МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ОДЕСЬКА НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ ХАРЧОВИХ ТЕХНОЛОГІЙ

МАТВЄЄВ ЕДУАРД ВАСИЛЬОВИЧ

УДК 621.574

ПІДВИЩЕННЯ ЕФЕКТИВНОСТІ РЕКТИФІКАЦІЙНОГО МЕТОДУ РОЗДІЛЕННЯ НЕОНУ НА ІЗОТОПНІ КОМПОНЕНТИ

Спеціальність 05.05.14 – Холодильна, вакуумна та компресорна техніка, системи кондиціювання

АВТОРЕФЕРАТ

дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата технічних наук

Одеса – 2017

Дисертація є рукописом.

Робота виконана в Одеській національній академії харчових технологій Міністерства освіти і науки України.

Науковий керівник – доктор технічних наук, професор,
Симоненко Юрій Михайлович,
Одеська національна академія харчових технологій МОН України,
завідуючий кафедри кріогенної техніки

Офіційні опоненти – доктор технічних наук, професор,
Лавренченко Георгій Костянтинович,
Президент Східноєвропейської асоціації виробників технічних газів «СИГМА»

кандидат технічних наук, доцент,
Мальчевський Валентин Павлович,
Одеський національний морський університет МОН України

Захист дисертації відбудеться «24» квітня 2017 р. о 14.00 годині в ауд. 108 на засіданні спеціалізованої вченої ради Д41.088.03 у Одеській національній академії харчових технологій за адресою: вул. Дворянська, 1/3, м. Одеса, 65082, Україна.

З дисертацією можна ознайомитися у бібліотеці Одеської національної академії харчових технологій за адресою: вул. Дворянська, 1/3, м. Одеса, 65082, Україна.

Автореферат розісланий «20» березня 2017 року.

Вчений секретар спеціалізованої
вченої ради Д 41.088.03
доктор технічних наук, професор В.І. Мілованов

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Неон відзначається унікальними фізико-хімічними властивостями, які обумовили його використання у багатьох сферах сучасної промисловості. Україна є провідним світовим виробником неону високої чистоти. Окрім неону з природним ізотопним співвідношенням, у наукомістких технологіях знаходять застосування його ізотопні компоненти ^{20}Ne, ^{21}Ne та ^{22}Ne, а також їх суміші. Вони використовуються у медицині, ядерній фізиці, лазерних технологіях та мас-спектрометрії.

Отримання інертних продуктів розділення повітря та їх ізотопів не обмежено природними ресурсами. Однак цей процес супроводжується величезними енергетичними затратами. Вони вимірюються десятками мегаджоулів на кубічний метр неону та сотнями мегаджоулів на літр його ізотопів.

Удосконалення технологій виробництва цих цінних продуктів дозволить нашій країні утримувати і розвивати провідні позиції серед світових виробників рідкісних газів в умовах зростаючої конкуренції та підвищених вимог до економії енергоресурсів. Створення комплексу ефективних і безвідходних технологій для отримання стабільних ізотопів неону логічно вписується в технологічну послідовність неонового виробництва і *є актуальною науково-технологічною проблемою.*

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційна робота виконувалася відповідно до Закону України № 74/94-ВР «Про енергозбереження» від 01.07.1994 р., Постановою кабінету міністрів України №2274-11 (2274-14) «Енергетична стратегія України на період до 2030 року» від 22.02.2001 р.

Мета і завдання дослідження - розробка продуктивних і ефективних методів отримання стабільних ізотопів неону.

Для досягнення поставленої мети були поставлені і вирішені наступні **головні завдання**:

– аналіз технологій видобування, збагачення і очищення легких інертних газів і їх стабільних ізотопів;

– удосконалення технології отримання ізотопів ^{20}Ne і ^{22}Ne методом дистиляції при T = 28К;

– оцінка фактора розділення ректифікаційної колони і необхідного числа теоретичних одиниць перенесу для отримання концентрованих ізотопних компонентів;

– зниження габаритних розмірів установки і зменшення енергетичних витрат на кріогенне забезпечення процесу;

– експериментальне дослідження ректифікації неону, що супроводжується виробництвом ізотопних компонентів з концентрацією 99,99%;

– розробка методів отримання сумішей із заданим ізотопним складом.

Об'єктом дослідження є процес ректифікації суміші ізотопів ^{20}Ne і ^{22}Ne, що характеризується малим коефіцієнтом розділення, рівним 1,037.

Предметом дослідження є ректифікаційна установка із співвідношенням габаритів контактного простору $L / d > 200$, а також контур кріогенного забезпечення на температурному рівні $T = 28$К.

Методи дослідження: аналітичне, чисельне моделювання та експериментальне дослідження процесів охолодження і сепарації в одиночній колоні і також каскадних схемах; зіставлення результатів моделювання з результатами експериментальних досліджень.

Наукова новизна отриманих результатів. В роботі вперше:

– проведено порівнювальний аналіз холодильних циклів із застосуванням у якості робочого тіла водню, гелію та неону для забезпечення ректифікації на температурному рівні $T = 28$К;

– обґрунтоване застосування в якості робочого тіла концентрату ^{20}Ne, що допускає виключення із схеми конденсатора колони, дозволяє скоротити число компресорів з 4 до 3 і спростити експлуатацію установки;

– запропоновано оригінальні схеми суміщення технологічного і холодильного контурів з використанням у якості робочого тіла ізотопів неону 20 та 22, а також розрахована динаміка зміни ізотопного складу робочого тіла в таких циклах;

– розроблені компонувальні рішення дослідної установки, при яких мінімізуються зовнішні теплові потоки і зменшується питоме споживання енергії майже в 2 рази;

– експериментальним шляхом отримана інформація щодо характеристик насадкових колон із співвідношенням габаритів контактного простору $L / d > 200$, досліджені технологічні послідовності багатостадійної сепарації в одиночній колоні і в послідовно включених ректифікаційних апаратах.

Обґрунтованість і достовірність наукових положень, висновків і рекомендацій забезпечується

– коректною постановкою завдань і підтвердженням адекватності теоретичних моделей з експериментальними даними;

– використанням сучасних програмних засобів для побудови рівнянь стану і розрахунку теплофізичних властивостей сумішей;

– застосуванням високоточних пристроїв для контролю об'ємної концентрації компонентів суміші і ізотопного складу речовин.

Практична цінність отриманих результатів:

– розроблено та апробовано рефрижератори для температурного рівня $T = 28$К;

– запропоновано концептуальний дизайн ректифікаційних установок, що характеризуються співвідношенням габаритів контактного простору $L/d > 200$;

– вивчена робота ректифікаційної колони в інтервалі фактора навантаження від 20 до 80%;

– досліджена динаміка охолодження ректифікаційної установки і проведена оцінка часу, необхідного для отримання заданих кількостей ізотопних компонентів неону.

Особистий внесок здобувача полягає в постановці наукових завдань, вирішенні теоретичних і практичних питань, розробці математичних моделей і алгоритмів, створення експериментальних стендів, виборі режимів і способів вимірювань, аналіз та узагальненні дослідних даних. Особистий внесок підтверджується науковими публікаціями, в яких наведені основні ідеї, положення і результати теоретичного дослідження.

Апробація результатів роботи. Результати дисертаційної роботи доповідалися на: 10-й Міжнародній науково-практичній конференції «Кріогенні технології та обладнання. Перспективи розвитку» (м. Москва, 2013), III-й Міжнародній конференції з елементами наукової школи для молоді «Інноваційні розробки в області техніки і фізики низьких температур» (м. Москва, 2014), 14–му міжнародному семінарі «Підвищення ефективності та безпеки виробництв продуктів розділення повітря, УА-СІГМА» (м. Балашиха, 2015).

Публікації. Основний зміст дисертації відображено в 8 публікаціях, з яких 3 статті – в спеціалізованих наукових журналах, затверджених МОН України, що входять до міжнародних наукометричних баз, 3 статті – в спеціалізованих міжнародних наукових журналах.

Структура і обсяг дисертації. Дисертаційна робота складається із вступу, трьох розділів, висновків, списку використаної літератури з 92 найменувань, та додатків. Зміст роботи викладено на 183 сторінках основного тексту, включаючи 69 рисунків, 54 таблиць.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі відображена актуальність роботи, сформульовано мету та завдання дослідження, що випливають із сучасного стану проблеми, викладені наукові положення, новизна, основні результати та визначена їх практична цінність, наведено відомості про апробацію результатів роботи та публікації, зазначений особистий внесок здобувача.

У першому розділі аналізуються відомі технології отримання ізотопів з великою атомною масою, а також методи виробництва ізотопів легких елементів, вивчаються основи побудови ізотопних каскадів, розглядаються основні етапи технологій отримання неону, починаючи від вхідного контролю газового концентрату до докладного аналізу можливих схем отримання цільового продукту.

