-экономического критерия Kp , необходимо учитывать также такие факторы, как имеющаяся высота помещения, количество доступного сырья и другие факторы.

Глава 4. РЕАЛИЗАЦИЯ ПРОЦЕССОВ ПОЛУЧЕНИЯ КОНЦЕНТРАТОВ СТАБИЛЬНЫХ ИЗОТОПОВ ВОДОРОДА И КИСЛОРОДА РЕКТИФИКАЦИЕЙ ВОДЫ

4.1. Получение концентрата стабильного изотопа кислород-18 из его отходов при производстве радиофармпрепаратов

Тяжелокислородная вода H_2^{18}O с концентрацией изотопа [^{18}O] более 98 ат.% используется как стартовый материал для синтеза радиофармпрепаратов на основе ^{18}F (фтордезоксиглюкоза, ^{18}F) для позитрон эмиссионной томографии. Стоимость такой воды на мировом рынке в настоящее время составляет 40-50 \$/г. В ходе синтеза образуются отходы тяжелойкислородной воды с концентрацией [^{18}O] в диапазоне 50 – 93 ат. %. Эти отходы загрязнены радиоактивными элементами и тритием и в настоящий момент накапливаются в хранилищах и не перерабатываются. Учитывая, что концентрация [^{18}O] в природной воде составляет всего 0,2 ат.%, представляется целесообразным выделение ^{18}O из его высококонцентрированных отходов. Очистка воды от радиоактивных загрязнений может быть осуществлена дистилляцией отходов с последующим пропусканием через активированный уголь и ионообменную ловушку. Для очистки полученной воды от трития ее можно разложить в электролизере и сжечь полученный газообразный ^{18}O в водороде природного изотопного состава. Дальнейшее получение концентрата ^{18}O с его содержанием 98 ат.% может быть выполнено методом ректификации воды.

4.2. Получение концентрата дейтерия из его отходов при производстве дейтерированных кристаллов и дейтерированных растворителей

Одной из областей применения тяжелой воды является выращивание кристаллов калия дигидрофосфата KH_2PO_4 (KDP) из водных растворов соли,

дейтерированного дигидрофосфата калия - KD_2PO_4 (DKDP) и дигидрофосфата аммония - $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (ADP), которые используются в квантовой электронике и лазерной технике. В зависимости от степени дейтерирования исходной воды, кристалл также имеет разную степень дейтерирования, что приводит к изменению его свойств. В процессе производства дейтерированных кристаллов образуются отходы тяжелой воды с концентрацией дейтерия 90 %. Отходы с такой же концентрацией образуются и при синтезе дейтерированных растворителей для различных областей применения. Очевидно, что концентрирование дейтерия из этих отходов до необходимого уровня 99,96 ат.% и возврат его в технологический цикл позволит уменьшить стоимость конечных продуктов.

4.3. Получение воды, обогащенной легкими изотопами водорода и кислорода из воды природного изотопного состава

Как показали исследования последних лет, вода, с пониженным содержанием тяжелых изотопов водорода и кислорода, так называемая «легкая вода», имеет ряд полезных потребительских свойств и может быть использована в больших масштабах как для производства питьевой воды, так и в косметике и медицине. Мировой рынок производства продукции на основе легкой воды составляет в настоящее время примерно 7 млн литров в год. В качестве сырьевой легкой воды обычно используют отвалы от производства тяжелого изотопа ^{18}O . Однако, потребность в легкой воде существенно превышает этот уровень. Для производства легкой воды требуются колонны ректификации воды большой производительности.

