

Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева

На правах рукописи

БУКИН АЛЕКСЕЙ НИКОЛАЕВИЧ

**ОПТИМИЗАЦИЯ ПРОЦЕССА ДЕТРИТИЗАЦИИ ГАЗОВ С
ОТНОСИТЕЛЬНОЙ ВЛАЖНОСТЬЮ МЕНЬШЕ 100%
МЕТОДОМ ФАЗОВОГО ИЗОТОПНОГО ОБМЕНА**

05.17.02 – Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук

Москва – 2014

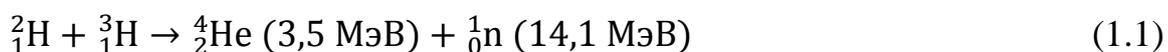
Оглавление

ВВЕДЕНИЕ.....	4
Глава 1. Литературный обзор.....	10
1.1 Современные методы удержания трития	10
1.2. Формы тритий содержащих отходов	13
1.3. Методы детритизации твердых радиоактивных отходов	15
1.4. Методы детритизации жидких радиоактивных отходов	20
1.5. Методы детритизации газовых потоков	22
1.5.1. «Сухой» метод очистки радиоактивных газов	23
1.5.2 «Мокрый» метод очистки радиоактивных газов	30
1.6. Каталитическое окисление водорода.....	31
1.7. Удаление паров тритированной воды.....	35
1.7.1 Возможность использования мембранной осушки газов применительно к детритизации воздуха	35
1.7.2. Детритизация воздуха адсорбционным методом	37
1.7.3. Детритизация воздуха методом фазового изотопного обмена	43
1.8. Выводы из литературного обзора	51
Глава 2. Методическая часть.....	53
2.1. Схема установки и ее описание.....	53
2.2. Методика тепловых экспериментов и расчет коэффициента теплопередачи	57
2.3. Методика проведения массообменных экспериментов и обработка полученных результатов	61
2.4. Методика проведения изотопного анализа и оценка возможных экспериментальных погрешностей	69
2.4.1 Расчет ошибок при определении мольного соотношения потоков..	75

2.4.2 Расчет ошибок при определении массообменных характеристик процесса	80
Глава 3. Предварительные эксперименты по изучению теплового и гидродинамического режимов скрубберной колонны	84
3.1. Тепловые эксперименты.....	84
3.2. Способы подготовки насадки	96
3.3. Динамическая задержка воды в колонне и ее зависимость от параметров проведения процесса	113
Глава 4. Детритизация воздуха с $RH < 100\%$ методом ФИО	116
4.1. Рассмотрение вариантов детритизации ненасыщенного воздуха	116
4.2. Сравнительное исследование режимов детритизации ненасыщенного воздуха, содержащего пары тритированной воды	121
Глава 5. Оптимизация условий детритизации ненасыщенного парами воды воздуха методом ФИО	128
5.1. Зависимость эффективности процесса детритизации от температуры	128
5.2. Влияние соотношения потоков на эффективность процесса детритизации	135
5.3. Зависимость эффективности детритизации от величины газового потока	139
5.4. Зависимость эффективности процесса детритизации от диаметра колонны ФИО	144
Заключение	147
ВЫВОДЫ	148
Список литературы:	150

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы. В настоящее время за счет активных международных усилий, в том числе с участием России, проводится работа, направленная на реализацию идеи о крупномасштабном использовании термоядерной энергии в рамках проекта экспериментального реактора ITER (International Thermonuclear Experimental Reactor, г. Кадараш, Франция). Переход на термоядерную энергию позволит уменьшить количество вредных выбросов, характерных для тепловых и атомных электростанций. Основное отличие термоядерной энергии от ядерных реакторов, с точки зрения безопасности, заключается в отсутствии продуктов деления. Если на АЭС энергия выделяется в ходе контролируемой реакции распада ядер урана, то топливом для термоядерного реактора являются элементы с малыми порядковыми номерами, энергия выделяется, например, в результате реакции слияния атомов водорода:



По оценкам экспертов, в сравнении с реакторами синтеза освоение термоядерной энергии позволит в 5-7 раз улучшить экологические показатели энергетики [1]. Основным источником опасности на термоядерных объектах являются активированные под действием мощного нейтронного облучения конструкционные детали реактора и возможные утечки в окружающую среду радиоактивного изотопа водорода (трития). В силу малой энергии β -распада трития ($E_{\beta}=0-18,6 \text{ кэВ}$, $E_{\text{ср}}=5,69-5,71 \text{ кэВ}$, период полураспада $\tau_{1/2}=12,323\pm 0,004$ года, удельная активность $356,3 \text{ ТБк/г}$ [2,3]), испускаемые электроны хорошо задерживаются даже простейшими преградами типа одежды или резиновых хирургических перчаток. При выбросе трития в окружающую среду в форме воды происходит загрязнение водоемов и почвы. Тритированная вода поглощается животными и растениями, происходит образование тритий содержащих органических соединений [4]. Усвоение трития в окружающей среде может происходить и

при его выбросах в форме водорода. В работе [5] рассматривается скорость окисления молекулярного трития черноземом в зависимости от глубины замера. Большой потенциал окислительной способности почвы показан в работе [6], где конверсия водорода происходит за счет ферментативной деятельности микроорганизмов и зависит от концентрации трития, влажности и температуры воздуха. В работе [7] определяется окисление трития образцами растительности, взятыми из хвойного леса префектуры Ибараки (Япония): хвоя, сосновая кора, лишайники, прикрепленные к соснам. Окисление трития хвоей происходило в 40000 раз медленнее, чем образцами почвы, взятыми из этого леса. Мхи и лишайники в 1000-7000 активнее окисляют тритий, чем хвоя. Таким образом, НТ, попадая в окружающую среду, активно окисляется с образованием НТО. Попадая внутрь человека в форме НТО и тритированных органических соединений, тритий участвует во всех биохимических процессах организма. Период полувыведения трития из организма человека составляет приблизительно 10 дней [8]. При прочих равных условиях эта величина зависит от пола, возраста, количества попавшего внутрь радионуклида, температуры тела и других условий [9,10]. Тритированная вода не накапливается в определенном органе и практически равномерно распределяется по организму, однако, если тритий попадает внутрь макромолекул, то происходит его длительное удержание [11]. В результате метаболизма тритий может быть включен в последовательности цепи ДНК или РНК [12]. Повреждения клетки под влиянием ионизирующей радиации вызывают деградацию ядерной ДНК, увеличивается риск мутаций. Результаты новых исследований о возможном воздействии трития на организм человека приводят к ужесточению норм радиационной безопасности, так в России допустимая концентрация трития в сбросных водах за последние годы снизилась на порядки [13]. Данные по нормативам содержания трития в питьевой воде для разных стран мира представлены в табл. 1.1. [14].

Допустимое содержание трития в питьевой воде в странах мира

Страна	Допустимое содержание трития в питьевой воде, Бк/л
Канада	7000
Евросоюз	100
Финляндия	30000
Австралия	76103
Россия	7700
Швейцария	10000
США	740

Из представленных данных видно, что европейские нормативы по выбросам трития являются наиболее жесткими и предполагают создание системы детритизации атмосферного воздуха с максимально возможной удерживающей способностью по радионуклиду. Существующие технологии удаления тритированного пара, например адсорбция на молекулярных ситах, не позволяют достичь заданного уровня концентраций трития в газе в случае возникновения чрезвычайных ситуаций. В качестве перспективной альтернативы может служить метод мокрой очистки газов в скрубберных колоннах. Для промышленного освоения данной технологии детритизации необходимо наработать массив экспериментальных и теоретических данных.

Целью настоящей работы является выбор условий и оптимизация процесса детритизации газов с переменной влажностью методом фазового изотопного обмена воды в противоточной колонне, заполненной медной окисленной насадкой Sulzer типа CY.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

1. Изучить эффективность тепло- и массопереноса в колонне фазового изотопного обмена, при подаче в нее воздуха с переменной влажностью;
2. Исследовать возможные варианты проведения процесса детритизации воздуха с $RH < 100\%$ методом ФИО, отличающиеся способами компенсации тепловых затрат на испарение воды при ее контакте с

ненасыщенным газом в колонне, и выбрать наиболее эффективный из них;

3. Изучить влияние основных параметров процесса ФИО (температуры в колонне, отношения потока водяного пара в воздухе к потоку воды, потока поступающего на очистку воздуха), способа предварительной подготовки насадки в колонне и ее диаметра на эффективность процесса детритизации.

Научная новизна:

1. Показано, что при детритизации газов с относительной влажностью $RH < 100\%$ методом фазового изотопного обмена воды оптимальным с точки зрения достигаемой степени детритизации, энергозатрат и количества вторичных радиоактивных отходов является адиабатический режим работы колонны.
2. Найдено, что в диапазоне температур $6-20^{\circ}\text{C}$ и RH газа, равном 100% , массообменные характеристики процесса ФИО – высота, эквивалентная теоретической ступени (ВЭТС) и высота единицы переноса (ВЕП) – не зависят от температуры, а коэффициент массопередачи увеличивается пропорционально изменению давления насыщенных паров воды.
3. Показано, что для исследованной регулярной насадки Sulzer типа CY при фиксированном мольном соотношении потоков пара и жидкости λ и $RH=100\%$ значения ВЭТС и ВЕП уменьшаются при уменьшении плотности орошения колонны вплоть до минимальной, *составляющей 0,5% от предельной*, что свидетельствует о сохранении развитой поверхности контакта фаз в этих условиях.
4. Найдено, что массообменные характеристики процесса ФИО при фиксированных удельных нагрузках колонны по потокам воды и газа не изменяются при изменении диаметра колонны ФИО в диапазоне 32-110 мм.

Практическая значимость:

1. Разработан метод очистки газа от паров тритированной воды при любой его относительной влажности в колонне фазового изотопного обмена, работающей в адиабатических условиях.
2. Показано, что при линейной скорости газа в сечении колонны 1,1 м/с насыщение газа до RH , близкой к 100%, происходит на высоте колонны не более 1 м.
3. Полученная в работе база физико-химических и массообменных данных достаточна для проектирования новых установок для очистки газов от паров тритированной воды в широком диапазоне их производительности.

Апробация работы: Материалы диссертации докладывались и обсуждались на: 2-ой отраслевой конференции «Вентиляция, газоочистка и аэрозольный контроль на предприятиях атомной отрасли», С. Петербург, 2011 г; Всероссийской конференции по химической технологии, Москва 2012; 5-ой Российской конференции по радиохимии и ядерным технологиям, Озерск, 2012 г; 7 и 8-ой школах конференциях «Взаимодействие изотопов водорода с конструкционными материалами» им. А. А. Курдюмова, 2011-2012 гг; 15-ой Международной научной конференции «Физико-химические процессы при селекции атомов и молекул», Звенигород, 2012 г; Всероссийской научно-технической конференции «Материалы ядерной техники МАЯТ-2012», Москва, 2012 г; 10-th International conference on tritium science and technology, Nice (France), 2013.