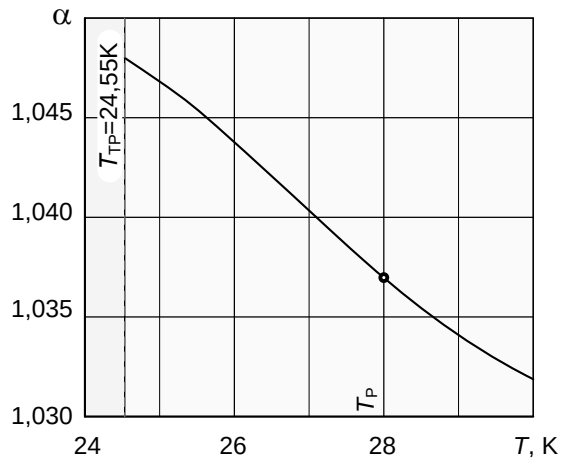


Рис. 1. Залежність коефіцієнта розділення ізотопної пари ^{20}Ne – ^{22}Ne від температури

В якості вихідної сировини при отриманні ізотопів неону доцільно використовувати неон високої чистоти, який отримують із атмосферного повітря методом комплексного збагачення і очищення до рівня 99,999%. Контроль ізотопного складу газових ізотопів ведеться із застосуванням мас-спектрометрії по відношенню до калібрувальних сумішей відомої концентрації. Розділення ізотопної пари ^{20}Ne / ^{22}Ne для лабораторних потреб можливо здійснити шляхом термодифузії, фронтальної хроматографії, а також у вихрових апаратах і в вакуумних камерах з допомогою мас-спектрометрії. Однак такі методи можуть використовуватися виключно в процесі накопичення первинних концентратів. Отримання продуктів з об'ємами $V > 1$ дм^3 і ізотопними співвідношеннями X >99% в таких процесах потребує величезних затрат і передбачає багатократне збагачення фракцій в десятках каскадів. Для виробництва чистих ізотопів ^{20}Ne і ^{22}Ne в промислових масштабах рекомендовано використовувати процес низькотемпературної ректифікації.

Другий розділ дисертації присвячений аналізу отримання ізотопних компонентів неону в насадкових колонах. При температурах, близьких до замерзання неону коефіцієнт розділення α стає максимальним. Але, оскільки тиск при цьому стає нижче атмосферного рівня, проведення ректифікації в умовах вакууму може призвести до потрапляння повітря в систему. Тому на практиці процес проводять при абсолютному значенні тиску $P_P = 1{,}3$ бар та $T_P = 28$ К. При цьому коефіцієнт розділення $\alpha = 1{,}037$ (рис. 1). Це значення α прийнято в подальшому в ряді розрахункових моделей. Очевидно, що через відносно малі значення коефіцієнта розділення отримання ізотопів неону конденсаційним методом ускладнено і потребує значного числа елементарних кроків дистиляції.

Найважливішим конструктивним параметром ректифікаційних пристроїв є висота контактного масообмінного простору. Завдання визначення висоти апарату зводиться до знаходження кількості елементарних ступенів зміни концентрації n_t, що називаються також «теоретичними тарілками» або «одиницями перенесення». В окремому випадку, якщо не відбувається відбору продуктів, зв'язок між фактором розділення колони q та числом теоретичних одиниць перенесу n_T визначається формулою Фенске:

$$q = \frac{x_R}{x_D} \cdot \left(\frac{1 - x_D}{1 - x_R} \right) = \alpha^{n_t}, \qquad (1)$$

де x_R и x_D – концентрації висококиплячого компоненту в нижньому і верхньому шарі контактного простору; $(1 - x_R)$ и $(1 - x_D)$ – відповідно для другого компоненту. При відомих концентраціях на кінцях колони x_R и x_D співвідношення (1) дозволяє в першому наближенні визначити фактор розділення q, а також оцінити необхідне число теоретичних тарілок (ЧТТ) n_t. В якості вихідних даних були прийняті умови роботи колони, показані в таблиці 1. Для порівняння в ряді прикладів розглянута система N_2 – Ar. Як показано нижче, на відміну від пари ^{20}Ne – ^{22}Ne, дана модельна суміш допускає наглядну графічну інтерпретацію процесу сепарації в колоні.

Таблиця 1

Робочі параметри ректифікаційної колони
(концентрації x_R та x_D дані по висококиплячим компонентам)

Суміш, що розділяється →	^{20}Ne – ^{22}Ne	N_2 – Ar
Цільовий продукт	Ізотоп ^{22}Ne	Аргон
Концентрація цільового продукту у кубі	x_R = 0,9999 (99,99%)	
Концентрація цільового продукту у дистиляті	x_D = 0,015 (1,5%)	
Робочий тиск у колоні (рис. 1, 2)	P_P=0,13 МПа, (T_P=28 К)	P_P=0,2 МПа, (T_P=84…94 К)
Коефіцієнт розділення бінарної системи	α=1,037 (рис. 2)	$\alpha_{средн}$=2,72

У відповідності з рівнянням (1) та даними таблиці 1, для виконання прийнятих умов (x_D = 0,15 та x_R = 0,9999) необхідно досягнути достатньо високе значення фактору розділення:

$$q = \frac{0{,}9999}{0{,}015} \cdot \frac{0{,}985}{0{,}0001} = 656\,600.$$

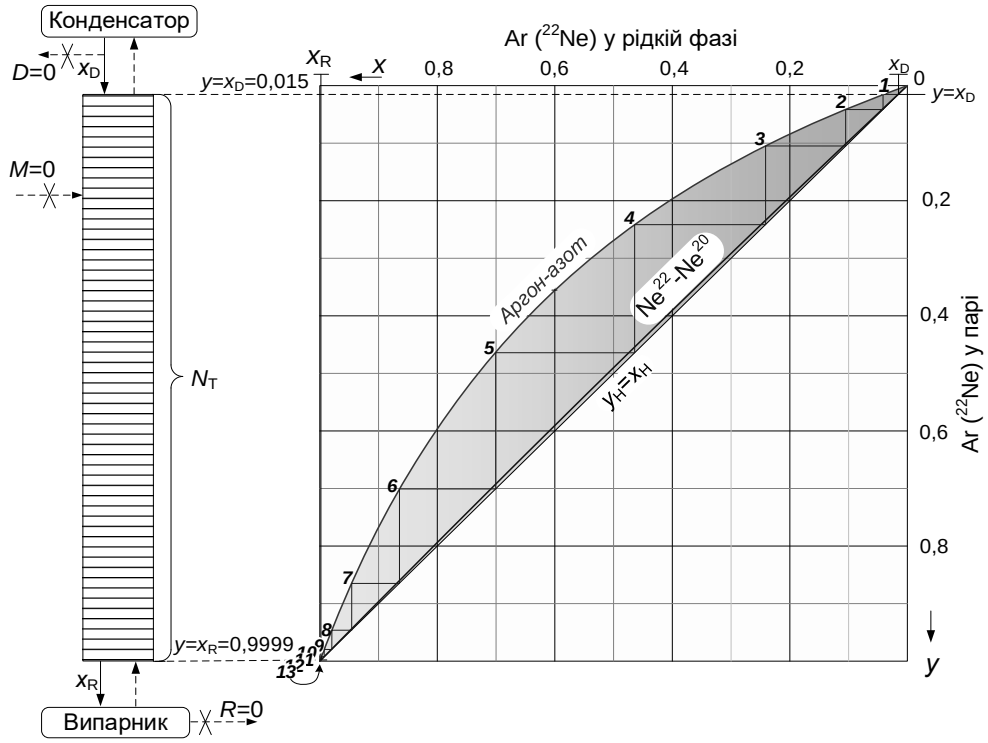
Для забезпечення такого значення q в разі ізотопної суміші буде потрібно значне число теоретичних тарілок. З формули (1) випливає, що

$$n_t = log_\alpha q = \frac{ln q}{ln \alpha} = \frac{13{,}39}{0{,}3633} \approx 368{,}7. \qquad (2)$$

Отримані дані порівняно з результатами розрахунків q и n_t для випадку розділення суміші азот-аргон. Середньоквадратичне значення відносної летючості в зазначеному інтервалі температур $\alpha' = 2{,}72$. Для отримання таких же концентрацій аргону в кубі $x_R = 99{,}99\%$ та в дистиляті $x_D = 1{,}5\%$ при розділенні на компоненти системи N_2 – Ar потрібно всього теоретичних тарілок

$$n'_t = log_{\alpha'} q = \frac{ln q}{ln \alpha'} = \frac{13{,}39}{1{,}0006} = 13{,}4. \qquad (3)$$

Очевидно, що значна різниця в кількості потрібних одиниць перенесу $n_t >> n'_t$ обумовлена значною відміною відносних летючостей ($\alpha' > \alpha$). Цей факт ілюструє рисунок 2,б, на якому показано графічне визначення кількості теоретичних одиниць перенесу для суміші N_2 – Ar. При відсутності відбору продуктів кожна «сходинка» на графіку розташовується між лінією рівноваги пар-рідина і діагоналлю $y_H = x_H$.