Выводы

Количественно определено влияние способа обработки поверхности контактных устройств из нержавеющей стали, меди и алюминия на достигаемую эффективность разделения изотопов водорода и кислорода ректификацией воды

Рекомендованы методики обработки поверхности насадок из нержавеющей стали (термообработкой в воздухе или в водяном при температуре 800 С с последующим травлением разбавленным раствором кислот), меди (холодное чернение раствором «Экомет 504») и алюминия (обработка 0,03 М раствором щелочи КОН при 65 С), позволяющие достичь наилучшие кинетические характеристики (минимальное значение высоты теоретической ступени разделения)

Количественно показано, что на достигаемые кинетические характеристики контактных устройств существенно влияют способ загрузки насадки и запуска колонны и разработаны оптимальные методики осуществления этих стадий

Разработаны новые типы высокоэффективных насыпных (спирально-эллиптическая насадка СЭН, модифицированные кольца Диксона) и структурированных (регулярная ленточно-винтовая насадка РЛВН) контактных устройств для получения концентратов изотопов водорода и кислорода ректификацией воды, позволяющие достичь высокую пропускную и разделительную способность

Экспериментально получена база данных по гидродинамическим и массообменным характеристикам новых и традиционных контактных устройств в условиях оптимального осуществления разделительного процесса

Установлено, что эмульгационный режим работы колонны ректификации воды для ряда применений позволяет на 20-50 % увеличить производительность

процесса по сравнению с пленочным режимом при той же высоте колонны и сократить затраты на подготовку насадки к работе

Предложен критерий выбора контактных устройств для получения концентратов стабильных изотопов водорода и кислорода, учитывающий материалоемкость и трудоемкость их изготовления.

На основе полученных результатов реализованы эффективные установки получения концентратов дейтерия и кислорода-18 из их высококонцентрированных отходов, а также установки получения воды, обогащенной легкими изотопами водорода и кислорода из природного сырья

Список литературных источников

1. Андреев Б.М., Зельвенский Я.Д., Кательников С.Г. Тяжелые изотопы водорода в ядерной технике. М.: Энергоатомиздат, 1987. 456 с.
2. Андреев Б.М., Магомедбеков Э.П., Розенкевич М.Б., Райтман А.А., Сахаровский Ю.А., Хорошилов А.В. Разделение изотопов биогенных элементов в двухфазных системах. М.: ИзДАТ, 2003. 376 с.
3. Van Hook W.A. Vapor pressures of the isotopic waters and ices // The Journal of Physical Chemistry. 1968. V. 72. № 2. P. 1234-1244.
4. Производство тяжелой воды. / Под ред. Я.Д. Зельвенского. М., Изд. иностранной литературы. 1961. 518 с.
5. Уборский В.В., Алексеев И.А. Производство тяжелой воды в зарубежных странах // Новости ФИС. Информационный бюллетень. Спец.выпуск.Тяжелая вода. М.: ЦНИИАТОМИНФОРМ. 2006. С. 11– 13.
6. Розен А.М. Теория разделения изотопов в колоннах. М.:Атомиздат,1960.436 с.
7. Андреев Б.М., Магомедбеков Э.П., Розенкевич М.Б., Сахаровский Ю.А. Гетерогенные реакции изотопного обмена трития. М.: Эдиториал УРСС. 1999. 208 с.
8. Уборский В.В., Алексеев И.А. Производство тяжелой воды в СССР и России // Новости ФИС. Информационный бюллетень. Спец. выпуск. Тяжелая вода. М.: ЦНИИАТОМИНФОРМ. 2006. С. 14 – 17.
9. Новоселов В.Н., Носач Ю.Ф., Ентяков Б.Н. Атомное сердце России. Челябинск: Автограф. 2014. 528 с.
10. Мастепан Е.Я. Особенности учета тяжелой воды в ПО «Маяк» // Новости ФИС. Информационный бюллетень. Спец. выпуск. Тяжелая вода. М.: ЦНИИАТОМИНФОРМ. 2006. С. 30 – 33.

