

На правах рукописи

МАРУНИЧ СЕРГЕЙ АНДРЕЕВИЧ

**ФАЗОВЫЙ ИЗОТОПНЫЙ ОБМЕН КАК МЕТОД ОЧИСТКИ
ВОЗДУХА ОТ ПАРОВ ТРИТИРОВАННОЙ ВОДЫ**

05.17.02 – Технология редких рассеянных и радиоактивных веществ

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Москва – 2012

Работа выполнена в Российском химико-технологическом университете имени Д.И. Менделеева

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор
Розенкевич Михаил Борисович

Официальные оппоненты: доктор технических наук, профессор
Каграманов Георгий Гайкович,
РХТУ им. Д.И. Менделеева

кандидат химических наук
Шитиков Виктор Владимирович,
ООО «КриоГаз», Москва

Ведущая организация: ОАО «Высокотехнологический научно-исследовательский институт неорганических материалов имени академика А.А. Бочвара»

Защита состоится 01 марта 2012 г. в 16 часов на заседании диссертационного совета Д 212.204.09 в РХТУ им. Д. И. Менделеева (125480 г. Москва, ул. Героев Панфиловцев, д.20, к. 1) в конференц-зале ИМСЭН-ИФХ.

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-библиотечном центре РХТУ имени Д.И. Менделеева.

Автореферат диссертации разослан _____ 2012 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
Д 212.204.09

Растунова И.Л.

Общая характеристика работы

Актуальность темы. Радиоактивный изотоп водорода – тритий – образуется практически на всех стадиях ядерного топливного цикла, кроме его сырьевой составляющей. В тех или иных концентрациях он присутствует в рабочих помещениях ядерных объектов как промышленного, так и энергетического назначения, при хранении отработанного ядерного топлива и, особенно, при его переработке. Опасность трития как радионуклида особенно велика, когда он находится в химической форме воды. Попадая в организм человека и других биологических объектов, он может вызывать необратимые изменения на клеточном уровне. Отсюда следует, что очистка от трития воздуха рабочих помещений и других сбросных газовых потоков на ядерных, а в будущем – термоядерных объектов, является актуальной как для снижения дозовых нагрузок на обслуживающий персонал, так и с экологической точки зрения.

На сегодняшний день на крупных тритийопасных производствах предусматривается многобарьерная система детритизации газов. Основной технологией, применяемой для удаления из газов трития в форме воды, является глубокая их осушка на цеолитах. Эта технология, однако, имеет свои недостатки, обусловленные необходимостью регенерации отработанного цеолита при высокой температуре, что приводит к усложнению технологической схемы узла осушки и большим энергозатратам на регенерацию сорбента.

Фазовый изотопный обмен водяных паров в газах с жидкой водой (ФИО) может являться привлекательной альтернативой адсорбционной технологии. Осуществление этого процесса в противоточном аппарате позволяет достигать практически неограниченной степени детритизации газа при количестве вторичных отходов, не превышающих их количество при применении адсорбционной технологии. Для этого, однако, разделительный аппарат должен работать при экстремально малых плотностях орошения. Поэтому перспективы технологии ФИО применительно к детритизации газов в конечном итоге определяются эффективностью процесса массообмена при противоточном контакте жидкой воды с влажным газом. Экспериментальные данные по этому вопросу в литературе практически отсутствуют.

Работа выполнена в соответствии с проектом «Разработка научных основ технологии детритизации воздуха производственных помещений ядерных и термоядерных объектов», выполняемым в рамках АВЦП Минобрнауки России «Развитие научного потенциала высшей школы (2009-2011 годы)» по подразделу 2.1.2 «Проведение фундаментальных исследований в области технических наук».

Цель работы: исследование эффективности массообмена в процессе детритизации воздуха методом фазового изотопного обмена воды (ФИО) при использовании в противоточном аппарате контактных устройств различного типа (регулярной и насыпной насадки), и разработка адекватного математического описания процесса.

Научная новизна работы:

1. Найдено, что в условиях экстремально малых плотностей орошения (менее 5% от предельной) регулярная насадка из оксидированной меди обеспечивает примерно на порядок величины больший коэффициент массопередачи в процессе ФИО, чем регулярная насадка, изготовленная из нержавеющей стали.
2. Показано, что в условиях малой плотности орошения колонны лимитирующей эффективностью процесса является жидкая фаза.
3. Обнаружено, что при прочих равных условиях определяющее значение для величины степени детритизации воздуха (DF) имеет отношение потоков пара в воздухе и потока жидкой воды, подаваемого на орошение колонны (λ). Получено уравнение, связывающее величины λ и DF.
4. Разработано математическое описание пускового периода работы колонны детритизации воздуха на основе данных об эффективности массообмена в ней.

Практическая значимость работы:

1. Получена база массообменных данных, достаточная для проектирования установок детритизации воздуха при различной производительности этих установок.
2. Показано, что при производительности установок по очищаемому потоку газа до 100-150 нм³/ч целесообразно использовать вместо регулярной насадки медную насыпную насадку СПН.
3. На колонне с высотой около 1м и диаметром 62мм при ее рабочей температуре 298К и потоке очищаемого воздуха 5нм³/ч достигнута величина степени детритизации DF>1800.