а) б)

Рис. 2. Схема ректифікаційної колони при відсутності відбору продуктів (а); зміна концентрацій висококиплячих компонентів при фазовій рівновазі бінарних сумішей: ^{20}Ne – ^{22}Ne ($\alpha' = 1{,}037$) та N_2 – Ar ($\alpha' = 2{,}72$) на діаграмі y-x (б).

На відміну від N_2 – Ar, рівноважна крива ізотопної пари ^{20}Ne – ^{22}Ne практично зливається з діагоналлю і в межах однієї «сходинки» зміну концентрації майже непомітно. Тому потрібні сотні таких «сходинок», навіть в разі мінімальних витрат ізотопів. Перехід до продуктивних режимів, що супроводжуються відбором дистиляту D та кубової фракції R, призводить до збільшення числа одиниць перенесу n_t.

Для знаходження висоти контактного простору слід визначити величину фрагмента насадкового шару, відповідного висоті однієї теоретичної тарілки. У літературі цей фактор прийнято називати ВЕТТ. Величина даного чинника і інформації, зосередженої в правій колонці таблиці 2, дозволяє визначити висоту масообмінної частини і габарити колони в цілому. Це, в свою чергу, дає можливість оцінити величину теплових потоків, перейти до проектування компенсаторів теплових деформацій, системи кріогенного забезпечення та розробки технологічного контуру.

Величина ВЕТТ залежить від сукупності конструктивних і експлуатаційних факторів. Зокрема, від діаметра колони, розмірів і типу масообмінних елементів, змочування їх поверхні флегмою.

Таблиця 2

Число теоретичних тарілок і характеристики робочих режимів у верхній і нижній секціях при рідинному живлення ректифікаційної колони неоном з «природною» концентрацією висококиплячого компоненту (^{22}Ne) x_M = 0,0925 та концентраціями вихідних потоків x_D = 0,015 и x_R = 0,9999

Продуктивність колони, %		Верхня секція			Нижня секція			Загалом n_t, шт.
		Флегмове відношення на ділянці $x_D - x_M$ $\lambda^B = \frac{g}{G}$	ЧТТ, n_t^B, шт.	Y_i – координата точок перетину робочих ліній при x=x_M	Флегмове відношення на ділянці $x_D - x_M$ $\lambda^H = \frac{M+g}{G}$	ЧТТ, n_t^H,шт.		
Мінімальна флегма E=1		0,961 (рівнов. крива)	∞	y_{0E} = 0,0895	1,00331	∞		
Проміжні режим	E=0,8	0,969	125,6	y_{08} = 0,0901	1,00265	384	510
	E=0,6	0,977	88,3	y_{06} = 0,0907	1,00199	357	445
	E=0,4	0,984	70,6	y_{04} = 0,0913	1,00132	340	411
	E=0,2	0,992	59,8	y_{02} = 0,0919	1,00066	327	387
Нульове навантаження, E=0		1,0 (діагональ)	52,3	y_{0D} = x_0 = 0,0925	1,0	316	368

Інформація відносно характеристик насадкових структур для ректифікації ізотопів неону надто обмежена. За наявними даними для отримання чистих ізотопних компонентів $x_{20} = (1 - x_R) > 99{,}9\%$ та $x_{22} = x_D > 99{,}9\%$ висота тільки масообмінної частини колони може сягати L = 20 м. Єдиним достовірним джерелом виявлення ВЕТТ є експеримент, проведений в умовах температур $T \approx 28$ К.

При виборі контуру кріогенного забезпечення, розглянуто можливість використання в якості робочого тіла одного із цільових продуктів (^{20}Ne або ^{22}Ne). Однак, таке конструктивне рішення потребує час на заміщення початкового складу (природного неону) в об’ємі холодильного контуру. Цей об’єм включає групу теплообмінників, компресор, газгольдер і з’єднуючі комунікації.

Класична схема охолодження колони за допомогою конденсатора показана на фрагменті рисунка 3,а. Кожен з компресорів в такому рішенні має одне функціональне призначення: $К_{20}$ і $К_{22}$ використовуються для заповнення балонів продукційними ізотопами, а $К_Ц$ забезпечує холодильний цикл, наприклад, водневий.

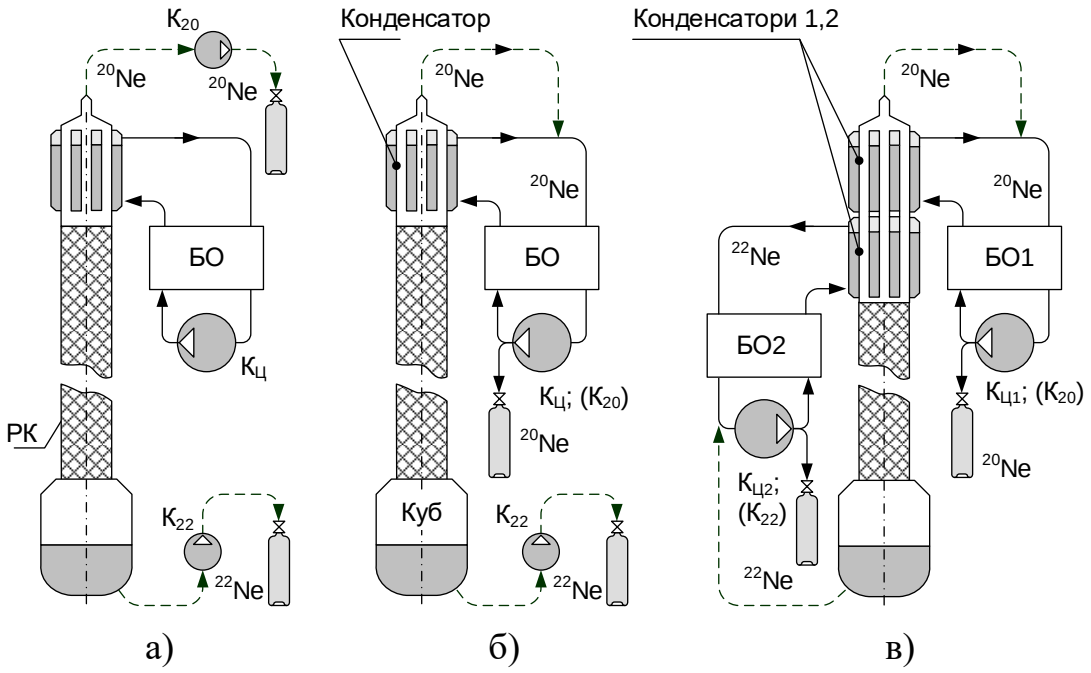


Рис. 3. Ізольовані цикли кріогенного забезпечення з відведенням теплоти за допомогою конденсаторів. РК – контактний простір ректифікаційної колони; БО – блоки охолодження; $К_{20}$ та $К_{22}$ – компресори для наповнення балонів ізотопами ^{20}Ne та ^{22}Ne, відповідно; $К_Ц$ – циркуляційні компресори холодильних циклів

У схемі на рисунку 3,б збережений тільки один продукційний компресор – $К_{22}$. Завдання наповнення балонів концентратом ізотопу ^{20}Ne покладено на циркуляційний компресор холодильного циклу $К_Ц$. З аналізу схем слідує:

– використання одного або двох цільових продуктів в якості робочого тіла в циклі дозволяє скоротити число продукційних компресорів (рис. 3);

– застосування вбудованого холодильного циклу в ізотопній колоні зумовлює можливість використання в якості робочого тіла концентрату низькокиплячого компонента – ^{20}Ne;

– ізольовані цикли кріогенного забезпечення універсальні і допускають використання в якості робочих тіл ізотопні компоненти неону, неон природної концентрації, а також водень і гелій.

Зроблено розрахунок і зіставлення енергетичних характеристик холодильних циклів, використовуваних для забезпечення процесу ректифікації. Найбільш прийнятним типом холодильного циклу для поставленого завдання на рівні $T = 28$ К є дросельний неоновий цикл з попереднім охолодженням робочого тіла в азотній ванні до $T < 70$ К.

У третьому розділі проведена розробка макетної колони і вивчені закономірності низькотемпературної ректифікації неону. Виконано розрахунок елементів контуру кріогенного забезпечення і представлені експериментальні дані відносно розділення ізотопів неону.