Публикации: По теме диссертации опубликовано 8 работ, в том числе тезисы 3 докладов, 1 патент, 3 статьи в рецензируемых российских и 1 статья в англоязычных научных журналах, в том числе 2 статьи из перечня ВАК.

Структура и объем работы: Диссертация состоит из введения, 5 глав, выводов и списка литературы. Работа изложена на 159 страницах

машинописного текста, содержит 35 таблиц и 43 рисунка. Список литературы включает 97 наименований.

Глава 1. Литературный обзор

1.1 Современные методы удержания трития

На данный момент в качестве основного источника поступления трития в окружающую среду выступают атомные станции. Данные The United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation (UNSCEAR) [15] по выбросам трития на различных атомных станциях в мире приведены в табл. 1.2.

Таблица. 1.2.

Данные по выбросам трития на атомных станциях в мире (The United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation)

Тип реактора	Выбросы 1985, ТБк/год	Тип реактора	Выбросы в 1997, ТБк/год
HWR (Брюс 1-4, Канада)	600	HWR (Брюс 1-4, Канада)	660
PWR (Diablo Canyon 2, US)	17	PWR (Diablo Canyon 1+2, US)	55
AGR (Hinkley Point B, UK)	12	AGR (Hinkley Point B, UK)	18,7
BWR (Wurgassen, Germany)	2	BWR (Philippsburg, Germany)	1,6

Как видно из представленных в табл. 1.2. данных, наибольшее количество выбросов трития производят тяжеловодные реактора HWR. Для сравнения отметим, что за 1 цикл работы термоядерной установки JET (Joint European Torus – Европейская тороидальная камера) потери трития за счет включения в облицовочные материалы камеры составляли не менее 2 г (718 ТБк) [16-18].

В основе обеспечения тритиевой безопасности на ядерных и термоядерных объектах лежит принцип комплексной защиты, позволяющий надежно выделять тритий из технологических газов. Например, Система Детритизации реактора ITER предусматривает многоуровневую защиту от выбросов трития. Данная система позволяет возвращать высокообогащенный

газ в топливный цикл и предотвращает попадание трития в окружающую среду. Внешний вид замкнутого топливного цикла реактора ITER приведен на рис. 1.1 [19].

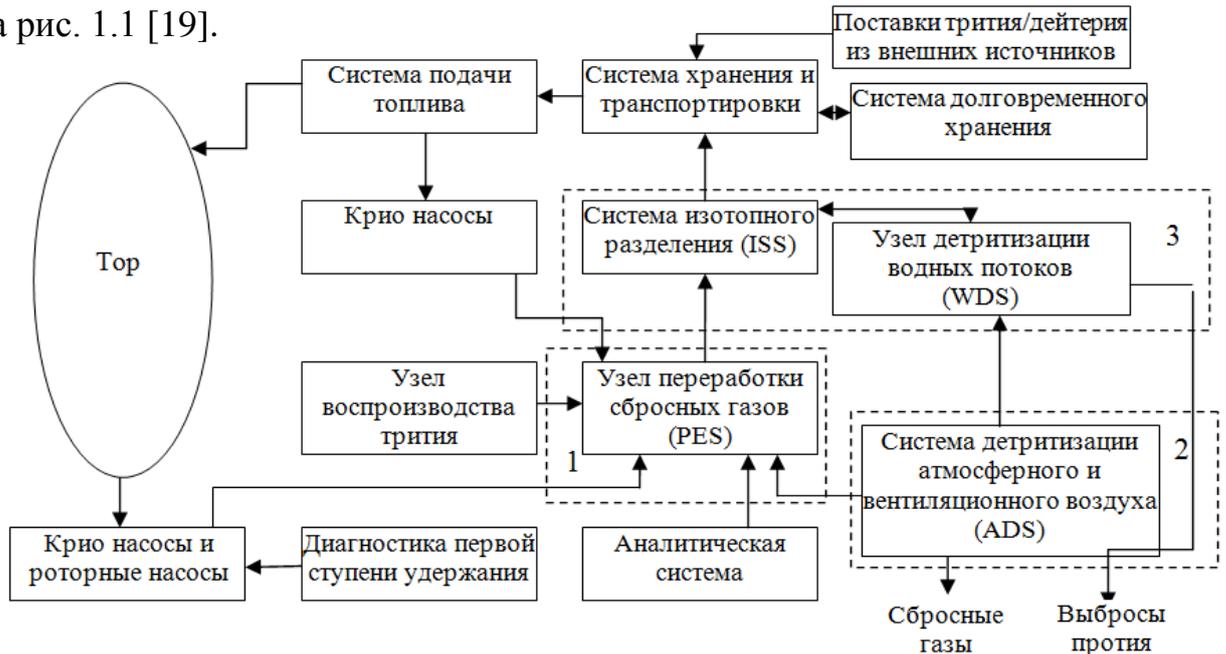


Рис. 1. 1. Внешний вид замкнутого тритиевого цикла ITER

На данной схеме можно выделить 3 основных узла обращения с тритий содержащим газом:

1 – система извлечения трития из атмосферы горячих камер ($Q_2 \geq 90$ мол.%, $Q_2O < 0,5$ мол.%, $CQ_4 < 4,5$ мол.% (где $Q = H, T, D$), гелий $< 2,5$ мол.%, аргон и неон $< 2,0$ мол.%) Plasma Exhaust System (PES). Требуемая степень детритизации составляет $10^6 - 10^7$. Особенностью очистки являются малые потоки газа и большое содержание целевого компонента (водорода). Первая стадия извлечения трития должна удовлетворять следующим требованиям: минимизация отходов, безопасность, изолированность от других стадий детритизации, экономичность и т.д. Исходя из условий безопасности, недопустимой является очистка газа, основанная на каталитической конверсии водорода до паров воды, так как тритий в форме НТО в $1 - 2 \cdot 10^4$ раза потенциально опаснее, чем в форме водорода [13]. Поэтому тритий должен быть извлечен из газового потока только в форме водорода. Очищенный водород направляется в систему изотопного обогащения ISS

(Isotope Separation System), а обедненный по тритию поток сбрасывается в специальную вентиляцию и поступает в систему детритизации сбросных газов ADS (Atmosphere and Vent Detritiation System).

2 – узел детритизации вентиляционных газов (ADS) предотвращает выбросы трития в окружающую среду. В ADS систему поступают вентиляционные газы из всех помещений тритий опасного объекта, следовательно, способ детритизации должен обладать большой пропускной способностью (7500 м³/ч), бесперебойно работать в нештатных ситуациях и обеспечивать высокую степень детритизации. На данной стадии используются промышленные методы, суть которых заключается в каталитическом окислении тритий содержащих соединений до паров НТО с последующим удалением воды из газовых потоков, которые сбрасываются в атмосферу. Извлеченная тритированная вода направляется в систему изотопного обогащения.

3 – система изотопного разделения трития ISS предназначена для доконцентрирования трития и возврата его в топливный цикл. Для предварительного обогащения потока трития, возвращенного с помощью системы детритизации атмосферного воздуха, используется химический изотопный обмен в системе вода-водород (Water Detritiation System, WDS) [20]. Финальное концентрирование происходит методами низкотемпературной ректификации (cryogenic distillation – CD) [21] при температуре 20-25 К и атмосферном давлении. В работе [22] приводится описание комплексной системы детритизации легкой воды, разработанной для термоядерной установки JET. Планируемая ISS реактора ITER представляет собой каскад из 4 криогенных ректификационных колонн, позволяющих отдельно перерабатывать потоки из системы извлечения дейтериво-тритиевой плазмы и WDS. Нарботанный тритий возвращается в топливную систему, а его потери, происходящие при прохождении всей системы детритизации, компенсируются из внешних источников. Для безопасного хранения и

транспортировки больших количеств трития используются гидридобразующие металлы и интерметаллические соединения [23].

1.2. Формы тритий содержащих отходов

При работе экспериментальных и промышленных установок происходит загрязнение конструкционных материалов, тритий содержащие соединения сорбируются в пыли производственных помещений, маслах насосных станций, накапливаются в воздухе лабораторий. За время работы и вывода из эксплуатации реактора ITER будет накоплено большое количество тритированных радиоактивных отходов. Данные по возможным объемам образующихся отходов представлены в табл. 1.3. [24].

Таблица 1.3.

Суммарное количество тритированных отходов более чем за 25 лет работы ITER (по версии European Safety and Environmental Assessment of Fusion Power)

Режим работы	Радиоактивные и тритированные* отходы	Только тритированные** отходы
При работе в течение 25 лет	~17000 тонн металлических отходов (по другим подсчетам 45000), содержащих приблизительно 10 кг Т, главным образом в 63 тоннах Ве	2,5 тонн молекулярных сит, пластик, масла, содержащие $\leq 2,5$ кг Т + 100000 тонн низко активных отходов
В ходе вывода из эксплуатации	~22000 тонн металлических отходов (по другим подсчетам 28000), содержащих приблизительно 1 кг Т, главным образом в 7 тоннах Ве	От 800 до 2400 тонн, содержащих $\leq 2,75$ кг Т (главным образом из структуры топливного цикла)

*Радиоактивные и тритированные отходы – это отходы которые одновременно содержат тритий и радиоактивные элементы, например, все компоненты внутри вакуумных емкостей.

**Только тритированные отходы образуются из систем охлаждения и топливного цикла.

Образующиеся тритий содержащие отходы (табл. 1.3) можно разделить на три основные группы: твердые (бумага; перчатки; конструкционные материалы, содержащие Ве, Cu, W, нержавеющей сталь, ванадиевые сплавы,

углерод и SiC-SiC; пластиковые виалы; резиновые уплотнители; молекулярные сита, материалы фильтров, геттеры водорода и т.д), жидкие (вакуумные масла для насосов, сцинтилляционные коктейли, органические растворители и вода) и газообразные (водород, пары воды, метан и т.д.).

Утилизация наработанных отходов подразумевает перевод трития в газовую фазу с дальнейшей переработкой газа. Технология детритизации РАО должна учитывать, как форму выделяющегося трития, так и получаемую его концентрацию в газе-носителе. Например, если есть возможность извлечь тритий в форме водорода и связать его без изменения химической формы, то данный способ детритизации РАО является более предпочтительным, чем двух стадийный метод, в котором водород окисляется на катализаторах, а пары воды удаляются. Если концентрация трития в газе незначительна, то выгоднее работать с водой, которая в дальнейшем подлежит доконцентрированию или захоронению. Решение о выборе метода обращения с НТО зависит от активности полученной воды и от предельных допустимых концентраций. Вся экономика процесса зависит от следующих факторов:

- объема детритизируемых отходов;
- стоимости процесса детритизации;
- объема и активности накопленной воды (водорода);
- стоимости обработки тритированной воды (водорода);

Существует линейная зависимость между активностью отходов и их количеством: высоко активных отходов образуется на 3 порядка меньше, чем низко активных. Чем ниже концентрация трития, тем выше стоимость очистки. Поэтому основные затраты будет приходиться на переработку низко активных отходов. Для каждой категории РАО должны быть разработаны такие способы очистки, при использовании которых будет образовываться минимальное количество тритированной воды, относящейся к той же категории по радиоактивности, что и исходные отходы. Методы

детритизации должны учитывать химическую форму трития, его концентрацию в газовом потоке и состав газа носителя.