На защиту выносятся:

1. Закономерности массообмена в противоточных насадочных колоннах при использовании в них регулярных и насыпной насадок.
2. Математическое описание пускового периода установок детритизации воздуха на основе массообменных характеристик, полученных в стационарном режиме их работы.

Апробация работы: Материалы диссертации докладывались и обсуждались на: 14-й Всероссийской (международной) научной конференции «Физико-химические процессы при селекции атомов и молекул», 2010 г. Звенигород; 9-th International Conference of Tritium Science and Technology, 2010, Nara, Japan; 1-ой и 2-й

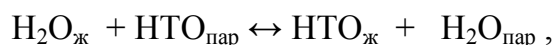
отраслевой конференциях «Вентиляция, газоочистка и аэрозольный контроль на предприятиях атомной отрасли». С.-Петербург, 2008, 2011 гг.

Объем работы: Диссертация состоит из введения, 5 глав, выводов и списка литературы. Работа изложена на 115 страницах машинописного текста, содержит 26 таблиц и 33 рисунка. Список литературы включает 92 наименования.

Публикации: По теме диссертации опубликовано 11 работ, в том числе тезисы 3 докладов, 4 статьи в рецензируемых российских и 3 статьи в англоязычных научных журналах.

Содержание работы

Глава 1 посвящена обзору литературы по теме диссертации. Рассматриваются методы и принципы работы установок по очистке от трития воздуха промышленных объектов. Проводится анализ перспективности использования метода фазового изотопного обмена (ФИО) для детритизации газов. В основе этого метода лежит реакция



причем термодинамика реакции такова, что тритий концентрируется в жидкой фазе. Это обстоятельство обеспечивает принципиальную возможность образования меньшего количества вторичных радиоактивных отходов в виде тритированной жидкой воды по сравнению с используемым в настоящее время адсорбционным методом.

Глава 2 посвящена выбору типа и материала насадочных элементов для колонн ФИО, на которых может осуществляться очистка воздуха от трития с переводом его из паровой в жидкую фазу. Эксперименты проводились на противоточной установке по методике колонны с независимыми потоками (рис.1). Использована колонна ФИО с внутренним диаметром 62 мм и высотой насадочного слоя до 112 см при линейных скоростях газа до 1,84 м/с. Температура проведения экспериментов изменялась от 12 до 60°C.

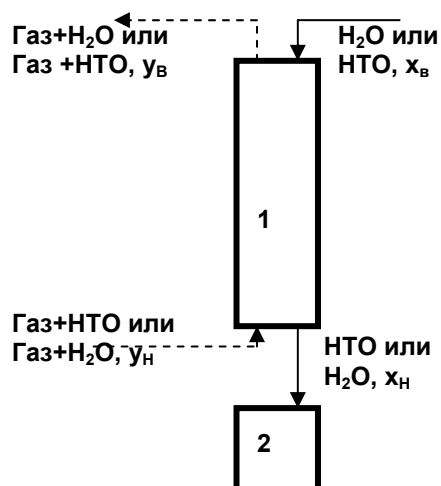


Рис 1. Принципиальная схема экспериментальной установки.

1 – колонна ФИО, 2 – емкость приема вторичных отходов.

В состав установки входят система предварительного насыщения воздуха парами воды, средства дозирования потоков, термостатирования колонны и потоков, контрольно-измерительные приборы, не показанные на принципиальной схеме.

Учитывая, что для условий работы промышленных установок детритизации газов необходимо перерабатывать большие его потоки (до нескольких тысяч м³/ч), первоначальный выбор был сделан в пользу регулярных насадок, обладающих минимальными значениями гидравлического сопротивления при максимальных нагрузках по потокам. Среди регулярных насадок наилучшими характеристиками обладают насадки фирмы Sulzer. В работе исследованы насадки из гофрированной сетки, изготовленной из нержавеющей стали и «черненной» меди. Элемент насадки представляет собой цилиндрический блок высотой 160 мм и диаметром 62 мм.

Как следует из рис.1, опыты проводились в двух режимах: при подаче в колонну воды, содержащей тритий, и воздуха, насыщенного парами природной воды, и, наоборот – при питании колонны водой природного изотопного состава и воздухом, насыщенным парами тритированной воды. В результате изотопного анализа проб, отобранных после достижения колонной ФИО стационарного состояния, по результатам экспериментов рассчитывали:

– число теоретических ступеней разделения (ЧТСР)
$$n = \frac{\ln\left(\frac{\Delta x_H}{\Delta x_B}\right)}{\ln \frac{\alpha}{\lambda}} = \frac{\ln \frac{\alpha y_H - x_H}{\alpha y_B}}{\ln \frac{\alpha}{\lambda}}, \quad (1)$$

где α – коэффициент разделения ФИО при данной температуре в колонне,
 $\lambda = G_{H_2O}/L_{H_2O}$ – соотношение потоков водяного пара в воздухе и воды,

– высоту, эквивалентную теоретической ступени разделения (h_3): $h_3 = H/n$, , (2)

где H – высота насадочного слоя в колонне.

– высоту единицы переноса ВЕП $h_{ov} = h_3 \cdot \frac{\alpha - \lambda}{\alpha} / \ln \frac{\alpha}{\lambda}$, (3)

– объемный коэффициент массопередачи $K_G = G_{H_2O}/(S \cdot h_{ov})$, (4)

где S – площадь сечение колонны.