Для реалізації такого режиму було розроблено схему установки (рисунок 4). Умовно її можна розділити на два основних контури:

технологічний і кріогенного забезпечення. Кожен з них включає низькотемпературну секцію, розміщену в вакуумному кожусі, і апарати, які встановлюються за межами низькотемпературного блоку. Крім названих контурів до складу установки також входить допоміжне обладнання: прилади хроматографічного і мас-спектрометричного контролю, система зберігання рідкого азоту, що використовується в якості холодоагенту, вакуумне обладнання для підтримки умов роботи ЕВТІ (екранно-вакуумної теплоізоляції).

Найбільш складним вузлом стенду є низькотемпературний блок. В якості системи кріогенного забезпечення прийнятий дросельний неоновий цикл на базі компресора 4,0МК-20/200 з охолодженням колони за допомогою конденсатора. Рекуперація тепла здійснюється в теплообмінниках холодильного циклу. У технологічному контурі рекуперативні теплообмінники не передбачені, оскільки значний час колона може працювати в режимі максимальної флегми без видачі продуктів, коли зворотні потоки відсутні.

Розглянуто варіанти компоновки ректифікаційного блоку і контуру кріогенного забезпечення. Найпростішим варіантом є їх розміщення в єдиному кріостаті.

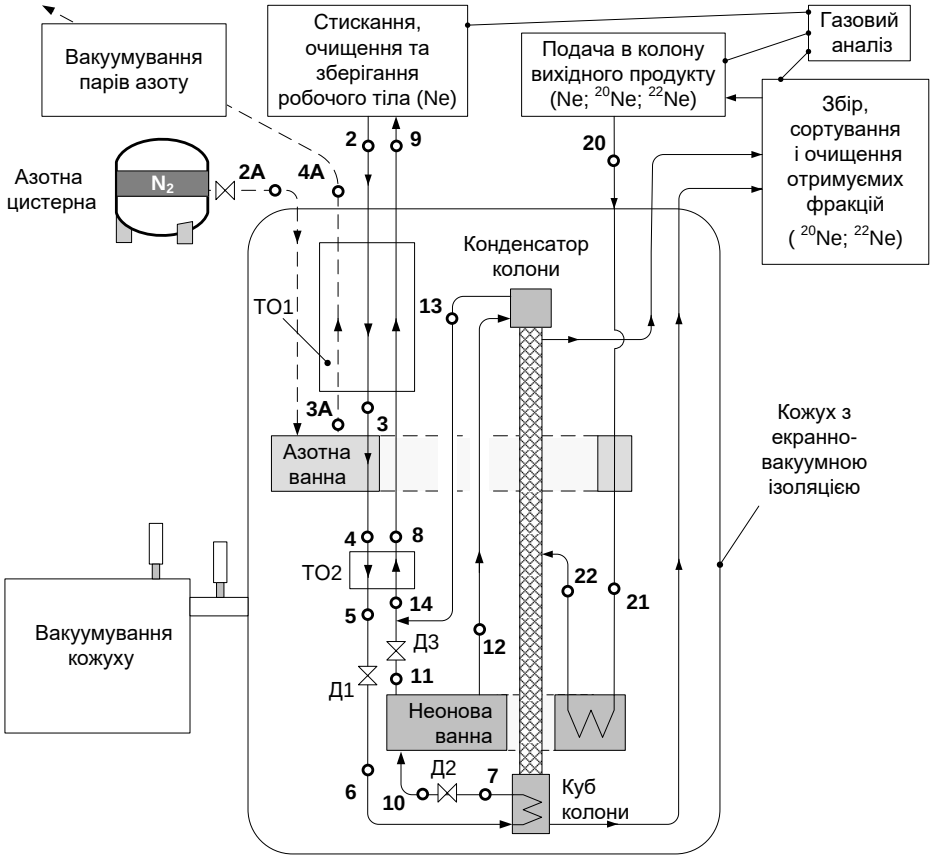


Рис. 4. Схема експериментальної установки

При використанні типового гелієвого кріостату КГ-60/300 корисна висота гелієвої секції становить всього 1 300 мм. З урахуванням об’єму, який зайнятий теплообмінниками і азотною ванною, а також теплоізоляцією фланця, загальна висота для ректифікаційної колони буде не більше 850 мм. В такому випадку

вертикальний габарит її насадкової частини скорочується до 600 мм. Очевидно, що така висота контактного простору недостатня для ефективного розділення неону на ізотопні компоненти. Застосування нестандартних кріостатів із збільшеною висотою виключено через цінові обмеження.

Найбільш прийнятним варіантом компонування є розміщення колони і всіх апаратів низькотемпературного контуру в вакуумному кожусі (рисунок 5). Як випливає з рисунка, колона кріпиться у верхній частині 4 верхньої секції кожуха. Апарати холодильного циклу (13 - 16) монтуються під фланцем 6 верхньої секції кожуха. За рахунок різниці в діаметрах верхньої секції кожуха і фланця 6 з'являється кільцевий простір для розміщення дросельних вентилів 17 і введення трубопроводів.

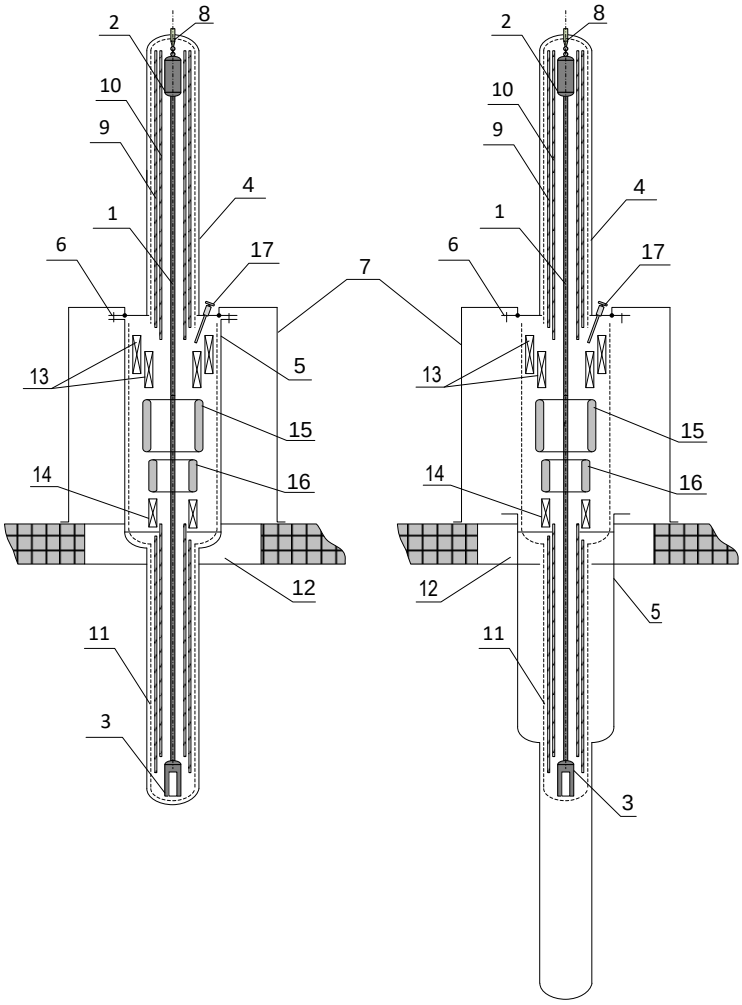


Рис. 5. Компоновка ректифікаційної колони та апаратів холодильного циклу в вакуумному кожусі:

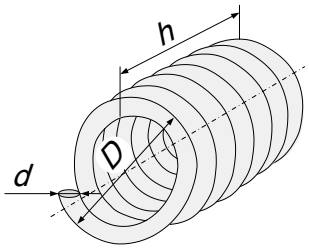
а) – установка у зборі; б) – установка з частково знятою нижньою секцією кожуха 1 – колона; 2 – конденсатор; 3 – куб; 4, 5 – верхня та нижня секції вакуумного кожуха; 6 – фланці; 7 – опора верхньої секції; 8 – підвіска колони; 9 – азотний екран; 10 – неоновий екран; 11 – багатошарова екранно-вакуумна ізоляція; 12 – отвір у перекритті; 13 – головні рекуперативні теплообмінники; 14 – неоновий теплообмінник; 15, 16 – азотна та неонова ванни; 17 – дросельний вентиль.

У період монтажних операцій нижня секція кожуха зміщується вниз приблизно на 1,5 метра, відкриваючи доступ до більшості апаратів і низькотемпературної арматури. Теплообмінники 13, 14 і ванни 15, 16 розташовані співвісною колоні і по суті виконують функції екранів, захищаючи колону 1 в середній її частині від променевої складової теплового потоку.