11. Страхов Э.Б., Селиверстов В.В. История проектирования, создания и эксплуатации тяжеловодных ядерных систем в России // Новости ФИС. Информационный бюллетень. Спец. выпуск. Тяжелая вода. М.: ЦНИИАТОМИНФОРМ. 2006. С. 18 – 20.
12. Магомедбеков Э.П., Белкин Д.Ю., Растунова И.Л., Селиваненко И.Л. Депротизация тяжеловодного теплоносителя на ФГУП «ПО «МАЯК» методом ректификации воды под вакуумом // Успехи в химии и химической технологии: сборник научных трудов. 2016. Т. 30. № 6. С. 68-70.
13. Магомедбеков Э.П., Белкин Д.Ю., Растунова И.Л., Сазонов А.Б., Селиваненко И.Л. Ректификация воды как метод изотопной очистки тяжелой воды // Взаимодействие изотопов водорода с конструкционными материалами IHISM-16. Сборник тезисов докладов. Саров: РФЯЦ-ВНИИЭФ. 2016. С. 123-124.
14. Андреев Б.М., Синяк Ю.Е., Григорьев А.И., Тимаков А.А., Селиваненко И.Л., Перспективы получения и использования воды с пониженной концентрацией тяжелых изотопов водорода и кислорода для профилактики и лечения болезней человека / Сборник докладов VII-й Всероссийской (Международной) научной конференции «Физико-химические процессы при селекции атомов и молекул», г. Звенигород, 29 сентября-4 октября, ЦНИИАТОМИНФОРМ, 2002 г., с. 325-328
15. Соловьев С.П., Помыткин И.А., Винская Н.П., Получение и свойства моноизотопной воды / Тезисы XII Конференции "Высокочистые вещества и материалы. Получение, анализ, применение", Нижний Новгород, 31 мая - 3 июня 2004 г.
16. Андреев Б.М., Селиваненко И.Л., Каскад ректификационных колонн для получения H₂¹⁸O и воды, обедненной тяжелыми изотопами / Сборник докладов IX Всероссийской (Международной) научной конференции "Физико-химические процессы при селекции атомов и молекул" 4-8 октября 2004 г., Звенигород, ЦНИИАТОМИНФОРМ, 2004, с. 233-236

17. Эванс Э. Тритий и его соединения / Пер с англ. И.Б Бравермана, А.Д. Власова, Э.Б. Шиллер. М.: Атомиздат. 1970. 312 с.
18. Bonnett I., Busigin A., Shapiro A. Tritium Removal and Separation Technology Developments. // Fusion Science and Technology. 2008. No. 1. Vol. 54. P. 209-214.
19. Марунич С.А., Пак Ю.С., Розенкевич М.Б. Эффективность массообмена в процессе фазового изотопного обмена воды с целью детритизации воздуха на регулярной и спирально-призматической насадке // Химическая технология. 2010. № 12. С. 761-765.
20. Rozenkevich M., Pak Yu., Marunich S., Bukin A., Ivanova A., Perevezentsev A., Lepetit L. Main Features of the Technology for Air Detritiation in Scrubber Column // Fusion Science and Technology. 2016. Vol. 70. No. 3. P. 435-447.
21. Перевезенцев А.Н., Розенкевич М.Б., Пак Ю.С. , Марунич С.А, Букин А.Н. Фазовый изотопный обмен воды как метод детритизации газов // Теоретические основы химической технологии. 2013. Т. 47. № 1. С. 54–61.
22. СанПиН 2.6.1.2523–09. Нормы радиационной безопасности (НРБ– 99/2009). М. : Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2009. 100 с.
23. DOE Handbook: Tritium Handling and Safe Storage. DOE-HDBK-1129-YR. U.S. Department of Energy. Washington. D.C.20585. 2008. p. 149
24. О критериях отнесения твердых, жидких и газообразных отходов к радиоактивным отходам, критерии отнесения радиоактивных отходов к особым радиоактивным отходам и к удаляемым радиоактивным отходам и критериях классификации удаляемых радиоактивных отходов. Постановление Правительства Российской Федерации от 19 октября 2012 г. № 1069.
25. Розенкевич М.Б., Букин А.Н., Марунич С.А., Пак Ю.С., Магомедбеков Э.П. Состояние разработки технологии детритизации жидких и газовых отходов,

возникающих при переработке ОЯТ в России // Вопросы атомной науки и техники. Серия: Материаловедение и новые материалы. 2013. № 1 (76). С. 159-171.

25. Магомедбеков Э.П., Растунова И.Л., Розенкевич М.Б. Современные технологии разделения изотопов водорода // Вопросы атомной науки и техники. Серия: Материаловедение и новые материалы. 2014. № 3 (78). С. 70-86.