– степень детритизации $DF = y_H/y_B$. (5)

Результаты экспериментов, полученных при использовании насадки из нержавеющей стали, приведены в табл. 1, а при использовании медной оксидированной насадки – в табл.2.

Из сравнения данных, приведенных в табл. 1 и 2 следует, прежде всего, что использование медной оксидированной насадки позволяет достигнуть значительно большей (до порядка величины) эффективности процесса ФИО в сопоставимых условиях. При этом для обеих насадок объемный коэффициент массопередачи возрастает с увеличением потока воздуха и температуры, что обусловлено как изменением кинетических параметров процесса (например, коэффициентов

диффузии), так и увеличением количества водяных паров в воздухе вследствие возрастания парциального давления паров воды.

Таблица 1.

Эффективность ФИО на насадке из нержавеющей стали

№ пп	$t_{\text{кол.}}$ °C	P , кПа	$G_{\text{возд.}}$ м ³ /ч	$G_{\text{H}_2\text{O}}$, г/ч	$L_{\text{H}_2\text{O}}$, г/ч	$\lambda_{\text{к}}$	$h_{\text{э}}$, см	ВЭП, см	K_G моль H ₂ O/ (м ³ ·с)	$K_G^* = K_G \cdot$ ($P_{30\text{H}_2\text{O}} /$ $P_{\text{TH}_2\text{O}}$)
1	30	4,25	12	421	1403	0,31	118	67,0	3,2	3,2
2	30	4,25	22	772	1838	0,43	117	77,0	5,1	5,1
3	40	7,38	12	757	1352	0,57	41,2	30,5	12,7	7,3
4	60	19,9	12	2228	2561	0,85	39,2	35,2	32,3	7,2

Таблица 2.

Эффективность ФИО на медной оксидированной насадке

№ пп	$t_{\text{кол.}}$ °C	P , кПа	$G_{\text{возд}}$ м ³ /ч	$G_{\text{H}_2\text{O}}$, г/ч	$L_{\text{H}_2\text{O}}$, г/ч	$\lambda_{\text{к}}$	$h_{\text{э}}$, см	ВЭП, см	K_G , моль H ₂ O/ (м ³ ·с)	K_G^*
1	20	2,34	6	121	133	0,88	4,7	4,2	14,7	25,1
2	20	2,34	12	228	251	0,93	6,7	6,2	18,8	34,1
3	30	4,25	6	224	277	0,84	6,2	5,5	20,8	19,6
4	30	4,25	12	422	454	0,89	6,6	6,0	35,9	35,9
5	40	7,38	6	379	416	0,89	5,1	4,7	41,2	23,7
6	40	7,38	20	1262	1753	0,75	7,9	6,6	97,7	56,2
7	50	12,3	6	668	668	1,04	3,1	3,1	110,1	37,9
8	50	12,3	20	2228	2424	0,96	7,8	7,4	153,8	52,9

В табл. 1 и 2: P – парциальное давление паров воды при $t_{\text{кол.}}$, K_G^* – объемный коэффициент массопередачи, приведенный к температуре 30°

Однако величина приведенного коэффициента массопередачи K_G^* , учитывающая оба эти фактора, возрастает в диапазоне температур от 30 до 40°C и практически не изменяется при дальнейшем увеличении температуры. Отсюда следует, что проводить процесс детритизации газов методом ФИО при высоких температурах нецелесообразно.

Значительно более высокую эффективность процесса ФИО при использовании медной оксидированной насадки можно объяснить тем, что эта насадка значительно лучше смачивается водой. В условиях использования малых плотностей орошения водой это приводит к увеличению поверхности контакта

между фазами в колонне. Для подтверждения этого приведем экспериментальные данные по определению статической задержки на блоке насадки, изготовленного из различного материала. Для стальной насадки средняя величина $N_{ст}=7.3\pm 1.5$ г/блок, для медной оксидированной – 10.9 ± 2.0 г/блок, то есть примерно в полтора раза больше

Важно отметить, что процесс ФИО применительно к детритизации газов в целях уменьшения количества образующихся вторичных радиоактивных отходов должен проводиться при минимальном потоке орошающей воды. Поэтому вопрос смачиваемости насадки и образование пленки воды всей ее поверхности имеет принципиальное значение. С учетом этого для определения оптимальных условий проведения процесса ФИО в дальнейшем эксперименты проводились при $t=25^{\circ}\text{C}$ на медной оксидированной насадке.

Глава 3 посвящена исследованию закономерностей процесса фазового изотопного обмена на медной оксидированной насадке.

Измерение гидравлического сопротивления колонны проводилось при потоках воздуха от 5 до 20 $\text{м}^3/\text{ч}$ и значениях $\lambda = 0.9 - 1$. При этом предварительно измерялось сопротивление колонны, не содержащей насадки ($\Delta P_{\text{кол. без нас.}}$), заполненной сухими блоками насадки ($\Delta P_{\text{кол. с сух. нас.}}$), и колонны в условиях орошения ее водой ($\Delta P_{\text{влажн. нас.}}$). Полученные результаты представлены в табл. 3.

Таблица 3.