Проведена серія експериментів, спрямованих на оптимізацію насадкових елементів, що формують контактний простір колони. Рідкий Ne відрізняється малими значеннями поверхневого натягу і в'язкості при досить високій густині. З цієї причини рекомендовані досить щільні типи насадок. При збільшенні щільності насадкового шару зростає питома поверхня елементів і зменшується вільний простір. Одночасно підвищується здатність колони утримувати неонову флегму. Затримуючись в шарі насадки частки рідини зливаються в більш великі області. Внаслідок «захлинання» ускладняється масоперенесення і нижні ділянки колони можуть позбутися «холоду», який переноситься флегмою з боку конденсатора.

Шляхом заміни середніх ділянок колони випробувані кілька типів насадкових елементів. При цьому висота контактного простору у всіх випадках становила $H = 6$ м, а тип насадки і діаметр змінювалися. Досліджені типи насадкових елементів показані на рисунку 6 і таблиці 3. Найбільш характерні результати експериментів представлені в таблиці 4.

СЦ – спірально-циліндрична



СП – спірально-призматична

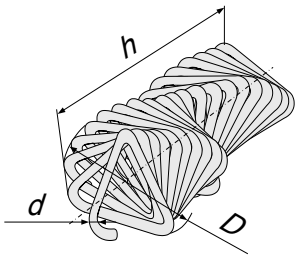


Рис. 6. Геометричні характеристики і зовнішній вигляд насадкових елементів, які використовуються в колонах для отримання стабільних газових ізотопів

Таблиця 3

Конструктивні данні спіральних насадок (D, h, d)

Геометричні характеристики	СП-1,6/0,2	СЦ-1,8/0,2	СП-2,2/0,2
Діаметр спіралі, D, мм	1,6	1,8	2,2
Висота спіралі, h, мм	1,6	1,8	2,2
Діаметр проволоки, d, мм	0,2	0,2	0,2
Число елементів у 1 дм^3, шт.	287 000	202 000	110 000
Відносна поверхня, f, м^2/м^3	4 870	3 900	3 570
Насипна густина, ρ, кг/м^3	1 920	1 550	1 400

Аналіз представлених даних показує, що кращим типом контактного простору є канал з внутрішнім діаметром 25 мм, заповнений спірально-призматичними насадковими елементами типу СП-1,6 / 0,2

Таблиця 4

Залежність ЧТТ від типу насадкових елементів та діаметру контактного простору для колон H = 6 м

Діаметр колони, мм	Тип насадки, (табл. 3)	Концентрація		Фактор розділ. q, (ф. 1)	Число теоретич. тарілок n_t, (ф. 2)	Висота насадки, еквівал. тарілці, мм
		Верх, $y(^{20}Ne)$	Куб $x(^{20}Ne)$			
25	СП-1,6/0,2	0,97	0,02	1584	202,8	29,6
35	СЦ 1,8/0,2	0,95	0,06	298	156,8	38,3
50	СЦ 1,8/0,2	0,97	0,25	97	125,9	47,7
50	СП-2,2/0,2	0,95	0,4	49	106,8	56,2

Контактний простір досліджуваної колони умовно показано на рис. 7.

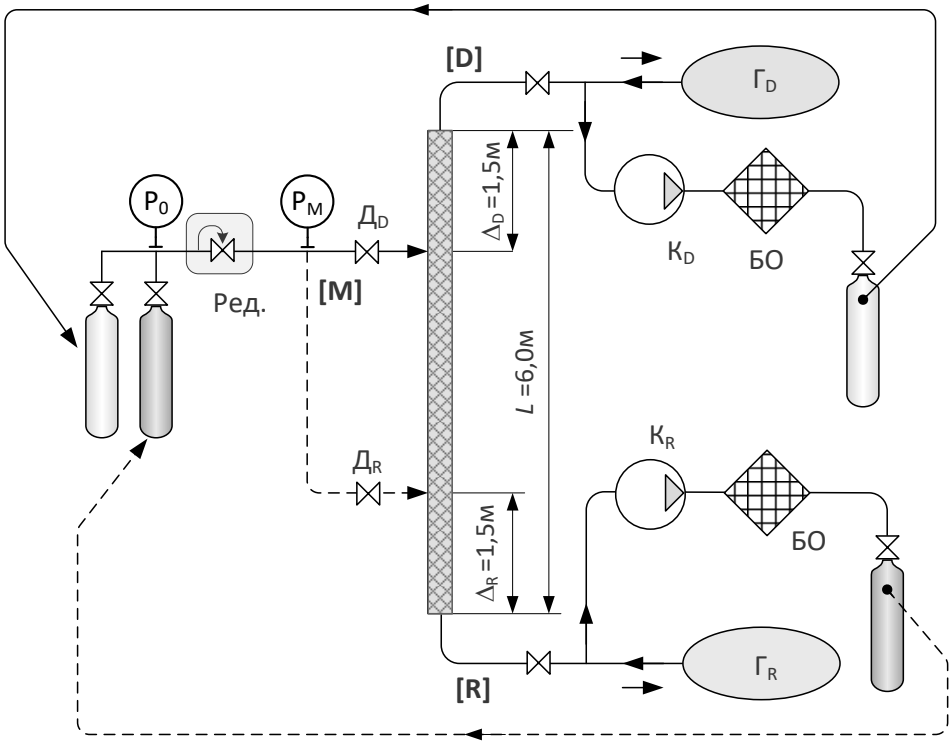


Рис. 7. Схема підключення експериментальної колони:
Ред. – редуктор; [M], [D] та [R], відповідно, вхід суміші, верхня фракція та кубовий продукт; $Д_D$ и $Д_R$ – комутуючі вентилі;
$К_D$ и $К_R$ – компресори; БО – блоки очистки фракцій; $Г_D$ и $Г_R$ – газгольдери верхньої та нижньої фракцій

При висоті $L = 6$ м колона мала дві точки введення вихідного продукту, що були розташовані на відстані $\Delta_D = \Delta_R$ від торців колони. В якості вихідної суміші в колону подавався неон з природним співвідношенням ізотопних компонентів: $y_{20} = 90{,}51$, $y_{21} = 0{,}28$, $y_{22} = 9{,}21$. Отримані фракції легкого і важкого ізотопів збиралися в газгольдері, піддавалися очищенню і використовувалися на черговому етапі сепарації.

В ході експериментів опробуванні кілька режимів навантаження, які характеризуються фактором E. Інтервал зміни навантажень колони становив $E = 20\ldots80\%$ від граничного режиму, що характеризується мінімальним флегмовим відношенням. Приклади послідовностей переробки фракцій показані на рис. 8, 9.

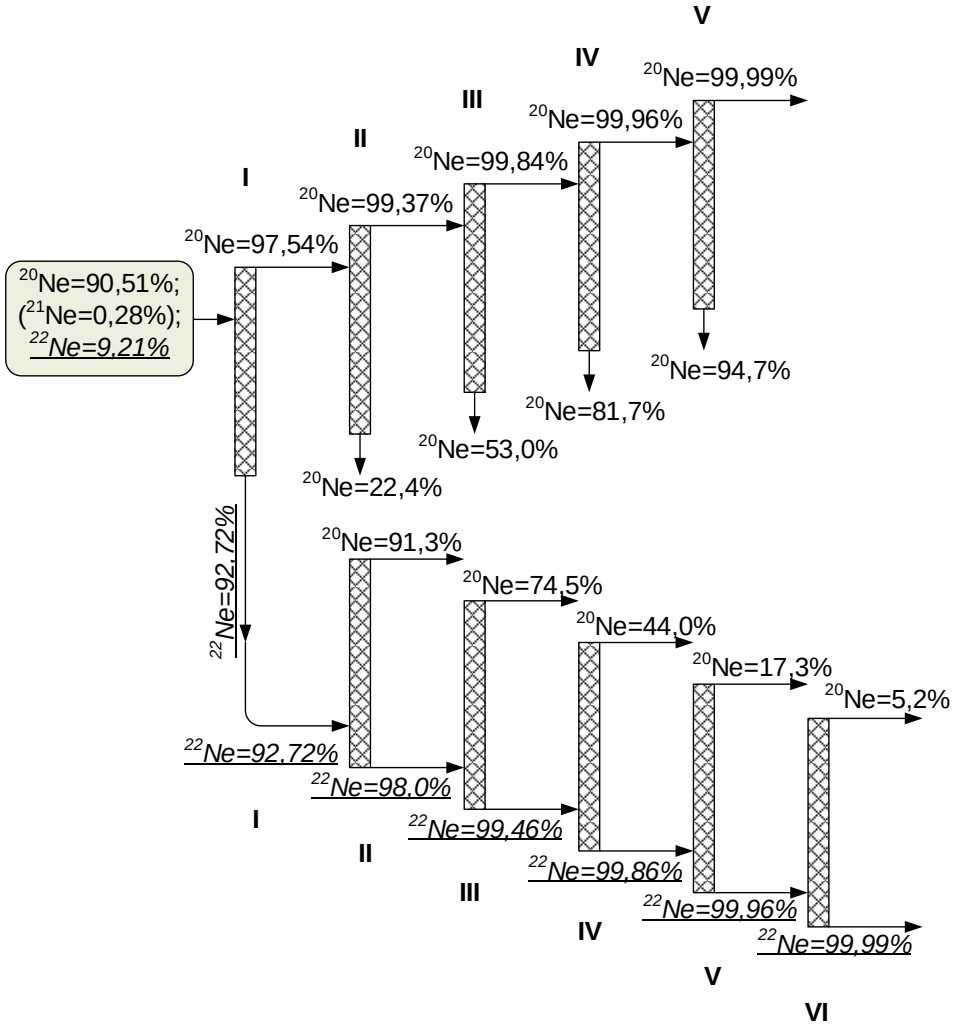


Рис. 8. Зразок технологічної послідовність отримання в одній колоні ^{20}Ne та ^{22}Ne з ізотопною якістю 99,99% при ступені навантаження $E = 40\%$