26. Богданов К.М. Биофизические закономерности обмена тритиевой воды в организме. М.: Энергоиздат, 1981. 136 с.

27. Alekseev I.A., Bondarenko S.D., Fedorchenko O.A., Konoplev K.A., Vasyanina T.V., Arkhipov E.A., Uborsky V.V. Development of a Heavy Water Detritiation Plant for PIK Reactor // Fusion Science and Technology. 2005. Vol. 48. No. 1. P. 286-289.

28. Сахаровский Ю.А., Розенкевич М.Б., Алексеев И.А., Андреев Б.М., Магомедбеков Э.П., Пак Ю.С., Тренин В.Д., Уборский В.В. Способ извлечения трития и протия из дейтерийсодержащей воды. Патент РФ на изобретение 2060801 опубл. 27.05.1996. Бюл. № 15. МПК В01Д59/28 Рег. номер заявки 94009122/26 от 17.03.1994.

29. Алексеев И.А., Захаров А.С. Тяжеловодные установки Петербургского института ядерной физики // Новости ФИС. Информационный бюллетень. Спец. выпуск. Тяжелая вода. М.: ЦНИИАТОМИНФОРМ. 2006. С. 34 – 37.

30. Алексеев И.А., Архипов Е.А., Бондаренко С.Д., Васянина Т.В., Коноплев К.А., Федорченко О.А., Уборский В.В. Получение тяжелой воды и дейтерия методом изотопного обмена вода- водород в ПИЯФ РАН // Перспективные материалы. 2010. № 8. с. 203 – 210.

31. Alekseev I.A., Bondarenko S.D., Fedorchenko O.A., Vasyanina T.V., Konoplev K.A., Arkhipov E.A., Uborsky V.V. Fifteen Years of Operation of CECE Experimental Industrial Plant in PNPI // Fusion Science and Technology. 2011. Vol. 60. No. 4. P. 1117 – 1120.

32. Гельперин И.И., Ильинский А.А., Алмазов О.А., Адугин И.А. Жидкий водород, М.: Химия.1980.
33. Андреев Б.М., Селиваненко И.Л. Ректификация воды как метод разделения изотопов водорода и кислорода. // 7-я Всероссийская (Международная) научная конференция «Физико-химические процессы при селекции атомов и молекул», Звенигород, 29 сентября – 4 октября 2002 г. Сборник докладов. М.: ЦНИИАтомнинформ. 2002. с. 267 – 272.
34. Магомедбеков Э.П., Белкин Д.Ю., Растунова И.Л., Селиваненко И.Л. Депротизация тяжеловодного теплоносителя на ФГУП «ПО «МАЯК» методом ректификации воды под вакуумом // Научно-практическая конференция и школа молодых ученых и студентов «Образование и наука для устойчивого развития»: материалы конференции: в 3 ч. Ч.2. М.: РХТУ им Д.И Менделеева. 2016. С. 6-9.
35. Колонна ректификационная с колпачковыми тарелками: патент № 2472565 С2 Рос. Федерация. № 2011113263/05; заявл. 06.04.2011; опубл. 20.01.2013, Бюл. № 2. 7 с.
36. Структурированная контактная газожидкостная тарелка: патент № 116064 U1 Рос. Федерация. № 2011151350/05; заявл. 15.12.2011; опубл. 20.05.2012, Бюл. № 14.
37. Клапанная тарелка : патент № 104859 U1 Рос. Федерация. № 2010140617/05; заявл. 04.10.2010; опубл. 27.05.2011, Бюл. № 15.
38. Каскадная тарелка для массообменных газожидкостных процессов: патент № 2526381 С1 Рос. Федерация. № 2013114544/05; заявл. 01.04.2013; опубл. 20.08.2014, Бюл. № 23. 5 с.
39. Струйная тарелка: патент № 04162 U1 Рос. Федерация. № 2009149085/22; заявл. 28.12.2009; опубл. 20.05.2010, Бюл. № 14.