Гидравлическое сопротивление колонны в зависимости от потока воздуха

$$H_{\text{нас}}=96\text{см}, L_{\text{H}_2\text{O}}=0.13\div 0.5 \text{ кг/ч}$$

$G_{\text{возд.}}$ $\text{м}^3/\text{ч}$	$\Delta P_{\text{кол. без нас.}}$ Па	$\Delta P_{\text{кол. с сух. нас.}}$ Па	$\Delta P_{\text{влажн. нас.}}$ Па	$(\Delta P_{\text{вл. нас.}} - \Delta P_{\text{кол.}})/H_{\text{кол}}$ Па/м
5	50	100	100 - 120	50-70
7.5	110	200	205 - 230	95-120
12	230	440	450 - 460	230-240
16	400	750	840 - 860	450-470
20	580	1100	1150 - 1210	600-640

В последнем столбце таблицы приведено сопротивление собственно насадки в расчете на 1 м ее высоты. Как видно, сопротивление колонны с орошаемой насадкой всего лишь примерно в 2 раза превышает сопротивление пустой колонны. Обработка полученных данных в логарифмических координатах позволила получить следующую зависимость гидравлического сопротивления от потока воздуха:

$$\Delta P_G = 60 \cdot (0.2 G_{\text{возд}})^{1.75}, \text{ Па/м} \quad (6)$$

где $G_{\text{возд}}$ – величина потока воздуха, $\text{нм}^3/\text{ч}$.

Эксперименты по определению зависимости эффективности массообмена от соотношения потоков были проведены при потоке воздуха 12 и 16 $\text{нм}^3/\text{ч}$ в колонне с $H_{\text{нас}}=96\text{см}$ при $T_{\text{кол}}=298\text{К}$. Результаты приведены в табл. 4.

Таблица 4.

Зависимость массообменных характеристик процесса от соотношения потоков паров воды в воздухе и воды

$G_{\text{возд}}$ $\text{нм}^3/\text{ч}$	λ	ВЭТС, см	ВЭП, см	K_G , $\text{моль}/\text{м}^3\text{с}$	DF	DF _{расч}
12	0.86	9.7	8.6	18.6	52.0	45.1
12	1.035	7.9	7.7	20.7	21.8	18.1
16	0.77	9.8	8.7	24.5	101.2	98.7
16	0.97	9.1	8.6	24.7	22.7	22.7
16	1.062	7.4	7.3	29.1	15.5	16.4

Из приведенных данных следует, что в исследованном диапазоне λ величина коэффициента массопередачи в пределах точности эксперимента не зависит от λ . При потоке воздуха $12\text{нм}^3/\text{ч}$ среднее значение K_G составляет 19.7 ± 1.5 $\text{моль}/\text{м}^3\text{с}$, а при потоке $16\text{нм}^3/\text{ч}$ - $26.1 \pm 3,0$ $\text{моль}/\text{м}^3\text{с}$, что хорошо согласуется с данными из табл. 2. При этом наблюдается резкая зависимость величины DF от соотношения потоков. При изменении соотношения потоков от 0.77 до 1.06 степень детритизации уменьшается практически на порядок с 108 до 18. Путем преобразования уравнения (1) можно получить следующее уравнение для зависимости степени детритизации от соотношения потоков:

$$DF = \frac{\lambda}{\alpha - \lambda} \left[\left(\frac{\alpha}{\lambda} \right)^{n+1} - 1 \right], \quad (7)$$

где n - ЧТСР в колонне.

Полученная зависимость иллюстрируется на рис. 2. Как видно, степень детритизации экспоненциально возрастает с понижением величины λ (увеличением потока питающей воды), причем экспериментально полученные значения DF хорошо согласуются с расчетными. Это означает, что существует принципиальная возможность обеспечить необходимую степень очистки на колонне заданной высоты, варьируя поток питания,

Эксперименты по определению зависимости эффективности массообмена от линейной скорости газа в колонне были проведены при потоках воздуха от 5 до

20нм³/ч, что соответствует изменению линейной скорости воздуха в сечении колонны от 0,46 до 1,84 м/с. Температура в колонне – 298К, Н_{нас}=96см. Результаты опытов приведены в табл. 5.

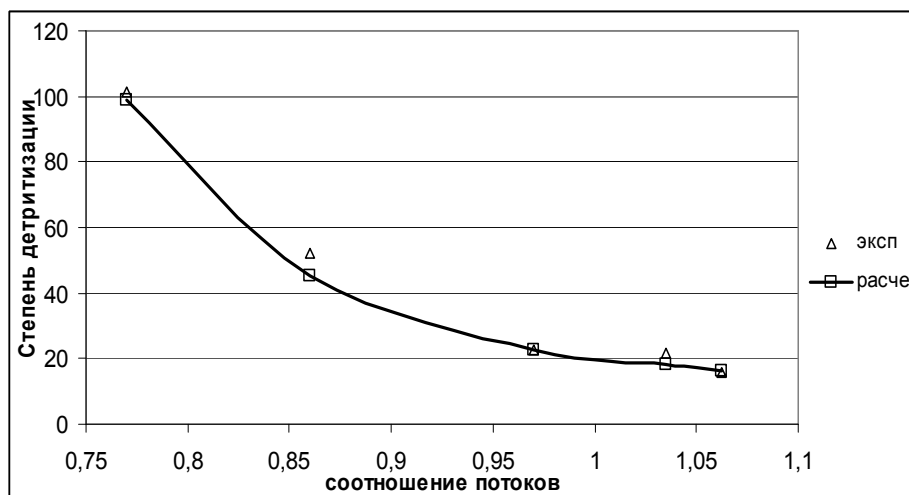


Рис. 2. Зависимость степени детритизации от соотношения потоков

Таблица 5.