Оптимальний режим навантаження слід вибирати з урахуванням наявності супутніх операцій. Забезпечення більшого числа стадій переробки $N > 5$ супроводжується значними витратами часу і ресурсів на очистку та стискання фракцій. Тому в якості компромісного рішенням слід прийняти експлуатацію одиночної колони в режимі середніх навантажень $E = 50\pm10\%$).

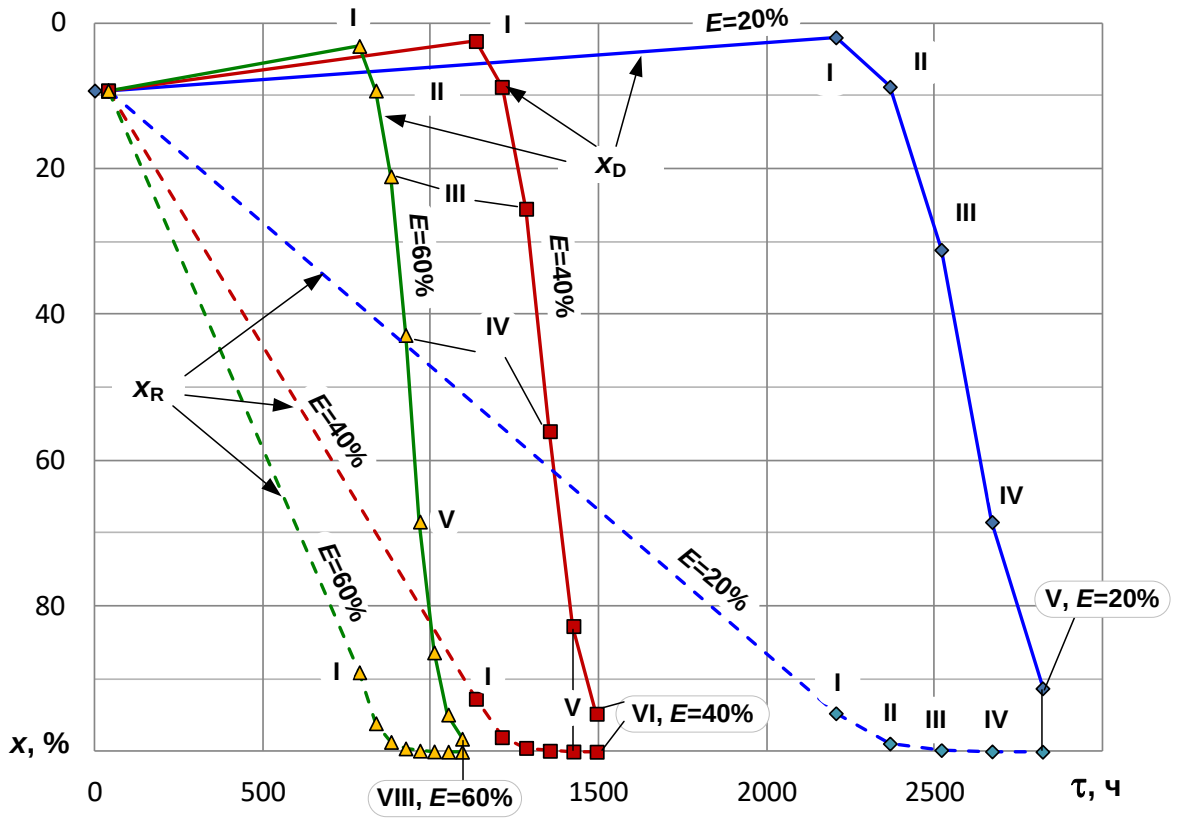
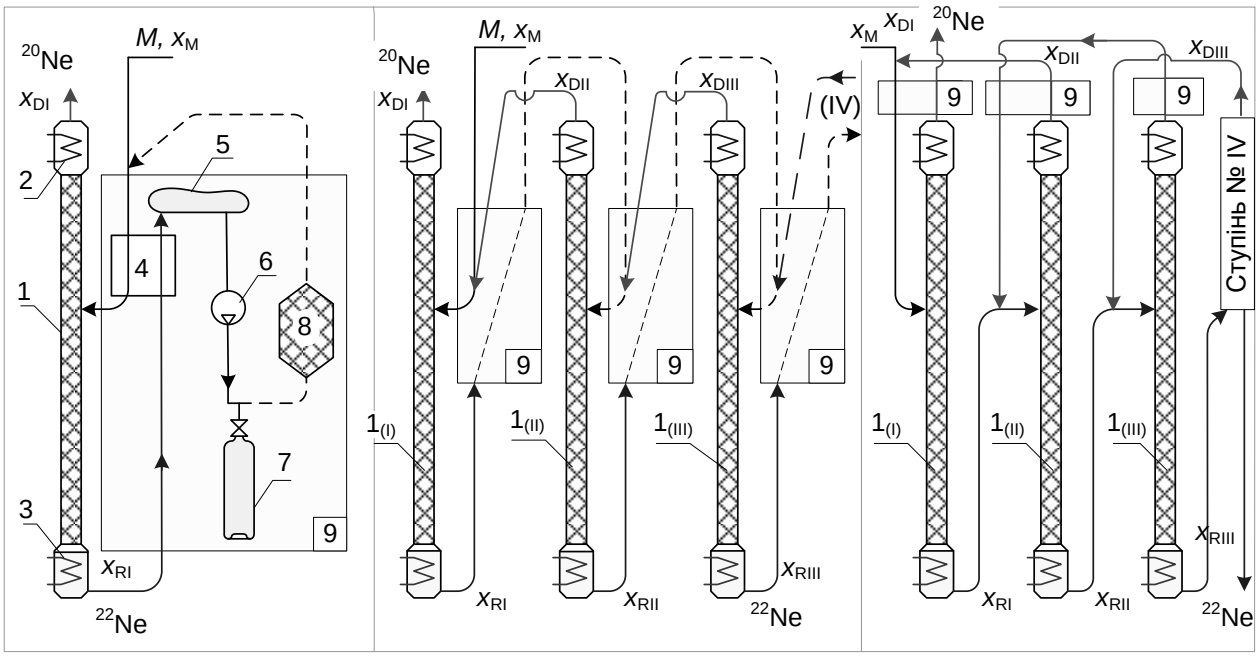


Рис. 9. Залежність концентрації кубової фракції R та верхнього потоку D у процесі багатостадійного (N = 5…8) збагачення важкого ізотопу ^{22}Ne (x_P = 99,99%) при навантаженнях колони E = 20…60%

Спростити багатостадійне виробництво ізотопів і скоротити час отримання заданих об’ємів продукції можна за рахунок переходу до багатоколонних установок. На рисунку 10 показані в порівнянні схеми, в яких послідовно здійснюється збагачення висококиплячого ізотопного компоненту (^{22}Ne).

І в першому, і в другому випадку (рисунки 10а, 10б) подача кубового продукту x_R в колону для повторного розділення супроводжуються низкою непродуктивних процесів. Отримувані в кубах проміжні фракції x_R вимушено відігрівають до температури навколишнього середовища, збирають в газгольдерах, стискають, очищають від домішок, охолоджують і знову впускають в чергову колону (варіант б) або в цю ж колону (варіант а). Звичайно, ці процедури призводять до втрат цільового ізотопного компоненту (^{22}Ne).