40. Беляевский М.Ю., Колмогоров Г.Ю., Заика А.И., Беляевский Д.М., Бабарыкин Н.М. Определение гидравлического сопротивления и эффективности массообменных тарелок. // Нефтепереработка и нефтехимия. 2014. № 1. С. 42 – 47.
41. Babkov S.I., Zavoronkov N.M., Kernenenergie, 1962 , В.5, S. 219.
42. Бабков С.И., Жаворонков Н.М., Доклады АН СССР, 1956, т.106, №5, с.877.
43. Зельвенский Я.Д., Титов А.А., Шалыгин В.А Ректификация разбавленных растворов.-Л.: Химия, 1974, 216 с.
44. Полевой А.С., Полянский М.Н. Сборник докладов 2-ой Всероссийской научной конференции. Физико-химические процессы при селекции атомов и молекул. М.: ЦНИИ Атоминформ, 1997, с.111.
45. John H. Perry, Chemical engineers' handbook; Fourth edition, В.2, McGraw-Hill book company N.Y.-Toronto-London-Sydney, 1963; Справочник инженера-химика, Т.2, перевод с английского акад. Н.М. Жаворонкова и чл.-корр. АН СССР П.Г. Романкова, М.: Издательство «Химия» Ленинградское отделение, 1969, с.40-45
46. Dostrovsky I., Raviv A. Proc. Int. Symp. Isotope Separation. Amsterdam: Mcbrow Hill Book Co., 1958, p.336.
47. Зельвенский Я.Д. Разделение изотопов низкотемпературной ректификацией. М.: РХТУ им. Д.И.Менделеева, 1998, 208с.
48. RAE, H. K. (Ed.): "*Separation of Hydrogen Isotopes*", ACS Symp. Ser. 68, (1978), Am.Chern. Soc.
49. BENEDICT, M., PIGFORD, T. H., LEVI, H. w. : "*Nuclear Chemical Engineering*", Chap. Xill,(1981), McGraw-Hill.
50. Yamanishi, T., Kinoshita, M.: J.Nucl.Sci.Technol.,21{1}, 61 (1984).
51. Yamamoto, I., Kanagawa, A. : ibid., 16{2},147 (1979).
52. Jones, W.M.: J.Chem.Phys., 48,207 (1968).

53. Вертузаев Е.Д. Расчет коэффициента масштабного перехода в промышленных насадочных ректификационных и абсорбционных колоннах. // Химическая промышленность. 1982. № 8. С. 458-460.
54. Малюсов В. А., Жаворонков Н. М., Малафеев Н. А., Ромейков Р.Н. Исследование эффективности регулярных насадок в процессе ректификации воды // Химическая промышленность. 1962. № 7. С. 52-63.
55. Лаптев, А.Г. Разделение гетерогенных систем в насадочных аппаратах. /А.Г. Лаптев, М.И. Фарахов. – Казань: Казан. гос. энерг. ун-т, 2006
56. Зульцер Sulzer Chemtech. Structured Packing for Distillation, Absorption and Reactive Distillation [Электронный ресурс], Каталог. URL: http://www.sulzer.com/en/media/Documents/ProductsAndServices/SeparationTechnology/Structured_Packings/Brochures/Structured_Packings.pdf
57. Регулярная рулонная ленточно-винтовая насадка: патент № 2424052 С2 Рос. Федерация. № 2009135461/05, заявл. 24.09.2009, опубл. 20.07.2011 Бюл. № 20. 6 с.
58. Регулярная ленточно-винтовая насадка: патент № 139117 U1 Рос. Федерация. № 2012149534/05, заявл. 21.11.2012, опубл. 10.04.2014 Бюл. № 10.
59. Способ изготовления регулярной насадки для массообменных аппаратов: патент № 2461419 С1 Рос. Федерация. № 2011112700/05; заявл. 01.04.2011; опубл. 20.09.2012, Бюл. № 26. 9 с.
60. Патент РФ № 2138327. *Регулярная насадка и способ ее изготовления* / Бушуев В.М., Коноплев В.Н., Пелевин А.Ф., Тюкавин Г.Н., Удинцев П.Г. Заявл. 1996-06-14. Опубл. 27.09.1999.
61. Патент РФ № 2359749. *Регулярная насадка для теплообменных аппаратов* / Беренгартен Михаил Георгиевич, Пушнов Александр Сергеевич, Рябушенко Александр Сергеевич. Заявл. 2007-06-09. Опубл. 27.06.2009.