1.3. Методы детритизации твердых радиоактивных отходов

Для извлечения трития из РАО используются термические процессы обработки (нагрев, плавление, обжиг). Образующийся в результате детритизации тритий может быть «посажен» на геттеры (для чистых компонентов) или окислен до тритированной воды. По характеру воздействия способа детритизации на очищаемое изделие выделяют две основные группы:

I) Разрушающие методы. При данном способе очистки происходит полное видоизменение (расплавление) образца. Расплавление используется для очистки изделий, применение которых в технологическом цикле в дальнейшем не планируется:

а) Плавление твердых РАО в инертной атмосфере. В работе [16] для извлечения трития используется индукционный нагрев отходов (435-490°C) в инертной атмосфере Ar с возможным добавлением кислорода. Тигель с расплавленным образцом многократно прогоняется через индукционную печь. Время одного прогона составляет 335 с. При температуре 435°C происходит 25 циклов очистки, а при температуре 490°C – 15 циклов. Результаты исследований показали, что тритий равномерно уходит как из объема, так и с поверхности образца. Соотношение между исходным и конечным содержанием трития (степень детритизации) составило 18. Данный процесс имеет ряд преимуществ: быстрая детритизация из-за эффекта перемешивания при плавлении; одновременное уменьшение объема тритированных отходов; образование гомогенного продукта и как следствие легкость в определении концентрации трития; разрушение оксидов на поверхности, которые препятствуют диффузии трития. Однако в ходе процесса плавления происходит полное разрушение очищаемых деталей,

выделяющийся тритий загрязняет материал тигля, а сам процесс требует сложного аппаратного оформления.

б) Плавление твердых РАО в атмосфере водородсодержащих газов (метод изотопной очистки). Применяется для материалов с высокой растворимостью по водороду, например, сплавы ванадия. Суть данного метода заключается в том, что материал подвергают плавлению, либо нагреву под вакуумом, после чего в систему напускается продувочный газ, содержащий свободный для изотопного обмена водород (NH_3 , H_2). Тип используемого газа не оказывает сильного влияния на эффективность очистки. На степени детритизации сказываются примеси водорода в очищаемых сплавах. Если в детритизируемом образце находится протий, то процесс очистки пойдет значительно хуже. Кроме того методы изотопной очистки применяются для того случая, когда необходима высокая степень детритизации. В работе [25] степень детритизации составила порядка 20.

в) Растворение тугоплавких соединений в расплавленном металле. Для ряда соединений (SiC-SiC , C , Be) детритизация методом плавления невозможна из-за высоких температур плавления. Поэтому их детритизации проводится растворением в жидких расплавах металлов или сплавов. Подходящий материал растворителя подбирается таким образом, чтобы растворимость детритизируемого материала была максимальной, а водорода - минимальной. Например, для графита, SiC и стали используется растворитель Fe-Mn-C , а изделия из Be растворяют в Al , Cu или сплаве Al-Cu (-C) . Экспериментальные и теоретические основы данной технологии представлены в работе [25]. Процесс проводится в инертной атмосфере.

II) Неразрушающие методы очистки. В данном случае происходит обработка поверхности изделия, а внешний вид и конструкционные особенности полностью сохраняются. Эти способы дезактивации предпочтительны для профилактической обработки материалов с возможностью дальнейшего использования:

а) Нагрев образца и продувка газом. Данный метод является наиболее мягким способом воздействия на конструкционным материал. В работе [26] исследовался процесс детритизации графитовых дисков. Первый образец длительное время (10 ч) продувался влажным воздухом при комнатной температуре. Потери трития оказались незначительными и составили 0,3% от начального содержания. Второй образец нагрели до температуры 350°C в потоке влажного азота, при этом степень извлечения трития составила 59%. После замены продувочного газа на влажный воздух эффективность очистки увеличилась на 3%. Однако данный метод применим только при высоком коэффициенте диффузии водорода в детритизируемом образце. При отсутствии изотопного обмена между водородом, находящемся на поверхности образца, и объемным водородом невозможно достичь высокой степени детритизации.

б) Ультразвуковая обработка образца в жидкой среде. При ультразвуковом воздействии на ванну с очищаемым изделием в жидкости возникает ряд эффектов. Например, схлопывание пузырька газа приводит к образованию ударной волны, под действие которой происходит разрушение поверхностных загрязнений. Выбор жидкой среды зависит от типа загрязнений и свойств очищаемой поверхности. Наиболее часто используют дистиллированную воду, органические растворители и водные растворы моющих средств. В работе [26] образец РАО помещался в пробирку с водой или перекисью водорода, которая обрабатывалась ультразвуком в термостатируемой ванне при температуре 50-70°C в течении 1 часа. За время эксперимента в воду переходит до 11% трития.

в) Лазерная очистка поверхности. Под воздействием лазера происходит термический нагрев поверхности металла. Физические свойства лазерного излучения, такие как локальность подводимой энергии, позволяют производить точечную очистку поверхностного слоя без изменения структуры и эксплуатационных свойств деталей. В статье [27] описывается технология удаления трития с помощью сканирования Nd-лазером

мощностью 100 Вт/мм^2 в инертной атмосфере Ar. В данной работе определены рабочие характеристики лазера для наиболее полного извлечения трития при неизменных характеристиках образца. При импульсном воздействии лазера (10 мс) происходит локальный разогрев поверхности. Температура начала активного удаления трития составила 1500°C . В пиковый момент разогрева температура поверхности достигала 2300°C . Далее исследуемый образец нагревали дефокусированным лазером в течение 10-15 мин при температуре 500°C . Нагрев до температуры меньше 400°C не приводил к миграции трития в образце. Суммарное извлечение трития составило 87% (степень детритизации 7,7). Стоит отметить, что в зависимости от природы образца сильно отличается вклад в глубину процесса детритизации облучения лазером и термический нагрев изделия.

г) Плазменная очистка поверхности. При плазменной обработке металла происходит окисление примесей, содержащихся на его поверхности. Образующиеся газообразные продукты удаляются из атмосферы бокса. Данный метод предложен для детритизации твердых РАО в работе [28]. Образец обрабатывался при помощи аргоновой плазмы в инертной атмосфере. Степень детритизации поверхности составила более 1000. С помощью данного метода возможна обработка изделий на месте.

В работе [29] приводится комплексное сравнение основных методов детритизации при дезактивации изделий, изготовленных из меди, алюминиевой бронзы, нержавеющей стали, инконеля и бериллия. Экспериментальные данные по детритизации металлов представлены в табл. 1.4. Из представленных данных видно, что при поверхностной обработке изделий (нагрев, продувка, плазменная очистка) степень детритизации (DF) мало зависит от специфики процесса и определяется только его температурой. Степень очистки, достигаемая при вакуумном плавлении образца, на 2-3 порядка превосходит аналогичные значение при неразрушающей технологии обработки изделий. Эффективность

детритизации может быть увеличена, если плавление проводить в инертной атмосфере (аргон) или за счет изотопного обмена с газообразным водородом.

Таблица 1.4.

Сравнение эффективности методов детритизации твердых тритированных отходов [29].

Метод детритизации	Металл	DF
Неразрушающие методы		
Термическая десорбция	Нержавеющая сталь	4,5
	Инконель	5,6
Изотопный обмен с газообразным водородом (570К)	Нержавеющая сталь	4
	Инконель	2
	Медь	6
	Алюминиевая бронза	2
	Бериллий	6
Изотопный обмен с газообразным водородом (770К)	Нержавеющая сталь	7
	Инконель	3
	Медь	33
	Алюминиевая бронза	8
	Бериллий	12,5
Плазменная обработка поверхности	Нержавеющая сталь	4
	Инконель	>1
	Медь	12,5
	Алюминиевая бронза	7
	Бериллий	50
Разрушающие методы детритизации		
Вакуумное плавление	Нержавеющая сталь	130
	Инконель	3060
	Медь	1090
Плавление в атмосфере аргона	Нержавеющая сталь	24600
	Инконель	500
	Медь	300
Плавление в атмосфере водорода	Нержавеющая сталь	>38700
	Инконель	>25400
	Медь	>1600
	Алюминиевая бронза	>500

1.4. Методы детритизации жидких радиоактивных отходов

В состав жидких радиоактивных отходов (ЖРО) органического происхождения входит большое количество водорода (до 15 вес. %). Для его извлечения применяются методы изотопной очистки за счет взаимодействия с водородсодержащим продувочным газом (H_2 , NH_3). К негативным моментам данного способа можно отнести тот факт, что изотопный обмен в системе масло-водород идет с маленькой скоростью. Если взять 1 кг органического соединения с содержанием водорода 15%, то для достижения фактора детритизации 10000 минимальное количество молекулярного водорода составит 9,7 кг. На доконцентрирование этого объема методом химического изотопного обмена в системе вода-водород уйдет несколько дней.

Если тритий в ЖРО находится в химической форме воды, то она может быть удалена выпариванием или с помощью изотопного обмена между водой и водородом на катализаторах. В работе [30] предложен сорбционный метод извлечения трития из вакуумных масел в составе легкой фракции: навеска адсорбента (5 г) помещалась в емкость с маслом (30 мл) и выдерживалась при температуре $85^{\circ}C$. Максимальная степень извлечения трития при использовании NaX-3Ц составила 96%. Далее проводилась дегидратация отработанного сорбента при температуре $500^{\circ}C$ в течение 1-2 часов, выделяющиеся тритий содержащие газы направлялись в блок каталитического окисления. Образующиеся пары тритированной воды восстанавливали на металлах, а полученный водород возвращали в цикл. Для полного извлечения трития из сорбента отработанные фракции промывались раствором серной кислоты. Процесс утилизации промывочных растворов и обедненного по тритию масла включал в себя цементирование и последующее захоронение. На рис. 1.2 представлена принципиальная схема процесса детритизации жидких тритированных отходов [31].