Зависимость массообменных характеристик процесса изотопного обмена от линейной скорости газа в колонне. T_{кол}=298К

G _{возд} , нм ³ /ч	5	7	12	16	20
W _{лин} , м/с	0.46	0.64	1.10	1.47	1.84
λ	1.085	1.020	1.10	1.045	0.973
ВЭТС, см	4.6	5.9	7.9	6.9	9.6
ВЕП, см	4.6	5.7	7.7	6.8	9.6
K _G , моль/м ³ с	14.4	16.3	20.7	31.3	29.2

Из приведенных данных видно, что при увеличении потока воздуха в четыре раза коэффициент массопередачи растет примерно в 2 раза, причем при значениях G_{возд} =16-20 нм³/ч значение K_G в пределах погрешности эксперимента одинаковы. Такая закономерность изменения K_G объясняет рост ВЕП при увеличении потока очищаемого газа.

В табл. 6 приведены результаты экспериментов, целью которых было *определение лимитирующей стадии в процессе массопереноса* между паро-газовой и жидкой фазами. В этих опытах при фиксированном газовом потоке, его степени насыщения (100 отн.%) и температуре изменяли поток питающей воды в широком интервале. Температура, при которой проведены опыты, составляла 12⁰С, что соответствует равновесной температуре, при которой будет работать колонна ФИО

в адиабатических условиях, после насыщения парами воды в ее нижней части воздуха с исходной влажностью 38 отн.% при температуре 20⁰С.

Таблица 6

Зависимость массообменных характеристик процесса от соотношения потоков водяных паров в воздухе и воды. $G_{\text{возд.}}=12 \text{ нм}^3/\text{ч}$, $T_{\text{кол.}}=285\text{К}$, $H_{\text{нас.}}=112 \text{ см}$

№	$L_{\text{H}_2\text{O}}$, г/ч	$\lambda_{\text{конц}}$	ЧТСР,	ВЭТС, см	ВЕП, см	K_G , моль/м ³ с	$DF_{\lambda_{\text{конц}}}$	$DF_{\lambda=1}$
1	121	1.068	15.1	7.42	7.3	9.5	22	40
2	137	0.897	12.4	9.03	8.1	8.9	69	28
3	183	0.707	10.5	10.7	8.6	8.0	309	21
4	246	0.526	8.1	13.9	9.8	7.0	804	14.5
5	570	0.229	5.1	20.8	10.4	6.7	6176	8.6

Как следует из данных, приведенных в табл. 6, при изменении соотношения потоков в широких пределах существует зависимость между значениями высоты единиц переноса и потоком питающей воды. Причиной этого является увеличение толщиной пленки жидкости на поверхности насадки при росте потока воды.. Это означает, что изученных условиях лимитирующей эффективностью массообмена стадией является диффузия тритированной воды в жидкой фазе.

Для подтверждения возможностей метода ФИО в процессе детритизации газа проведен *демонстрационный эксперимент*. Задавшись величиной степени очистки не менее 1000 на колонне с высотой насадочного слоя 96см по выражению (7) можно получить, что λ должна составлять не более 0.68. Условия проведения демонстрационного эксперимента и его результат приведены в табл. 7.

Таблица 7

Результаты демонстрационного эксперимента. $T_{\text{кол.}}=298\text{К}$, $H_{\text{нас.}}=96 \text{ см}$

$G_{\text{возд.}}$, нм ³ /ч	λ	ВЭТС, см	ВЕП, см	K_G , моль/м ³ с	DF	$DF_{\text{расч}}$
5	0.68	6.8	6.9	11.9	1863	2076

Как видно, на колонне с высотой насадочного слоя меньше 1 м получена степень детритизации воздуха более 1800. Это результат, с нашей точки зрения, достаточно убедительно свидетельствует о перспективности использования метода ФИО для детритизации газов.

Глава 4 посвящена *адаптации метода ФИО применительно к очистке малых потоков воздуха*, например, при работе с радиоактивными веществами в боксах. В

этом случае потоки очищаемого воздуха могут составлять десятки м³/ч, а диаметр колонн ФИО – менее 100 мм. Для таких колонн представляется целесообразным использовать вместо дорогостоящей регулярной насадки значительно более доступную насыпную насадку. В настоящей работе была исследована возможность использования в этих целях спирально-призматической насадки СПН, изготовленной из меди с последующим ее черчением.

Для проведения экспериментов была использована спирально-призматическая насадка, с размером элемента 3x3x0.2 мм. Опыты были проведены при температуре в колонне ФИО 298К и потоке воздуха $G_{\text{возд.}}=12\text{м}^3/\text{ч}$. Высота слоя насадки в колонне изменялась в диапазоне от 112 до 43см. Насадка перед загрузкой в колонну подвергалась обработке различными способами¹:

1. после изготовления она была обезжирена и промыта дистиллированной водой, но затем длительное время хранилась в сухом виде на воздухе
2. перед непосредственной загрузкой в колонну насадка была обезжирена с использованием ПАВ и ацетона, промыта и влажной загружена в колонну,
3. обезжиренная насадка перед загрузкой в колонну была дополнительно обработана активирующим раствором Экомет-504.