62. Иваняков С.В., Коньгин С.Б. Гидродинамика насадочных аппаратов. Самара, Самарский государственный технический университет, 2009.
63. Модернизация установок переработки углеводородных смесей (Ясавеев, Лаптев, Фарахов, 2004)
64. Д.А. Бурмистров, М.М. Фарахов, М.И. Фарахов, А.В. Клинов. Гидродинамические характеристики новой регулярной гофрированной насадки, 2012.
65. Лаптев, А.Г. Разделение гетерогенных систем в насадочных аппаратах. /А.Г. Лаптев, М.И. Фарахов. – Казань: Казан. гос. энерг. ун-т, 2006.
66. Городилов А.А., Беренгартен М.Г., Пушнов А.С. Особенности пленочного течения жидкости по гофрированной поверхности регулярных насадок с перфорацией// Теоретические основы химической технологии. 2016. Т 50. № 3. С. 334–343.
67. Стрельцов Л., Жаворонков Н., Гуменюк Т. и др. Химическая промышленность, 1974, № 3, с.221
68. Касаткин А.Г. Основные процессы и аппараты химической технологии / А.Г. Касаткин. – 9-е изд., испр. – М.: Химия, 1973. – 754 с.
69. Кафаров В. В. Основы массопередачи. М.: Высшая школа, 1979. 446с.
70. Кафаров В.В., Бляхман Л.И. Оптимальные условия работы насадочных ректификационных колонн. - ИПХ, 1950, т. 23, № 3, с. 244-255.
71. Кафаров В.В., Бляхман Л.И. Исследование гидродинамики насадочных ректификационных колонн. - ЖПХ, 1951, т. 24, № 12, с. 274- 290.
72. Кафаров В.В., Бляхман Л.И., Плановский А.Н. Явление скачкообразного увеличения тепло- и массообмена между газовой и жидкой фазами в аппаратах с насадкой. - Теор. осн. хим. техн., 1976, т. 10, № 3 , с. 331-339.
73. Бляхман Л.И. Исследование гидродинамики и массообмена в насадочных ректификационных колоннах. - Дис... канд.техн. наук. - Москва, 1951. - 192 с.

74. Бершицкий А.М., Дмитриевский Л.Л., Зельвенский Я.Д. Исследование ректификации в колоннах с затопленной насадкой для получения особо чистых веществ. - В кн.: Труды МХТИ им. Д.И. Менделеева. М., 1977, вып. 96, с. 74-78.
75. Зельвенский Я.Д., Полевой А.С., Бершицкий А.М., Шемет В.В., Иванов Г.А., Зигунская А.В. Глубокая очистка тетраоксида германия и хлорокси фосфора в ректификационных барботажных колоннах. - ЖПХ, 1983, т. 56, в. 1, с. 1247-1252;
76. Пожиткова С.А., Бочкарев Э.П., Розенгауз В.М. К расчету ректификационных колонн с затопленной насадкой для очистки тетраоксида германия. - В кн.: Научные труды ГИРЕДМЕТА. М., 1977, вып. 72, с. 53-60.
77. Бляхман Л.И., Давыдов С.Л. Гидродинамика и массообмен при ректификации в колоннах с затопленной насадкой. - Хим. пром., 1967, № 3, с. 220-225.
78. Садовой И. И. Зависимость эффективности массопередачи в ректификационной колонне с затопленной насадкой от соотношения фазовых сопротивлений с учетом структуры потоков в жидкой фазе. 1984. – 211 с.
79. Кафаров В.В., Шестопапов В.В., Марина Е.Н. Расчет насадочных аппаратов с учетом продольного перемешивания. - Хим. пром. , 1967, № 9, с. 706-709.