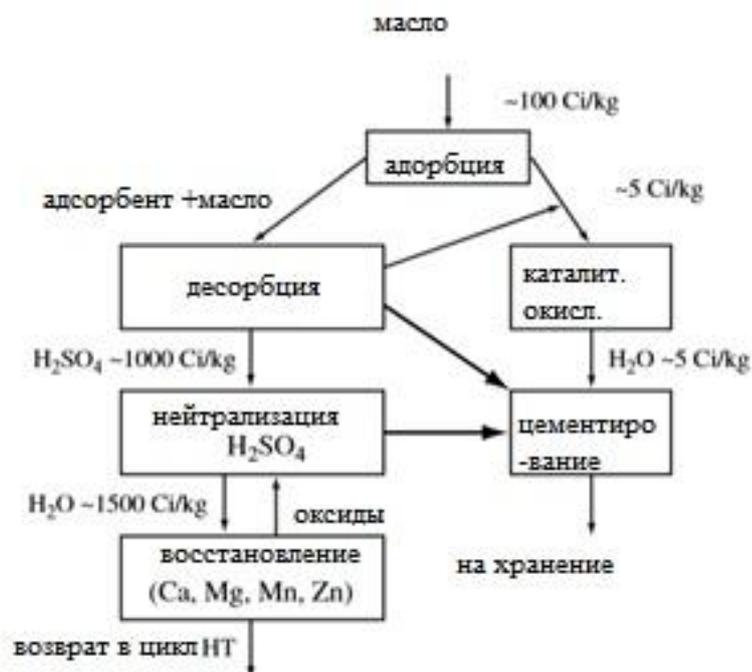


Рис. 1.2. Блок-схема процесса переработки жидких тритированных отходов

Для полной переработки ЖРО более привлекательным методом является термическое сжигание отходов. При этом происходит значительное уменьшение объема вторичных отходов (из 1 кг органических отходов образуется приблизительно 135 мл воды) и снижения класса химической опасности. Процесс проводится по следующей схеме: пары органического соединения с помощью форсунки впрыскиваются в поток кислорода и сжигаются при температуре 600-1000°C; непрореагировавшие продукты горения дожигаются на катализаторах, а пары воды улавливаются [32]. Сложность метода заключается в необходимости тщательного контроля за ходом процесса и параметрами пламени горелки. Для зажигания смеси и поддержания постоянного пламени в поток могут добавляться пары спирта (изопропанол). В ходе горения происходит выделение большого количества энергии и саморазогрев газовой смеси, что накладывает ограничения на используемые конструкционные материалы. Для уменьшения общей температуры процесса в газовый поток впрыскивают пары воды. Недопустимо накопление сажи на стенках форсунки и коммуникациях системы, так как это может привести к взрыву.

В качестве альтернативы пламенного окисления может выступать термическое разложение тритированных органических соединений. ЖРО барботируются через слой расплавленной соли в присутствии избытка воздуха [33]. Соли подбираются таким образом, чтобы температура плавления была минимальной, а растворимость кислорода в расплавленной массе была максимальной. Например, если брать не Na_2CO_3 с температурой плавления 851°C [34], а эвтектическую смесь 35% Na_2CO_3 – 65% NaCl , то температура понизится до 632°C , а растворимость кислорода за счет NaCl увеличится [35]. Продукты разложения отправляются в систему улавливания. С помощью данного метода удастся разложить более 99,999% органической матрицы.

1.5. Методы детритизации газовых потоков

Все тритий содержащие газы направляются в систему детритизации. В зависимости от источника поступления трития (система переработки радиоактивных отходов, узел регенерации сорбентов водорода, атмосфера горячих камер, вентиляционный воздух рабочих помещений) будут сильно различаться концентрация и химическая форма тритий содержащего соединения, объем перерабатываемого потока. Объединение всех очищаемых потоков приведет к упрощению схемы с точки зрения реализации процесса. Однако данный метод не пригоден для замкнутого тритиевого цикла. Смешение высококонцентрированного тритиевого газа из горячих камер с низко активным воздухом рабочих помещений приведет к сильному разбавлению исходной концентрации, а, следовательно, увеличению расходов на стадию концентрирования. Подлежащий переработке газ горячих камер содержит в основном водород ($\text{Q}=\text{H}, \text{D}, \text{T}$) и образующиеся в ходе реакций слияния дейтерия и трития ядра He (уравнение 1.1). Следы углерода (CQ_4) и кислородсодержащих (Q_2O) веществ возникают из-за остаточного содержания адсорбированного кислорода на поверхности стенок и использование материалов на основе углерода как облицовочного

компонента тороидальной камеры. В вентиляционных потоках системы детритизации РАО будет содержаться некоторое количество Ar и аммиака (NQ_3), которые используются на стадии переработки радиоактивных отходов.

Существуют две принципиально разные технологии детритизации газов. При детритизации высокоактивного газа с большим содержанием водорода нецелесообразно его окисление и дальнейшая переработка тритированной воды вновь до водорода из-за ее высокой радиотоксичности воды, ее радиационно-химического разложения (саморадиолиз) и коррозионной активности [36]. В данном случае конечной извлекаемой формой трития является водород, а способ очистки называется «сухим». Технология применяется для переработки дейтериво-тритиевой смеси из плазменной камеры. При детритизации больших объемов газов (очистка вентиляционных сбросов) весь тритий экономичнее окислить на катализаторах и извлекать из газов в форме НТО («мокрый» способ очистки). При этом, технология, применяемая для удаления радиоактивного газа, должна приводить к образованию минимального количества вторичных отходов и обеспечивать заданную степень очистки. Способы извлечения водорода и воды из газовых потоков принципиально различаются.

1.5.1. «Сухой» метод очистки радиоактивных газов

Сбросные газы с высоким содержанием водорода направляются в многоступенчатую систему, основанную на использовании последовательных стадий извлечения водорода и перевода трития из его различных химических форм в водород. Для выделения молекулярного водорода используется Pd/Ag мембрана. Для извлечения трития из химически связанных форм метана и воды используют либо изотопное уравнивание примесей с чистым водородом, либо примеси разлагают на катализаторах, а выделившийся водород извлекают. На рис. 1.3. представлен

внешний вид системы детритизации сбросных газов Токамака ITER (CAPER process) [37].

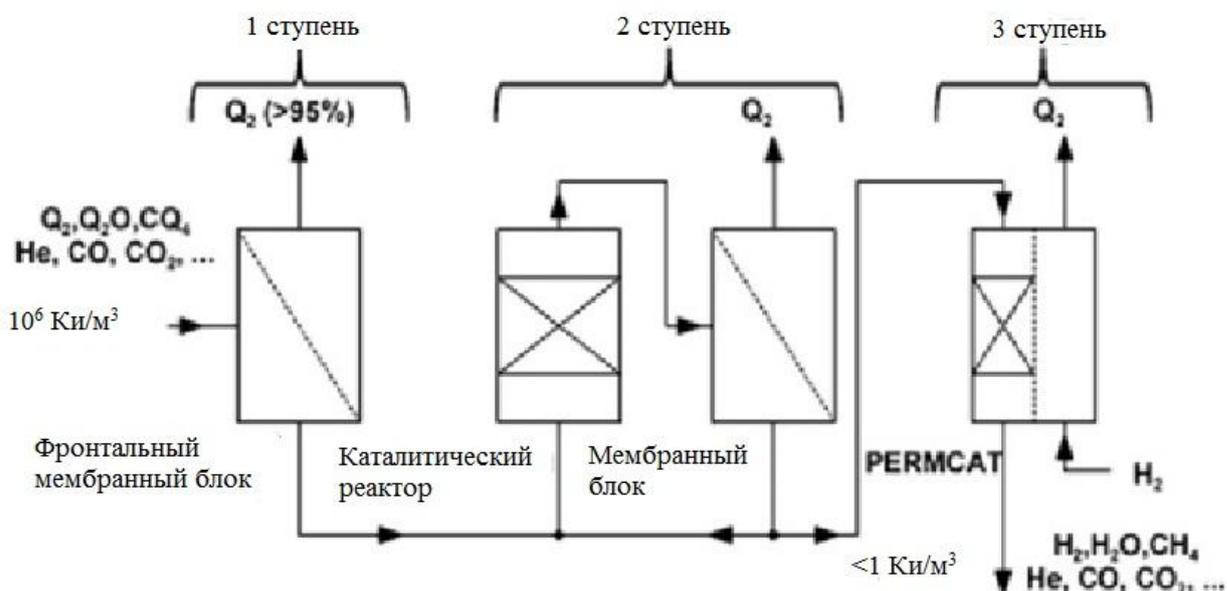


Рис.1.3. Принципиальная схема системы извлечения трития из дейтериево-тритиевой смеси плазменной камеры (CAPER process)

1 ступень – мембранный реактор для извлечения молекулярного трития; 2 ступень – каталитический реактор для разложения водород содержащих соединений и мембранный блок; 3 ступень – PERMCAT реактор, предназначенный для изотопного обмена между сбросным газом и водородом.

Представленная на рис. 1.3. система состоит из трех последовательных стадий:

1) На первой ступени системы детритизации применяется мембранный модуль, предназначенный для выделения непрореагировавшего в ходе дейтерий-тритиевого цикла водорода из сбросных газов. В качестве материала мембраны из-за условия радиационной стойкости могут использоваться только металлические материалы. На рис. 1.4. представлена проницаемость водорода через чистые металлы в зависимости от температуры [38].

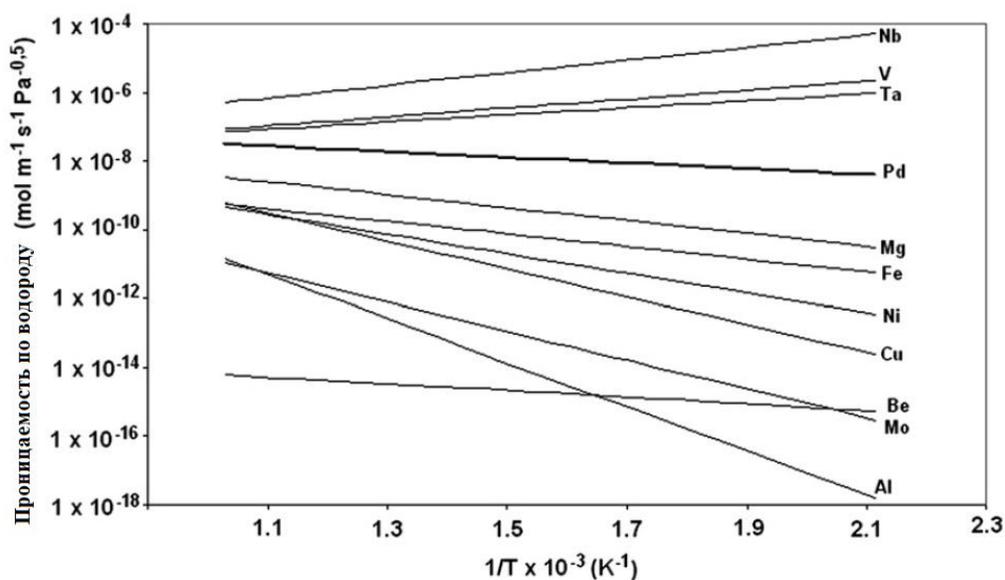


Рис. 1.4. Проницаемость чистых металлов по водороду в зависимости от температуры

Из представленных данных видно, что Nb, Ta, V обладают наиболее высокой проницаемостью. Однако высокая растворимость водорода в данных металлах приводит к значительной деформации кристаллической решетки и охрупчиванию материалов. Промышленное применение в области получения особо чистого водорода нашли Pd сплавы, содержащие для увеличения прочности 23-25% Ag. Степень дегитризации на данной стадии достигается за счет уменьшения концентрации водорода.