Результаты проведенных экспериментов представлены в табл. 8.

Таблица 8

Результаты экспериментов по определению эффективности СПН в процессе ФИО
ВОДЫ

Способ подготовки насадки	Время от момента загрузки колонны, ч	$L_{\text{H}_2\text{O}}$, см ³ /ч	λ	$\Delta P_{\text{кол}}/H$, Па/м	$\Delta H_{\text{нас}}/H$, см ³ /м	h_z , см	$h_{\text{оу}}$, см	$K_{\text{оув}}$, мольН ₂ О/м ² с
1	0	331	0.95	3700	-	28	26	6.2
2	0	286	1.10	4350	270	0.64	0.65	248
2	195	317	0.98	3260	205	2.9	2.7	59.6
2	550	315	1.00	3200	220	3.4	3.3	48.8
2	2850	335	0.94	2770	120	29	27	6.0
3	0	330	0.95	3270	177	2.0	1.9	84.7
3	310	340	0.91	3170	160	2.4	2.2	73.2
3	4080	335	0.94	3200	163	2.1	2.0	80.5

Анализируя полученные данные, следует, прежде всего, отметить, что способ предварительной подготовки насадки оказывает очень большое влияние на эффективность массообмена. При загрузке в колонну сухой насадки, длительное

¹ Автор выражает благодарность за разработанную методику подготовки насадки к.т.н. И.Л. Селиваненко

время хранящейся на воздухе (способ 1) величины ВЭТС и ВЕП превышают 20см и примерно в 3 раза больше, чем для регулярной насадки из черненой меди в аналогичных условиях (7.5-8.5см, см. табл. 2). Насадка, обработанная по способу 2, первоначально обладает высокой эффективностью массообмена. Однако с течением времени величины ВЭТС и ВЕП увеличиваются и через 2800 часов эффективность этой насадки становится одинаковой с насадкой, обработанной по способу 1. Дополнительная обработка насадки активирующим раствором Экомет-504 приводит к тому, что эффективность массообмена остается стабильно высокой даже через 4000 часов после начала эксперимента, причем значения K_G для такой насадки примерно в 4 раза выше величин, полученных на регулярной насадке из черненой меди, а величины ВЕП, соответственно, в 4 раза меньше в сопоставимых условиях эксперимента.

Из сравнения величины гидравлического сопротивления СПН и регулярной насадки следует, что в сопоставимых условиях (при $G_{\text{возд}}=12\text{м}^3/\text{ч}$) величина $\Delta P_{\text{кол}}/H$ для СПН примерно в 14 раз выше, чем для регулярной насадки (3200 Па/м для СПН против 235 Па для регулярной).

Полученные массообменные данные для регулярной и нерегулярной насадок могут быть использованы в расчете проектируемых установок. В качестве примера приведем результаты расчета установок очистки воздуха $1500\text{ м}^3/\text{ч}$ для колонны с насадкой Sulzer и $50\text{ м}^3/\text{ч}$ для колонны с насадкой СПН $3*3*0,3\text{ мм}$ при заданной степени очистки $DF=10^5$. Материал насадок – черненная медь. По расчетным данным колонна, заполненная насадкой Sulzer, будет иметь высоту насадочного слоя в 8,54 м при диаметре 0,70 м, при этом общее сопротивление насадочного слоя будет составлять 2кПа. Колонна, заполненная СПН, будет иметь следующие габариты – высота насадочного слоя 2.24 м, диаметр колонны 0,13 м, сопротивление – 87,2 кПа. Очевидно, что окончательный выбор в пользу того или иного типа насадки должен являться предметом более детальных технико-экономических расчетов для каждой конкретной задачи детритизации и каждого производства.

Глава 5 посвящена *разработке математической модели, описывающей процесс работы колонны фазового изотопного обмена во времени*. Эта задача является актуальной для систем с малым коэффициентом разделения, который присущ процессам изотопного обмена. В этих процессах профиль концентраций по колонне устанавливается значительное время, в течение которого степень очистки разделительной установки будет сильно изменяться.

Математическая модель разработана с учетом следующих допущений:

1. инерционные свойства колонны определяются удерживающей способностью колонны по жидкости, влиянием находящегося в колонне пара на динамические характеристики колонны можно пренебречь,
2. эффективность теоретических ступеней разделения (ТСР) постоянна по всей высоте колонны,
3. потоки пара и жидкости постоянны по секциям колонны,
4. для описания движения потоков применяется модель идеального вытеснения,
5. в первый момент времени концентрация трития в выходящем из колонны паре равна нулю.

В основе модели лежит дифференциальное уравнение материального баланса:

$$L_{ae} (x_{i+1} + x_i) - G_i (z_{i-1} - z_i) = \Delta H \frac{dx_i}{d\tau}, \quad (8)$$

ΔH – задержка воды на каждой ТСР колонны, см³;

dx_i – изменение концентрации трития в жидкости на i -тарелке за момент времени $d\tau$.