Більш перспективним є третій варіант, оскільки в ньому цінні продукти потрапляють безпосередньо в наступні ступені каскаду в холодному вигляді: x_{RI} - в колону 1 (II), x_{RII} - в колону 1 (III) і т.д. При цьому в блоки 9 (збору, зберігання і очищення фракцій) подаються менш цінні продукти, які збагачені відносно дешевим компонентом ^{20}Ne.



а) б) в)

Рис. 10. Варіанти багатостадійного розділення ізотопних з'єднань:
а) на основі однієї і тієї ж ректифікаційної колони; б) в каскаді послідовних колон з нагрівом проміжних фракцій, збагачених цільовими продуктами;
в) в каскаді послідовних колон з нагрівом проміжних фракцій, що збіднені цільовими продуктами
1 – ректифікаційні колони; (I)…(III) – номер ступенів; 2 – конденсатор;
3 – випарник куба; 4 – теплообмінник; 5 – газгольдер; 6 – компресор;
7 – ресивер; 8 – адсорбер; 9 – блок збору, зберігання та очищення фракцій

Експериментальним шляхом визначено тривалість пускового періоду каскадної установки. Охолодження колон від температури навколишнього середовища та накопичення рідкого неону в кубах колон займає 36 ... 48 годин. Після цього в контактних просторах колон відбувається поступова зміна складу в залежності від витратних характеристик і концентрації суміші на вході. Якщо прийняти лінійний закон зміни концентрації по висоті колон, то мінімальний час, необхідний для збагачення цільових продуктів у флегмі визначається таким співвідношенням

$$\tau = \frac{x_{\mathrm{CP}} \cdot V_{\Sigma}}{v_0 \cdot \mathrm{x}_{0\mathrm{I}}} = \frac{x_{\mathrm{DI}} + x_{\mathrm{Rj}}}{2} \cdot \frac{k \cdot \varphi \cdot J \cdot V_{\mathrm{j}}}{v_0 \cdot \mathrm{x}_{0\mathrm{I}}}, \qquad (4)$$

де J – кількість однотипних колон в каскаді; x_{DI}, x_{Rj} и x_{CP} – концентрації цільового продукту в дистиляті першого ступеня I, кубовому продукті останнього ступеня j та середня концентрація; v_0 – витрати продукту на вході, норм. дм^3/год; V_{Σ} – обсяг газоподібної ізотопної суміші, яка утворюється при випаровуванні і відігріванні до нормальних умов вмісту всіх J колон каскаду; $V_{\mathrm{j}} = V_1 = V_2 = \ldots = V_{\mathrm{J}}$ – гідравлічний об`єм однієї колони, дм^3; $\varphi = 0{,}16\ldots0{,}18$ – частка заповнення обсягу рідким неоном; $k = \rho_{\mathrm{G}} / \rho_{\mathrm{L}} \approx 1\,450$

відповідає об`єму неону, норм. дм^3, який утворюється при випаровуванні 1 дм^3 рідини.

Якщо сформувати каскад, наприклад, з 4-х однотипних колон по V_j = 5 дм^3 та забезпечити на вході v_0 = 100 дм^3/ч, то у відповідності з (4) концентрація по висоті каскаду колон встановиться через 260 годин (11 діб).
Для скорочення часу формування флегмової концентрації запропоновано використовувати колони з різним об'ємом $v_I > v_{II} > v_{III} \ldots > v_J$. При цьому початкова ступінь формується високопродуктивною і, відповідно, об'ємною колоною. Це допустимо, тому що вона знаходиться на початку ланцюга і концентрація цільового продукту в ній мінімальна. Останні ступені каскаду, навпаки, формуються з малих колонок, оскільки в них концентрація ^{22}Ne близька до 100% (рис. 11).

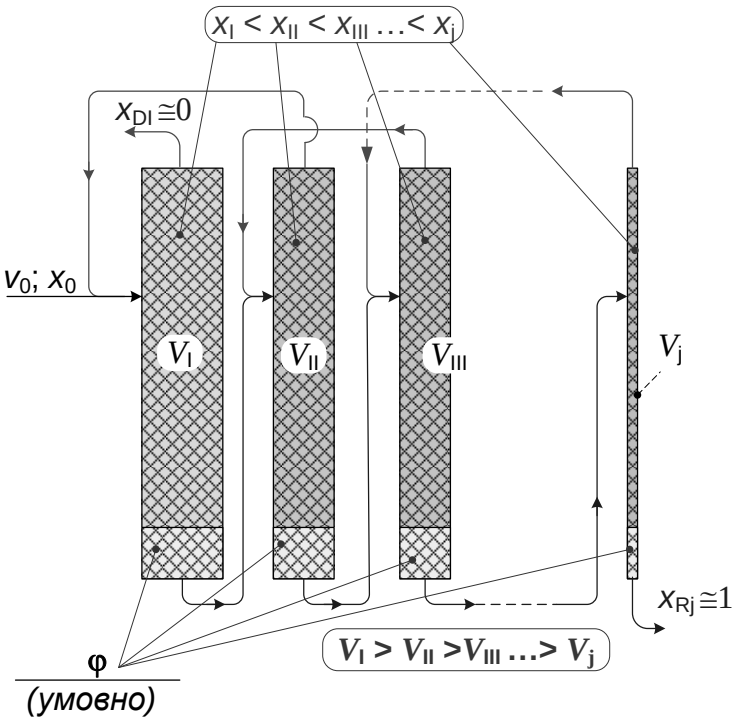


Рис. 11. Спрощена схема каскаду ректифікаційних колон

Альтернативним варіантом створення каскаду колон є перехід до уніфікованих маломасштабних апаратів, кількість яких зменшується від ступеня до ступеня.

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ВИСНОВКИ

1. Для попереднього збагачення неону ізотопними компонентами в лабораторних умовах можна застосувати фронтальну газову хроматографію, термодифузію, відцентрові і газодинамічні види сепарації.

2. Дистиляційний метод сепарації неону на ізотопи при молекулярних масах $M \geq 20$ потребує створення колон з фактором розділення $q > 10^3$ та числом теоретичних тарілок, що вимірюються сотнями одиниць.

3. Застосування в якості робочого тіла концентрату ^{20}Ne і поєднання холодильного та технологічного контурів дозволяє скоротити число компресорів і спростити схему установки за рахунок виключення конденсатора колони.

4. Найбільш прийнятним типом холодильного циклу для забезпечення ректифікації ізотопів неону є дросельний неоновий цикл з попереднім охолодженням робочого тіла в азотної ванні до $T < 70$ К.

5. Підтверджено експериментально доцільність запропонованого концептуального дизайну, що базується на застосуванні кільцевих апаратів, співвісних ректифікаційній колоні.

6. Досліджено колони з висотою контактного простору 6 м і діаметром від 25 до 50 мм. Максимальний фактор розділення і мінімальна еквівалентна висота насадки (ВЕТТ) характерні для колони діаметром 25 мм із спірально-призматичною насадкою розміром 1,6 мм.

7. Для охолодження дослідної колони до робочого стану і накопичення рідини в кубі потрібно від 24 до 30 годин.

8. В умовах обмеженої висоти одиночної ректифікаційної колони досягнення високих ізотопних концентрацій можливо шляхом багаторазового повторення процесу за умови глибокого очищення проміжних фракцій.

9. Очищення згаданих в п. 8 ізотопних фракцій методом адсорбції не призводить до зміни ізотопної концентрації продуктів.

10. Залежно від режиму роботи для виробництва ізотопних компонентів з якістю 99,99% в одиночній колоні потрібно від 5 до 8 послідовних стадій розділення.

11. При великих навантаженнях колони $E > 60\%$ час отримання заданої кількості продукту скорочується, але зростає кількість стадій переробки і витрати на супутні операції.

12. Багатостадійна сепарація, яка базується на застосуванні кількох колон, дозволяє підвищити продуктивність, скоротити витрати на очистку та стискання проміжних фракцій.

УМОВНІ ПОЗНАЧЕННЯ

D – дистилят; E – продуктивність колон; G – масова витрата пари, кг/с; g – масова витрата рідини, кг/с; f – флегмове число; h – ентальпія, кДж/кг; ; n_t – число теоретичних тарілок, шт.; P – тиск, Па; Q – теплота, Вт; q – фактор розділення колони; T – температура по шкалі Кельвіна, К; V – об’єм, м^3; x – концентрація, %; α – коефіцієнт розділення; λ – флегмове відношення.

ОСНОВНІ ПУБЛІКАЦІЇ ПО ТЕМІ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Bondarenko V.L. Cascade units for neon isotopes production by rectification method [Text] / V.L. Bondarenko, Yu.M. Simonenko, O.V. Diachenko, E.V. Matveyev // Low Temperature Physics. – 2013. – Vol.39. – No 5. – pp. 617-622.

Особистий внесок: участь у виконанні розрахунків.