В работе [39] приведено описание лабораторного модуля для изучения процесса диффузии водорода через мембрану. Экспериментальный аппарат (рис. 1.5.) представляет собой цилиндрический реактор трубного типа с Pd/Ag мембраной (400 мм длина, 100 мкм диаметр отверстий, 2,3 мм внешний диаметр). Наружная трубка реактора изготовлена из кварца, что исключает диффузию водорода через стенки аппарата при повышении температуры. Смесь водорода и гелия подается с внутренней стороны мембраны, а с внешней стороны напускают чистый гелий.

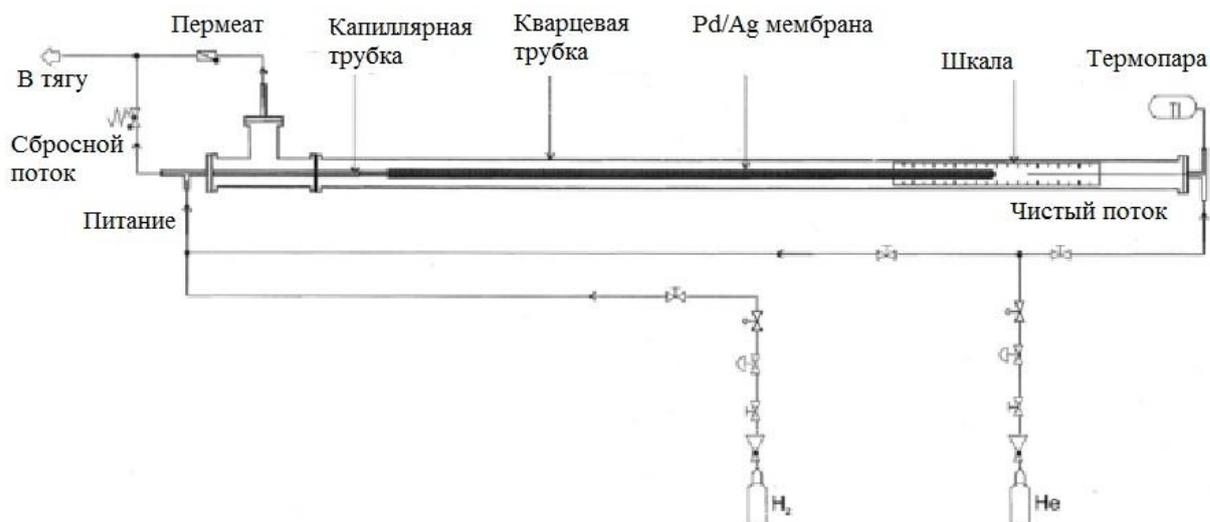


Рис. 1.5. Мембранный блок извлечения молекулярного трития

Рабочий диапазон температур мембранного модуля составляет 150-400°C. Контроль за изменением геометрических характеристик Pd/Ag мембраны проводился с помощью градуированной шкалы. Максимальное удлинение мембраны при температуре 400°C составило 2 мм. На данной стадии из очищаемого потока удастся извлечь более 95% водорода.

Высокая активность очищаемого газа исключает использование полимерных мембран или химических реагентов, которые будут подвержены деструкции. В области низких концентраций трития допустимы альтернативные технологии извлечения водорода из малых потоков. В работе [40] предложен способ удаления газообразного трития из инертной атмосферы перчаточных боксов. Инертный газ, содержащий тритированный водород, пропускается через раствор ненасыщенных органических кислот в присутствии металлических катализаторов (Pt, Pd). Линолевая кислота ($C_{18}H_{32}O_2$) количественно реагирует с водородом с образованием насыщенного соединения и практически весь водород переходит в жидкую фазу. В ходе экспериментов удалось понизить концентрацию водорода с 20 мкл H_2 /1 мл He до 0,05 мкл H_2 /1 мл He менее чем за 10 минут, степень детритизации при этом составила 500. При использовании данного метода был достигнут уровень концентраций $7,5 \times 10^{-6}$ Ки/л.

2) Узел переработки тритированных соединений, который включает в себя стадию получения водорода из различных химических форм. После первой ступени в качестве основного носителя трития выступают кислород и углеродсодержащие соединения (Q_2O и CQ_4), которые в реакторе второй ступени разлагаются с образованием тритированного водорода. В зависимости от химического состава очищаемого газа возможны различные способы конверсии:

а) Методы извлечения трития из воды.

Наиболее простой технологией восстановления воды является пропускание пара над горячей поверхностью металла:



где x – стехиометрический коэффициент.

В работе [41] для восстановления водорода исследовались Zr-Ni сплавы. При температуре $400^\circ C$ удалось осушить детритизируемый газ до остаточного содержания паров воды 1 ppm.

Альтернативой данному методу является реакция паровой конверсии воды:



Высокая степень конверсии может быть достигнута при относительной низкой температуре ($473K$) в присутствии смешанного гетерогенного катализатора $CuO-ZnO-Cr_2O_3$. Данная технология детально исследована и успешно используется в составе системы детритизации газовых потоков в Саванна Ривере [42].

б) методы извлечения трития из органических соединений (CQ_4)

Для детритизации органических соединений используют реакции гетерогенного каталитического крекинга с целью выделения молекулярного водорода. Газ, содержащий тритированный метан, пропускается через слой Ni катализатора при температуре $500^\circ C$:



В ходе реакции происходит закоксовывание поверхности катализатора, которую в дальнейшем регенерируют, пропуская через него кислород в соответствии с уравнением:



Для того чтобы оставаться в пределах зоны дефлаграции для регенерации катализатора используют смесь He и O₂ (4%) [43].

Альтернативой данному методу является электролитическое окисление метана. В работе [44] описывается внешний вид электролитического реактора и его принцип работы (рис. 1.6).

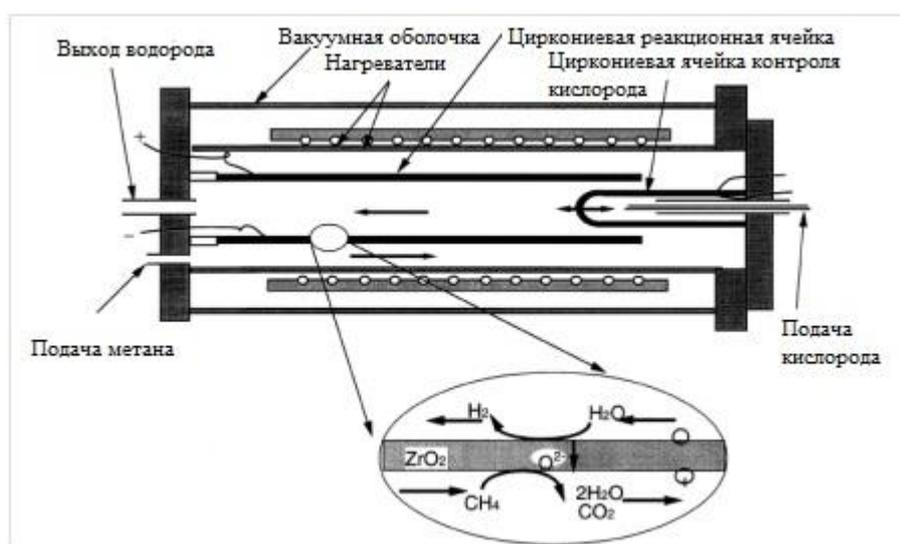


Рис. 1.6. Внешний вид электролитического реактора окисления метана

Реактор представляет собой открытую ZrO₂ трубку с Pt электродами. Пары воды восстанавливаются на катоде, образовавшийся кислород диффундирует через ZrO₂ мембрану и окисляет метан на аноде. Таким образом, протекает следующая реакция:



3) Узел конечной очистки сбросных газов. Permcat реактор (см. рис № 1.7) – это мембранный реактор, который объединяет Pd/Ag (75/25) мембрану, проницаемую только по водороду, и слой катализатора. Он был разработан для финальной очистки газов, содержащих порядка одного остаточного

процента трития (1% - аварийная ситуация) в различных химических формах [45].

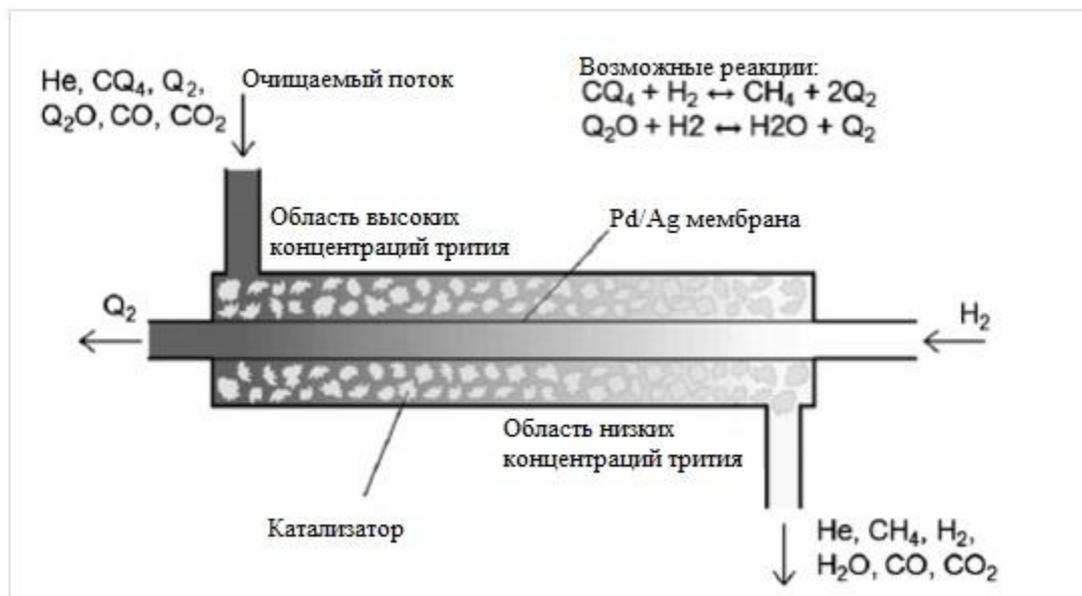


Рис. 1.7. Принцип работы Permeator реактора

Permeator реактор представляет собой проточный цилиндрический аппарат из нержавеющей стали. Вдоль реактора располагается ряд мембран длиной 350 мм, с внешним диаметром 3,3 мм и толщиной стенки 0,1 мм. Поток водорода природного изотопного состава поступает в мембранное пространство, а очищаемый тритированный поток (200 мл/мин) подается противотоком ему на слой катализатора (95 г NIKI111-Ni(50%)/SiO₂). Рабочая температура реактора составляет 673 К, а максимальная 723 К. В результате каталитического изотопного обмена между очищаемым газом (CQ₄, Q₂O) и молекулярным водородом происходит перенос трития в поток водорода. Противоточная работа Permeator реактора позволяет достигнуть низкой концентрации трития на выходе. В работе [45] на длине реактора 1 м для модельной смеси протий-дейтерий была получена степень очистки 450.