Переходя от дифференциалов к приращениям, для всей колонны, состоящей из n теоретических тарелок, можно записать n линейных уравнений:

$$\begin{aligned} \left(x_2 + \lambda z_0 - x_1 \left(1 + \frac{\lambda}{\alpha} \right) \right) &= \frac{\Delta H}{L_{ae}} \frac{\Delta x_1}{\tau} \\ \left(x_{i+1} + \lambda z_{i-1} - x_i \left(1 + \frac{\lambda}{\alpha} \right) \right) &= \frac{\Delta H}{L_{ae}} \frac{\Delta x_i}{\tau} \\ \left(0 + \lambda z_{n-1} - x_n \left(1 + \frac{\lambda}{\alpha} \right) \right) &= \frac{\Delta H}{L_{ae}} \frac{\Delta x_n}{\tau} \end{aligned} \quad (9)$$

Расчет проводится по методике «от тарелки к тарелке», последовательно решая систему (9) только для первой, первой и второй и т.д. тарелок. Расчет ведется до тех пор, пока концентрация трития в паре, покидающем верхнюю теоретическую тарелку, перестанет изменяться.

Для исследования кинетики выхода колонны в стационарное состояние и ее сопоставления с результатами расчета по математической модели был проведен эксперимент при потоке воздуха 12 нм³/ч и температуре 298К. В колонну было загружено 7 блоков насадки, т.е. высота насадочного слоя составляла 112см. К моменту подачи тритированного воздуха в колонну в ней уже была накоплена динамическая задержка воды, не содержащей тритий. Величины задержки были определены предварительно и составляют: статическая – 76.8мл, динамическая – 74.0мл, суммарная задержка по колонне равна 150.8мл. Поток питающей воды составлял 0.32кг/ч. В ходе эксперимента периодически отбирали пробы воды,

выходящей из колонны, и конденсата паров из воздуха, покидающего колонну. Полученные данные приведены в табл. 9.

Таблица 9.

Кинетика изменения концентраций

τ , мин	0	15	30	60	120	180	240
$X_{\text{нас}}$, МБк/кг	99.1	100.2	98.3	99.2	-	98.5	98.2
$X_{\text{вых}}$, МБк/кг	-	47.4	77.5	78.8	74.6	77.8	-
$Y_{\text{вых}}$, кБк/кг	-	-	202	906	1239	1308	1290

Расчет массообменных характеристик, проведенный по значениям стационарных концентраций, приводит к следующим результатам: ВЭС=8.4см, ВЕП=7.4см, $K_G=21.6 \text{ мол/м}^3 \cdot \text{с}$.

На рис. 3 проведено сравнение экспериментальных и расчетных (по изложенному выше алгоритму) данных для проведенного кинетического эксперимента.

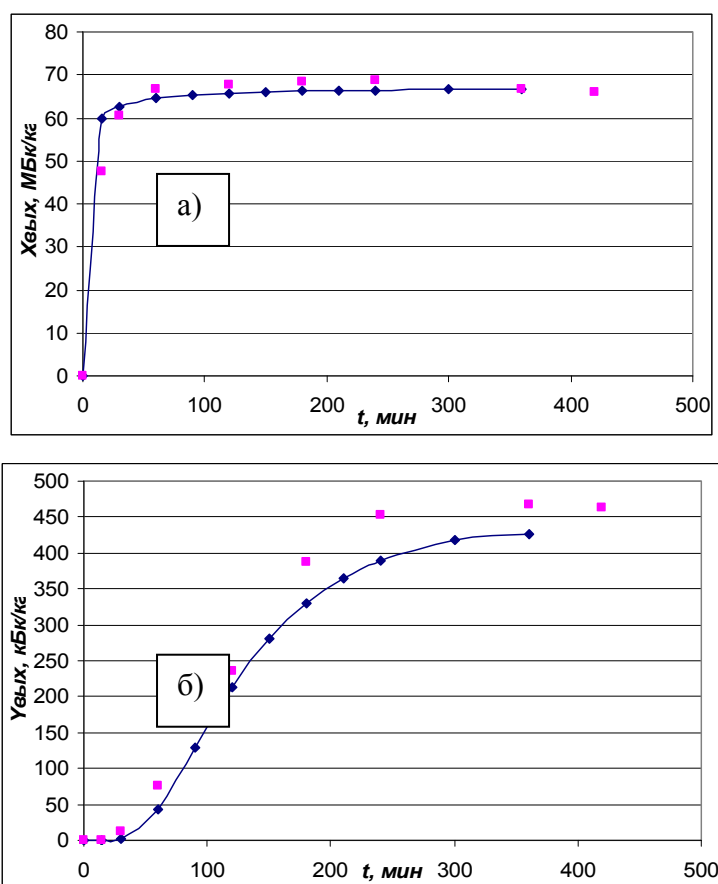


Рис.3. Зависимость выходных концентраций трития от времени: а) в жидкости, выходящей из колонны, б) в конденсате воды из воздуха на выходе из колонны

Из представленного рисунка видно, что расчетные и экспериментальные данные удовлетворительно соответствуют друг другу.

С помощью разработанной математической модели можно как рассчитать длительность пускового периода колонны ФИО, так и изменение степени очистки установки при изменении режима ее работы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, полученные в настоящей работе результаты показывают безусловные преимущества использования метода фазового изотопного обмена для удаления из газов паров тритированной воды по сравнению с используемым в настоящее время адсорбционным методом. Эти преимущества обусловлены:

- упрощением технологического оформления процесса за счет использования одной колонны ФИО вместо, как минимум, двух адсорбционных аппаратов с сопутствующей им арматурой,
- более мягкими условиями проведения процесса: процесс ФИО является непрерывным и проводится при температуре не выше комнатной,
- принципиальной возможностью получения в случае использования процесса ФИО вторичных радиоактивных отходов в количестве, меньшем, чем при проведении адсорбционной детритизации газов.