2. Бондаренко В.Л. Криогенное обеспечение ректификационных колонн для получения неона и его стабильных изотопов [Текст] / В.Л. Бондаренко, Э.В. Матвеев, Ю.М. Симоненко, В.Н. Рура // Технические газы. – 2015. – №5. – С. 36-49.

Особистий внесок: розробка математичних моделей і алгоритмів, участь в аналізі результатів розрахунків.

3. Бондаренко В.Л. Разделения неона на изотопные компоненты методом ступенчатой ректификации при *T*=28К [Текст] / В.Л. Бондаренко, Ю.А. Шевич, Ю.М. Симоненко, Э.В. Матвеев // Химическое и нефтегазовое машиностроение. – 2015. – №11. – С. 17-21.

Особистий внесок: участь у виконанні розрахунків.

4. Bondarenko V.L. Separation of neon isotopes by stepwise fractionation at 28 K [Text] / V.L. Bondarenko, Yu.A. Shevich, Yu.M. Simonenko, E.V. Matveev // Journal Chemical and Petroleum Engineering. – 2016. – Vol.51, Issue 11. – pp. 749-754.

Особистий внесок: участь у виконанні розрахунків.

5. Бондаренко В.Л. Разделение неона на изотопные компоненты методом ректификации в одиночной колонне [Текст] / В.Л. Бондаренко, Ю.М. Симоненко, Л.Н. Цветковская, Э.В. Матвеев // Технические газы. – 2016. – №6. – С. 57-66.

Особистий внесок: участь у виконанні розрахунків.

Опубліковані роботи апробаційного характера

6. Бондаренко В.Л. Получение стабильных изотопов неона в полифракционном каскаде насадочных колонн при Т = 28 К [Текст] / В.Л Бондаренко, Ю.М. Симоненко, Э.В. Матвеев // Сборник научных трудов 10-й Международной научно-практической конференции «Криогенные технологии и оборудование. Перспективы развития». – Москва, 2013. – С. 50-51.

Особистий внесок: участь у виконанні розрахунків.

7. Чигрин А.А. Оптимизация конструктивных и эксплуатационных параметров криогенных адсорберов [Текст] / А.А. Чигрин, С.А. Кошевой, Э.В. Матвеев // Сборник научных трудов III Международной конференции с элементами научной школы для молодежи «Инновационные разработки в области техники и физики низких температур». – Москва, 2013. – С. 25-26.

Особистий внесок: аналітичне дослідження, участь у виконанні розрахунків, створення експериментальних стендів.

8. Бондаренко В.Л. Криогенное обеспечение установок для извлечения изотопов неона [Текст] / В.Л Бондаренко, Э.В. Матвеев, Ю.М. Симоненко,

А.А. Чигрин // Сборник научных трудов 12-й Международной научно-практической конференции «Криогенные технологии и оборудование. Перспективы развития». – Москва, 2015. – С. 39-40.

Особистий внесок: постановка задачі, доповідь, участь в аналізі результатів розрахунків.

АНОТАЦІЯ

Матвєєв Е.В. Підвищення ефективності ректифікаційного методу розділення неону на ізотопні компоненти. – Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.05.14 – «Холодильна, вакуумна і компресорна техніка, системи кондиціювання». – Одеська національна академія харчових технологій. МОН України, Одеса, 2017.

Дисертація присвячена вдосконаленню технології отримання стабільних ізотопів неону. Головна увага у роботі приділяється дослідженню методів фазової сепарації у колонах, контактний простір яких формується насадковими елементами з розміром від 1,6 до 2,2 мм.

Розглянуті цикли кріогенного забезпечення процесу ректифікації неону при $T = 28$ К. Запропоновані схемні рішення, які дозволяють за рахунок поєднання технологічного та холодильного контурів скоротити число компресорів та спростити експлуатацію установки. Обґрунтовано використання у якості робочого тіла концентрату ^{20}Ne, що допускає виключення із схеми конденсатора колони. Розраховано динаміку зміни ізотопного складу робочого тіла в циклах охолодження з урахуванням продуктивності та ємності контурів установки.

Розроблені перспективні рішення компоновок дослідної установки, при яких скорочуються зовнішні теплові потоки та знижується питоме використання електроенергії. Експериментальним шляхом отримана інформація відносно характеристик насадкових колон із співвідношенням габаритних розмірів $L/d > 200$. Досліджено динаміку охолодження ректифікаційної установки та проведено оцінку часу, який потрібен для отримання заданих об’ємів ізотопів неону.

Досліджено технологічні послідовності багатостадійної сепарації в одиночній колоні та ступеневих схемах. У роботі містяться рекомендації відносно аналітичному контролю якості отриманих продуктів.

Ключові слова: Неон – Ізотопи – Ректифікаційна колона – Теоретична тарілка – Фактор розділення – Каскад – Мас-спектрометр.

АННОТАЦИЯ

Матвеев Э.В. Повышение эффективности ректификационного метода разделения неона на изотопные компоненты. – Рукопись.

Диссертация на соискание учёной степени кандидата технических наук по специальности 05.05.14 – «Холодильная, вакуумная и компрессорная

техника, системы кондиционирования». – Одесская национальная академия пищевых технологий МОН Украины, Одесса, 2017.

Диссертация посвящена вопросам совершенствования технологии получения стабильных изотопов неона. Основное внимание в работе уделяется исследованию методов фазовой сепарации в колоннах, контактное пространство которых формируется насадочными элементами с определяющим размером от 1,6 до 2,2 мм.

Рассмотрены циклы криогенного обеспечения процесса ректификации неона при T = 28 К. Предложены схемные решения, которые позволяют за счет совмещения технологического и холодильного контуров сократить число компрессоров и упростить эксплуатацию установки. Обосновано применение в качестве рабочего тела концентрата ^{20}Ne, что допускает исключение из схемы конденсатора колонны. Рассчитана динамика изменения изотопного состава рабочего тела в совмещенных циклах охлаждения с учетом продуктивности и емкости контуров установки.

Разработаны предпочтительные компоновочные решения опытной установки, при которых минимизируются внешние теплопритоки и снижаются удельное потребление энергии. Экспериментальным путем получена информация о характеристиках насадочных колонн с отношением габаритов контактного пространства $L/d > 200$, а также определена высота контактного пространства, эквивалентная одной теоретической тарелке.

Изучена зависимость степени извлечения целевых продуктов от состава фракций, получаемых в ректификационной колонне. Представлены схемные решения, обеспечивающие многостадийное разделение неона на ^{20}Ne и ^{22}Ne в одиночной колонне и ступенчато включенных ректификационных аппаратах. Даны примеры технологических последовательностей для извлечения продуктов с изотопной концентрацией > 99,99%. Исследована динамика охлаждения ректификационной установки и рассчитано время, требуемое для получения заданного количества изотопных компонентов при различных флегмовых числах и нагрузках клоны от 20 до 80%. В работе содержатся рекомендации по аналитическому контролю качества получаемых продуктов.

Ключевые слова: Неон – Изотопы – Ректификационная колонна – Теоретическая тарелка - Фактор разделения – Каскад – Масс-спектрометр.

ABSTRACT

Matveev E.V. Improving the efficiency of rectification method of neon isotopes separation. – Manuscript.

The thesis for Candidate of science degree by specialty 05.05.14 – “Refrigerating, vacuum and compressor technique, air conditioning systems”. – Odessa national academy of food technologies, MES of Ukraine, Odessa, 2017.

Thesis work is devoted to issues related to improvement of the technology of getting stable isotopes of neon. The main attention in the thesis is paid to the study of phase separation methods in the columns, contact area of which is formed by packing elements defining the size of 1.6 - 2.2 mm.

Cycles of cryogenic provision of rectification process of neon at T = 28 K have been considered. Circuit solutions that allow to reduce the number of compressors and simplify the operation of the facility by combining technological and refrigeration circuits have been offered. The application of the concentrate 20Ne as a working body that allows for the exclusion from the scheme of the condenser column has been grounded. Dynamics of change of the isotopic composition of the working body in the combined refrigeration cycles, taking into account productivity and capacity of the facility contours has been calculated.

Preferred layout decisions of the pilot plant, using which external heat inputs are minimized and specific energy consumption are reduced, have been developed. Experimentally we have obtained information about the characteristics of the packing columns with the ratio of dimensions of the contact area $L/d > 200$. We have investigated the dynamics of refrigeration of the rectification unit and assessed time necessary for getting the desired quantities of neon isotopes.

Technological sequence of a multi-stage separation in a single column and rectification plans powered step by step have been investigated. The thesis provides recommendations on analytical quality control of the products obtained.

Keywords: Neon – Isotopes – Rectification column – Transfer unit – Separation factor – Cascade – Mass-spectrometer.