1.5.2 «Мокрый» метод очистки радиоактивных газов

После прохождения системы сухой очистки газовых сбросов Токамака ITER из воздуха удастся извлечь более 99,999999% водорода ($DF > 10^8$). Дальнейшее извлечение трития в форме водорода является трудной задачей и экономически неоправданной. Несмотря на достигаемую степень детритизации, концентрация трития в воздухе спецвентиляции составит порядка 10^{-2} Ки/м³, что значительно превышает европейские нормативы безопасности $8,2 \cdot 10^{-5}$ Ки/м³ [14]. Для удаления трития используется комплексная технология детритизации, внешний вид которой представлен на рис. 1.8.

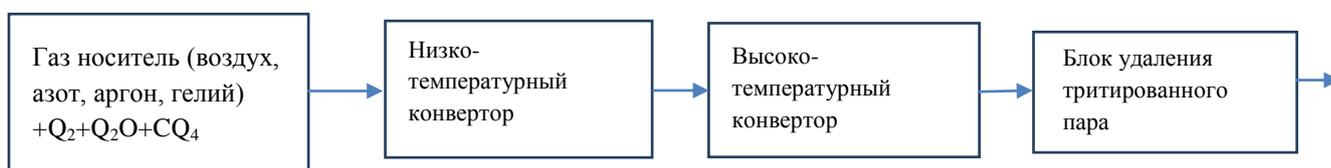


Рис. 1.8. Блок-схема узла детритизации атмосферного воздуха

В систему вентиляционной детритизации поступают газы со следовыми количествами водорода (Q_2), воды (Q_2O) и углерод содержащих соединений (CQ_4). Собственно система очистки состоит из двух стадий: каталитическое окисление водород содержащих соединений до паров воды и их улавливание. Узел каталитической конверсии включает в себя два типа реакторов: низкотемпературный конвертор, предназначенный для работы в нештатных ситуациях (отключение электропитания), и высокотемпературный конвертор для рабочих условий. Образующиеся пары тритированной воды улавливаются на цеолитах или заменяются на пары чистой воды в блоке очистки. Степень очистки в узле по удалению тритированного пара должна составить не менее $10^6 - 10^8$.

1.6. Каталитическое окисление водорода

При удалении водорода из инертной атмосферы, не содержащей кислорода, широкое применение нашли оксиды меди, палладия, платины и других металлов. Уравнение реакции окисления водорода на оксидах металлов представлено ниже:



Стоит отметить, что оксид палладия может быть использован для эффективного окисления водорода даже при комнатной температуре. В работе [46] приводятся данные по окислению водорода при комнатной температуре на оксиде марганца с нанесенным слоем серебра (10 масс.%). К недостаткам использования оксидов металлов следует отнести малую механическую прочность, обусловленную цикличностью процесса работы. В ходе процесса окисления водорода происходит восстановление оксида металла, для дальнейшей работы необходимо окисление металла в потоке кислорода. В результате многократного восстановления и окисления гранул происходит их разрушение и распыление мелких частиц оксида, что приводит к загрязнению газовых коммуникаций. Добавление фильтров сокращает пропускную способность системы.

Для детритизации газа, содержащего кислород, используются металлические катализаторы, нанесенные на пористую подложку, преимуществом которых является высокая механическая прочность и термическая стабильность, в значительной степени определяющие продолжительный срок службы катализатора. Из практики гетерогенного катализа [47] известно, что наибольшую каталитическую активность в реакции окисления следовых количеств водорода проявляют мелкодисперсные Pt и Pd. Если перерабатываемый газ содержит избыток водорода, то применяют катализаторы на основе Ni или Ru. Реакция окисления водорода на гидрофильных катализаторах начинает активно протекать при температуре 100-200°C (табл. 1.5). Следовательно, применение

данного типа катализаторов целесообразно в высокотемпературном узле конверсии водорода.

Реакция окисления водорода кислородом воздуха хорошо изучена, и наработанные экспериментальные данные могут быть использованы для решения задачи окисления молекулярного трития. Однако исходная концентрация водорода в очищаемом воздухе в большинстве случаев не будет превышать 1000 ppm (аварийная ситуация), что на порядок ниже, чем содержание паров воды в атмосферном воздухе при комнатной температуре (7500-10000 ppm). Конденсация воды на активных центрах и поверхности гидрофильного катализатора приведет к конкурентной адсорбции с водородом, что скажется на наблюдаемой константе скорости реакции. Чем ниже концентрация водорода или выше влажность воздуха, тем ниже константа скорости реакции окисления на данном катализаторе [48, 49]. Проблема может быть частично решена, если использовать гидрофобный платиновый катализатор на органическом носителе. В этом случае пары воды будут конденсироваться только на поверхности металла, а срок стабильной службы катализатора увеличится. Однако органическая подложка является термически нестабильной и подвергается разрушению при локальных перегревах. Термическая стабильность катализатора на основе СДВБ составляет 150°C [50]. Гидрофобные платиновые катализаторы быстро отравляются примесями, которые хорошо сорбируются на платине, например, CO, NO, H₂S. Невозможность полной термической регенерации делает их применение ограниченным из-за возможной потери каталитической активности во время процесса детритизации. Термическая стабильность гидрофобных катализаторов может быть повышена, если активный металл наносить на оксид (SiO₂), а поверхность гранул гидрофобизировать. Благодаря высокой стабильности под воздействием высоких температур катализаторы могут быть термически активированы. В табл. 1.5. приведены данные по основным катализаторам окисления водорода.

Таблица 1.5.

Обзорные данные по катализаторам окисления водорода

Производство (страна)	Активный металл	Подложка	Рабочая температура, °С	Источник
Гидрофильные гранулированные катализаторы				
Johnson Matthey, Англия	Pt 0.3- масс. 1%	$\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$	200	[51]
Италия	Pt масс. 0.5%	$\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$	200-250	[52]
NE Chemucat Co. Ltd. Япония	Pt или Pd 3.8 г/л	$\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$	200	[53]
Karlsruhe, Германия	Rh 5 масс. %	Al_2O_3	200	[54]
Украина	Pt или Pd 0.5 масс. %	NbP_2O_7	100	[55]
Гидрофильные сотовые катализаторы				
Tanaka Kikinzoku Co. Japan	Pt, 1-4 г/л	20Cr–5Al нержавеющая сталь	100	[56]
Tanaka Kikinzoku Co. Japan	Pt, 1-4 г/л	Кордиерит	100	[56]
Tanaka Kikinzoku Co. Japan	Pd, 4г/л	Сплав 20Cr–5Al и нержавеющая сталь	200	[57]
Nagamine Manufacturing Co. Ltd. Japan	Pt+Pd 2 г/л	$\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$, SiO_2 и TiO_2	100	[58]
Гидрофобизированные катализаторы				
ТКК-НІР, Япония	Pt масс. 1%	SiO_2 модифицированный метилтриметоксисиланом (или диметилдиметоксисиланом)	20-150	[59]
Япония	Pt масс. 1%	Al_2O_3 модифицированный метилтриметоксисиланом	0-40	[60]
Гидрофобные катализаторы				
Япония	Pt 1 г/л	АСДВБ сополимер алкил стирола и дивинилбензола	20-100	[61]
Laboratories, Chalk River, Канада	Pt 1.53 г/л	Карбон	20	[62]
Россия	Pt масс. 0.8 %	СДВБ	20-150	[50]

Из представленных в табл. 1.5. данных видно, что для окисления водорода широкое применение находят блочные сотовые катализаторы, которые используют в качестве катализаторов окисления выхлопных газов автомобилей. Преимуществом данного типа катализаторов по сравнению с насыпными катализаторами является их повышенная устойчивость к истиранию, меньшее гидравлическое сопротивление, лучшее распределение тепла и газового потока по сечению аппарата.

1.7. Удаление паров тритированной воды

Для детритизации газа, содержащего только пары воды, могут быть применены промышленные методы осушки газов. В настоящее время для осушки атмосферного воздуха используются мембраны с большой пропускной способностью и селективностью в системе N_2/H_2O и высокопористые адсорбенты. Такие методы, как барботирование через слой чистой воды и вымораживание, из-за маломасштабности процессов применимы только для отбора пробы из части газового потока. Перспективным методом детритизации является также фазовый изотопный обмен между жидкой водой и тритированными парами, протекающий в скрубберных колоннах [63]. Проведем сравнительный анализ крупномасштабных систем удаления НТО.

1.7.1 Возможность использования мембранной осушки газов применительно к детритизации воздуха

Мембранная технология осушки воздуха нашла широкое применение в промышленности [64]. Данный процесс является непрерывным, низкотемпературным и не требует сложного аппаратного оформления. Осушаемый воздух в режиме протока пропускается через мембранный блок, пары воды селективно диффундируют через мембрану и удаляются с помощью вакуумного оборудования. Работа с тритированной водой в условиях разряжения делает данный метод перспективным для безопасного удаления трития. Выбор материала мембраны зависит от ее пропускной способности, селективности по отношению к компонентам разделяемой смеси и радиационной стойкости. Для удаления паров воды из воздуха используют мембраны на основе полидиметилсилоксана или ацетата целлюлозы, поскольку они обладают приемлемой селективностью в системе H_2O/N_2 и высокой проницаемостью для паров воды [65]. Повышение уровня

сульфонатных групп в мембране приводит к увеличению проницаемости для паров воды, но при этом происходит уменьшение общей газопроницаемости [66]. Целлюлозные мембраны могут применяться только для осушки воздуха с низкой относительной влажностью, так как сорбция воды в порах мембранного волокна приводит к закупориванию пор. Под воздействием сорбированной влаги может произойти разрушение мембраны и полная потеря всей разделительной способности. Мембраны, изготовленные из купрофана, предназначены для осушки влажного воздуха. При высокой относительной влажности материал мембраны начинает набирать в себя воду, увеличивается в размерах, при этом возрастает проницаемость мембраны. С уменьшением влажности газа наблюдается обратная зависимость - экспоненциально уменьшается проницаемость мембраны и падает ее селективность [67]. Для детритизации воздуха возможно одновременное использование двух типов мембран, предназначенных для разных значений относительной влажности.