ВЫВОДЫ:

1. Найдено, что регулярная насадка, изготовленная из оксидированной меди, обладает в 6-7 раз более высокой эффективностью в процессе детритизации газов методом ФИО по сравнению с насадкой, изготовленной из нержавеющей стали. Это различие связано с лучшими гидрофильными свойствами медной насадки, особенно значимой при малой плотности орошения колонны ФИО, обусловленной минимизацией количества образующихся вторичных радиоактивных отходов.

2. На основании изучения влияния различных факторов на степень детритизации газа в колонне ФИО показано, что процесс следует вести при температуре в колонне не выше 25°C и линейной скорости газа не выше 1.1 м/с.

3. Получено уравнение, связывающее достигаемую степень детритизации газа в колонне с соотношением потоков пара в газе и потока питающей колонну воды λ . Увеличение λ ведет к уменьшению степени детритизации, но одновременно к уменьшению количества вторичных радиоактивных отходов, и наоборот.

4. Показано, что при использовании регулярной насадки процесс массообмена между паро-газовой и жидкой фазами лимитируется жидкой фазой.

5. На колонне диаметром 62 мм с высотой насадочного слоя 96 см при потоке воздуха $5\text{ м}^3/\text{ч}$ экспериментально получена степень детритизации воздуха, превышающая $1,8 \cdot 10^3$.

6. Показана целесообразность применения в колонне ФИО при очистке потоков газа в $50\text{-}100\text{ м}^3/\text{ч}$ медной спирально-призматической насадки. Обладая большей по сравнению с регулярной насадкой величиной гидравлического сопротивления, эта насадка обеспечивает значительно меньшие (в 3.5-4 раза) значения ВЭС.

7. Разработана математическая модель процесса ФИО, адекватно описывающая как пусковой период колонны ФИО, так и ее стационарный режим работы.

Основное содержание диссертации изложено в публикациях:

1. Марунич С. А., Пак Ю.С., Розенкевич М.Б. Использование фазового изотопного обмена воды для очистки от трития воздуха производственных помещений ядерных объектов. Эксперимент и математическая модель // Химическая технология, 2009, Т.10, №12, с. 748-754
2. 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, №12, 2010, с. 761-764
3. Марунич С.А., Каунг Хтут, Магомедбеков Э.П., Пак Ю.С., Розенкевич М.Б., Ю.А. Сахаровский Очистка воздуха от паров тритированной воды методом фазового изотопного обмена в нестационарных условиях // Успехи в химии и химической технологии, 2009, т. 23, №8, с. 41-46
4. Букин А.Н., Горбатенко Е.А., Марунич С.А., Розенкевич М.Б. Особенности глубокого каталитического окисления водорода с использованием катализатора $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ применительно к процессу детритизации воздуха // Успехи в химии и химической технологии, №7, 2010, с. 44-49
5. Marunich S.A., Pak Yu.S., Rozenkevich M.B. Application of the Phase Isotopic Exchange of Water for the Purification of Air in Industrial Areas from Tritium. I. // Theoretical Foundation of Chemical Engineering, 2010, V.44, No.5, p. 919-923
6. Perevezentse A.N.v, Andreev B.M., Rozenkevich M.B., Pak Yu.S., Ovcharov A.V., Marunich S.A. Wet scrubber technology for tritium confinement at ITER // Fusion Engineering and Design, 2010, v. 85, No. 7-9, p.1206-1210

7. Marunich. S.A., Pak Yu.S., Rozenkevich M.B. Application of the Phase Isotopic Exchange of Water to the Purification of Air in Industrial Areas from Tritium. II. // Theoretical Foundations of Chemical Engineering, 2011, V.45, No.4, p. 556-560
8. Марунич С.А., Пак Ю.С., Розенкевич М.Б. Нестационарный режим детритизации газов методом фазового изотопного обмена // Перспективные материалы, Специальный выпуск (10), февраль 2011 263-267
9. Марунич С.А., Магомедбеков Э.П., Пак Ю.С., Розенкевич М.Б., Сахаровский Ю.А. Детритизация воздуха производственных помещений на предприятиях атомной отрасли// Материалы 1-ой отраслевой конференции «Вентиляция, газоочистка и аэрозольный контроль на предприятиях атомной отрасли». С.-Петербург, октябрь 2008, с. 16-18
10. Rozenkevich M.B., Marunich S., Pak Yu.,Perevezentsev A. Catalysts for the oxidation of tritiated hydrogen// Abstracts of the 9-th International Conference of Tritium Science and Technology, October 2010, Nara, Japan, p. 58
11. Перевезенцев А.Н., Букин АН., Марунич С.А., Пак Ю.С., Розенкевич М.Б. Особенности очистки газовых потоков от паров тритированной воды методом фазового изотопного обмена // Материалы 2-ой отраслевой конференции «Вентиляция, газоочистка и аэрозольный контроль на предприятиях атомной отрасли», 2011, октябрь 2011, с. 20-23