К существенным недостаткам мембранного метода можно также отнести деградацию полимерной матрицы под действием ионизирующего излучения трития. В работе [68] приводятся данные по старению (потере эластичности) образца полиэтилена сверхвысокой массы (UHMW-PE), выдержанного в атмосфере трития, образцы из политетрафторэтилена через 9 месяцев экспозиции полностью разрушались, а в материале, изготовленном из полиимида Vespel, произошло значительное изменение изотопного состава. Таким образом, потенциальная потеря работоспособности мембранного блока в результате его физического износа, ограниченная пропускная способность, эффект памяти, связанный с накоплением трития, и низкая радиационная стойкость на современном этапе развития технологий исключают применение данного метода в основе системы детритизации.

1.7.2. Детритизация воздуха адсорбционным методом

Для детритизации атмосферного воздуха широкое промышленное применение нашли блоки осушки с молекулярными ситами. В качестве сорбентов для таких процессов используются материалы с большой адсорбционной емкостью и высокой селективностью по извлекаемому компоненту, которая определяется набором факторов:

- 1) стерический фактор – разница в форме и размере молекул адсорбата;
- 2) равновесный эффект – изотермы адсорбции компонентов газовой смеси должны существенно отличаться;
- 3) кинетический эффект – компоненты газовой смеси имеют различные скорости адсорбции.

Конструктивно цеолиты представляют собой кристаллические алюмосиликаты, каркас которых состоит из открытой трехмерной тетраэдрической решетки AlO_4 и SiO_4 . Коммерческое применение нашли 2 типа цеолитов (молекулярные сита типа А и типа Х), внешний вид которых представлен на рис. 1.9.



Рис. 1.9. Внешний вид решетки цеолитов: 1- молекулярное сито типа А, молекулярное сито типа Х.

Как видно из рис. 1.9, кремний – алюмоокислородные кубооктаэдры в цеолите типа А связаны в простой кубической координации, а в случае цеолита типа Х они образуют более рыхлую тетраэдральную матрицу. В качестве основного различия между данными цеолитами можно выделить эффективный диаметр окон, соединяющих поры, который для цеолита марки

A (4 \AA (NaA) - 5 \AA (CaA)) несколько меньше, чем в марке X (8 \AA (CaX)) [69]. Размер, форма и адсорбционные характеристики пор являются однородными во всем объеме цеолита, что является их главным преимуществом перед другими типами сорбентов. Например, на рис. 1.10. представлена диаграмма зависимости диаметра пор от типа адсорбента.

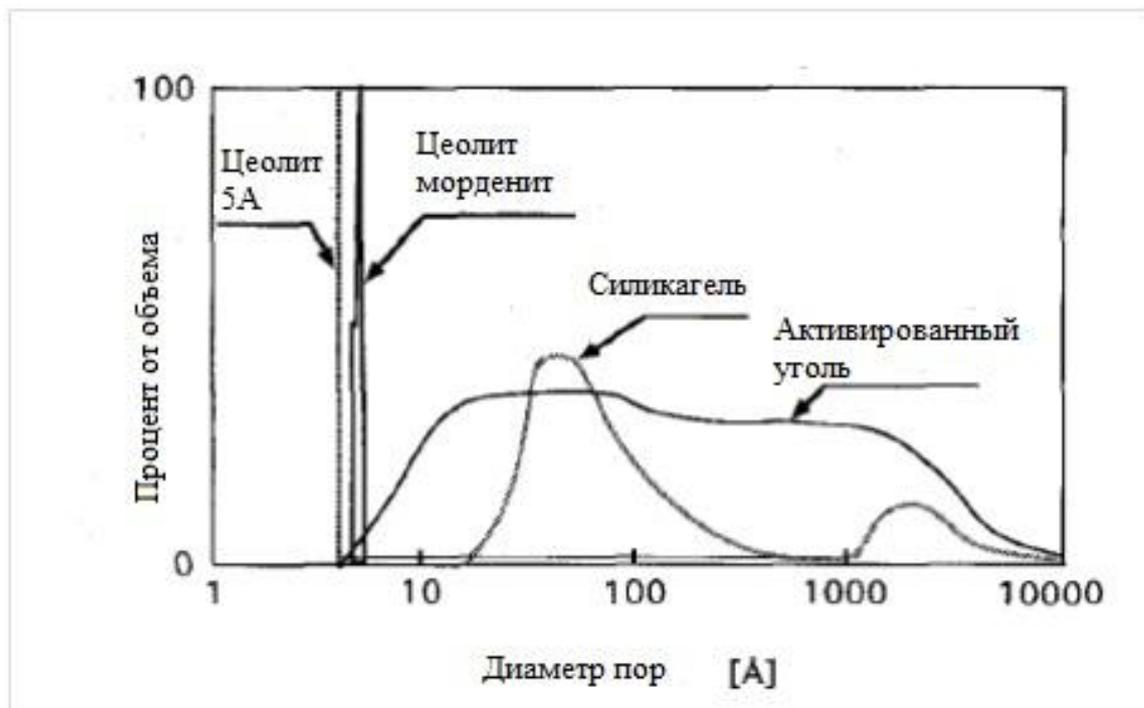


Рис. 1.10. Дифференциальное распределение диаметра пор от типа адсорбента [70]

Из данных, представленных на рис. 1.10 видно, что синтетические цеолиты обладают узким распределением по диаметру пор по сравнению с силикагелями и активированным углем. Это позволяет максимально увеличить селективность адсорбции для различных типов газов при использовании цеолитов [70].

Цеолиты обладают конечной адсорбционной емкостью, поэтому для непрерывной детритизации воздуха процесс проводится по циклической схеме сорбция-регенерация-сорбция. На рис. 1.11. представлен общий вид двухкорпусной системы детритизации воздуха. Низкотемпературный процесс осушки очищаемого газа (колонна А) чередуется с высокотемпературной стадией восстановления сорбента (колонна В) [71].

Для извлечения паров воды из воздуха, используемого для продувки отработанной колонны (В), в этом случае используется морозильник (freezer), что позволяет собрать максимальное количество воды и, следовательно, трития.

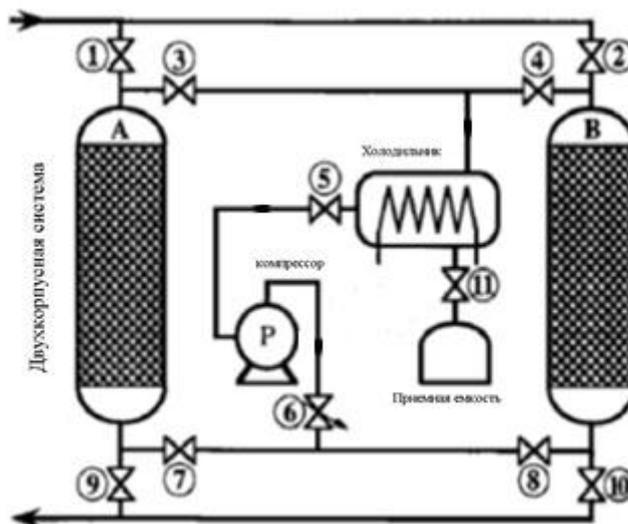


Рис. 1.11. Общий вид двухкорпусной системы детритизации атмосферного воздуха

Использование холодильника на стадии регенерации адсорбента вызывает ряд технологических проблем [71]:

- 1) Холодильник неэкономичен с точки зрения стоимости оборудования, его технического обслуживания и эксплуатации;
- 2) После проведения процесса регенерации отработанного адсорбента требуется тщательная осушка холодильника;
- 3) Образование льда в холодильнике приводит к резкому падению пропускной способности системы;
- 4) При резком охлаждении продувочного газа образуется туман, который трудно уловить. Использование специальных фильтров так же приводит к ухудшению пропускной способности системы.

Таким образом, использование двухкорпусной системы детритизации приводит к увеличению содержания трития в продувочном газе и как следствие уменьшению степени очистки. Для компенсации негативных

последствий использования низких температур на стадии регенерации сорбента используется трехкорпусная схема (рис. 1.12.). При переключении адсорберной колонны С в режим осушки продувочный газ поступает в конденсатор, где происходит частичная конденсация паров тритированной воды, и окончательно осушается в адсорбере В. При использовании осушительной системы, состоящей из трех адсорбционных колонн, улучшается эффективность детритизации воздуха, но значительно усложняется технологическая схема.

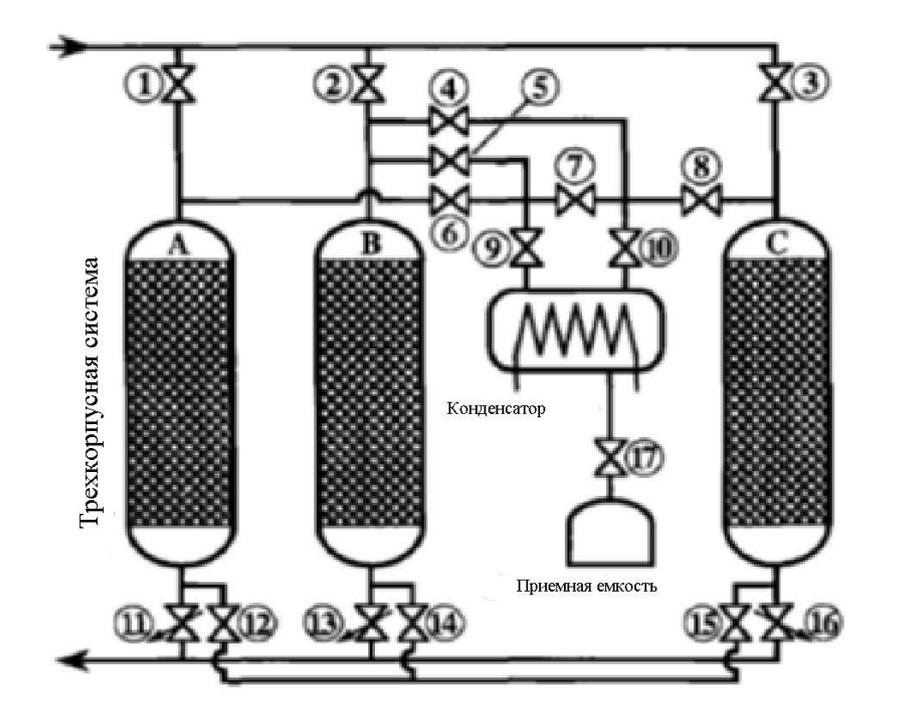


Рис. 1.12. Внешний вид трехкорпусной системы детритизации

В промышленных адсорберных аппаратах, предназначенных для осушки технологических газов, стадия регенерации сорбента проходит при 100-200°C. При этой температуре происходит извлечение большей части воды, а остаточное влагосодержание цеолита не оказывает значительного влияния на эффективность осушки. Процесс регенерации тритированных молекулярных сит имеет свою специфику. Адсорбированные пары тритированной воды (НТО) взаимодействуют с гидроксильными группами цеолитами, что приводит к накоплению в них трития. В результате многократных процессов адсорбции и десорбции концентрация трития в

массе цеолита возрастает и становится больше, чем в очищаемом потоке. В ходе последующих стадий адсорбции связанный тритий обменивается с парами воды, уменьшая степень детритизации. Данный эффект называется «эффектом памяти» цеолита. Подробное описание этого явления, а так же возможных эффектов при детритизации атмосферного воздуха на цеолитах приводится в работе [63]. Следовательно, для увеличения степени детритизации необходима максимальная осушка цеолита. В работе [72] описывается технология регенерации тритированных цеолитов с помощью продувки различными газами: азот, гелий, аргон и смесь аргона (95 об. %) с водородом (5 об. %) (hytec gas). Получено, что оптимальный газ продувки, с точки зрения достигаемой степени детритизации, – смесь аргона и водорода (в два раза лучше, чем гелий и в три раза лучше, чем азот), а процесс регенерации следует проводить при температуре 350°C. Однако вода является структурным компонентом цеолитной матрицы, удаляя воду, мы будем оказывать воздействие на цеолит. Чрезмерная дегидратация приведет к его разрушению, схлопыванию тетраэдрической решетки. В работе [73] выделяются три основных состояния цеолита при его дегидратации:

1 – обратимое термическое обезвоживание, которое сопровождается перегруппировкой остаточных молекул воды и незначительным искажением пространственной решетки цеолита;

2 – полная или почти полная обратимая дегидратация, сопровождается сильным искажением пространственной структуры цеолита и уменьшением объема тетраэдра;

3 – дегидратация сопровождается топологическими изменениями в структуре цеолита, происходит его разрушение.

Следовательно, для стабильной работы системы детритизации необходимо найти оптимальное соотношение между сроком службы цеолита и степенью очистки воздуха. Продолжительность работы адсорбционной системы может быть увеличена за счет использования синтетических цеолитов, которые помимо хорошей адсорбционной способности в широком

диапазоне давлений паров воды и высокой селективности обладают повышенной термической стабильностью. Однако даже при оптимальных условиях работы адсорбера температура точки росы очищаемого воздуха составит $-70-100^{\circ}\text{C}$, что соответствует относительной влажности воздуха $0,00006\%$ при его температуре 20°C . При адсорбционном методе степень детритизации определяется остаточным влагосодержанием на выходе из осушителя и рассчитывается по уравнению:

$$DF_{\text{адс}} = \frac{G(\text{HTO})_{\text{кон}}}{G(\text{HTO})_{\text{исх}}} \quad (1.8)$$

Следовательно максимальная степень детритизации для воздуха с температурой 20°C и 100% исходной влажностью составит $1,7 \cdot 10^6$. При уменьшении влажности очищаемого воздуха пропорционально будет уменьшаться степень детритизации. Так при детритизации сухого воздуха с относительной влажностью $0,1\%$ (20°C) степень детритизации не превысит $4,3 \cdot 10^3$. Это означает, что при аварийном увеличении концентрации трития адсорбционной установка может не обеспечить заданной степени детритизации (10^6-10^8). Степень детритизации может быть увеличена усложнением технологической схемы: насыщением осушенного воздуха парами чистой воды с повторной осушкой или понижением рабочей температуры адсорберов. При разбавлении осушенного воздуха парами чистой воды произойдет увеличение степени детритизации, но это приведет к увеличению количества вторичных радиоактивных отходов, а охлаждение системы на стадии адсорбции увеличит и так значительные энергетические затраты на процесс детритизации. К существенным недостаткам адсорбционной схемы можно также отнести накопление большого количества твердых радиоактивных отходов, образующихся при замене отработанных адсорбционных колонн.

1.7.3. Детритизация воздуха методом фазового изотопного обмена

Детритизацию газа можно проводить двумя принципиально разными методами: осушка газового потока (адсорбция, мембранная технология и т.д.) или замена тритированных паров на воду природного изотопного состава (изотопная очистка). Метод изотопной очистки может быть реализован в прямоточном режиме с однократным изотопным эффектом (барботирование) или в противоточном режиме в скрубберной колонне (фазовый изотопный обмен). Суть противоточного [63, 74, 75] процесса состоит в том, что сверху в колонну подается поток воды природного изотопного состава заданной величины, а снизу поступает газ, содержащий пары тритированной воды:



Реакция (1.9) сопровождается изотопным эффектом α , величина которого определяет термодинамику процесса. Значения α подробно исследованы в ректификационных процессах для широкого диапазона температур [76]. При бесконечной высоте колонны концентрация трития на выходе будет ограничена только его содержанием в питающей воде. Подробное исследование детритизации насыщенного парами воды воздуха методом ФИО проводилось в работе [63]. Как отмечается в [63], процесс ФИО занимает промежуточное положение между абсорбционными и ректификационными процессами. Из-за накладываемого ограничения по минимизации количества вторичных отходов (см. разд. 1.5) детритизация проводится при экстремально низкой плотности орошения насадки, которая составляет доли процента от соответствующей величины в ректификационных процессах. Количество воды, подаваемое на орошение колонны, определяется заданным мольным соотношением потоков λ (мольное отношение потока пара к потоку жидкости) и допустимым количеством вторичных отходов. Для увеличения площади контакта между газовой и жидкой фазами колонну заполняют высокоэффективной насадкой,

выбор которой зависит от устойчивости материала насадки к воздействию реакционной среды (радиации), удельной поверхности насадки, ее смачивания и пропускной способности. Из-за возможной потери механических свойств и потенциального накопления трития недопустимо использовать тип насадок, где в качестве конструкционного материала выступает пластик, углерод и т.д.

Наибольшую эффективность в дистилляционных процессах демонстрируют нерегулярные насадки, обладающие высокой удельной поверхностью и большой удерживающей способностью по жидкости. Широкое применение нашли следующие типы насадок и их модификаций: кольца Наттера (Nutter Ring), кольца Рашига (Raschig rings) [78], спирально призматическая насадка Левина [79] и т.д. К недостаткам насыпного слоя относится каналообразование при загрузке колонны и смятие насадки под собственным весом, что приводит к ее уплотнению и нарушению равномерности движения фаз. На практике это частично удается избежать, за счет секционирования колонны (не более 1 м) и выбора размера контактных элементов из расчета $D_{\text{кол}}:d_{\text{нас}}=8:1 - 10:1$ [77]. Однако низкая пропускная способность ограничивает применение данного типа насадок в промышленных условиях.

Для дистилляционных колонн большого диаметра (>200 мм) используют регулярные насадки, которые обладают несколько меньшей эффективностью массообмена, но значительной большей пропускной способностью. Регулярная насадка состоит из гофрированных пластин, изготовленных из тонкого листового металла или проволоки, и располагающихся под определенным углом к центральной оси колонны (30° - тип насадки X, 45° - тип насадки Y) или образующих сотовую структуру (0°) [80]. Взаимное положение гофр определяет геометрию движения потоков газа и жидкости. Удельная поверхность таких насадок составляет от 40 до 900 м²/м³ [78,81]. Для равномерной подачи жидкости по сечению колонны используются многоточечные распределители орошения [82].

На основе литературного анализа по гидравлическому сопротивлению и эффективности промышленных насадок в [63] были выбраны два типа насадок. Эффективность детритизации малых потоков газа (до 16 м³/час) исследовалась на нерегулярной спирально-призматической насадке (3x3x0,2 мм), а при потоке газа до 20 м³/час изучалась регулярная насадка СУ-типа фирмы Sulzer. Выбор спирально-призматической насадки обусловлен ее хорошей смачиваемостью и высокой удельной поверхностью (1500-3500 м²/м³), а регулярная насадка Sulzer СУ-типа (800 м²/м³) была разработана для разделения смесей с близкими свойствами (изомеров) и успешно зарекомендовала себя в составе промышленных установок по производству тяжелой воды в Канаде (значение ВЭТС = 10 см) [83]. К достоинствам насадки Sulzer СУ-типа следует отнести большое количество теоретических ступеней разделения и их слабую зависимость от диаметра колонны. По информации, представленной в [78], насадка остается эффективной вплоть до диаметра 1,8 м. Это означает, что при линейной скорости газа 1,1 м/с пропускная способность колонны диаметров 1,8 м составит более 10000 м³/ч.

Определение влияния параметров насадки на массообменные характеристики процесса ФИО показало, что степень детритизации газа при прочих равных условиях зависит как от типа насадки (регулярная, нерегулярная), так и от материала, из которого она изготовлена. Результаты сравнительных экспериментов представлены в табл. 1.6 [63].

Таблица 1.6.

Влияние типа насадки на эффективность процесса детритизации методом ФИО (G=12 м³/ч, RH=100%)

Тип насадки	Материал	ΔP/Н, Па/м	L _{H2O} , г/ч	T, °C	ВЭТС, см	ВЭП, см	K _G , мольH ₂ O/м ² ·с
Спн 3x3x0,2 мм	Медь	3270	330	25	2	1,9	84,7
Sulzer СУ- тип	Медь	235	312	25	7,9	7,7	20,7
Sulzer СУ- тип	Нержавеющая сталь	400	1403	30	117,9	67,3	3,2

Из представленных данных видно (табл. 1.6), что ВЭТС при использовании нерегулярной насадки с пн $3 \times 3 \times 0,2$ мм приблизительно в 4 раза меньше, чем на регулярной насадке Sulzer CY-типа из оксидированной меди. Однако применение насыпного слоя приводит к увеличению гидравлического сопротивления колонны более чем в 10 раз. Сильное влияние на эффективность процесса оказывает материал, из которого изготовлена насадка. Было показано, что замена насадки из медной оксидированной проволоки на аналогичную насадку из нержавеющей стали, но обладающей менее развитой поверхностью, увеличивает значение ВЭТС в 15 раз. Основываясь на полученных результатах, изучение влияние параметров процесса в [63] проводили с использованием регулярной насадки Sulzer из оксидированной меди. Исследование процесса детритизации насыщенного воздуха методом ФИО [63] показало, что при плотности орошения от 50 до $570 \text{ кг/м}^2 \cdot \text{ч}$ тонкая пленка жидкости на поверхности насадки в условиях противотока является стабильной и не разрушается в диапазоне температур $20\text{-}50^\circ\text{C}$ и потоков газа от 5 до $20 \text{ нм}^3/\text{ч}$. При этом на высоте насадочного слоя 0,96 м (регулярная насадка Sulzer CY-типа из оксидированной меди) достигается степень детритизации $2 \cdot 10^3$.

К особенностям процесса ФИО на регулярной насадке Sulzer CY-типа следует отнести влияние мольного соотношения потоков на массообменные характеристики. В работе [63] было обнаружено, что при уменьшении λ происходит увеличение ВЭП, что объясняется увеличением толщины пленки жидкости на поверхности насадки. Зависимость ВЭТС и ВЭП от λ представлена на рис. 1.13.

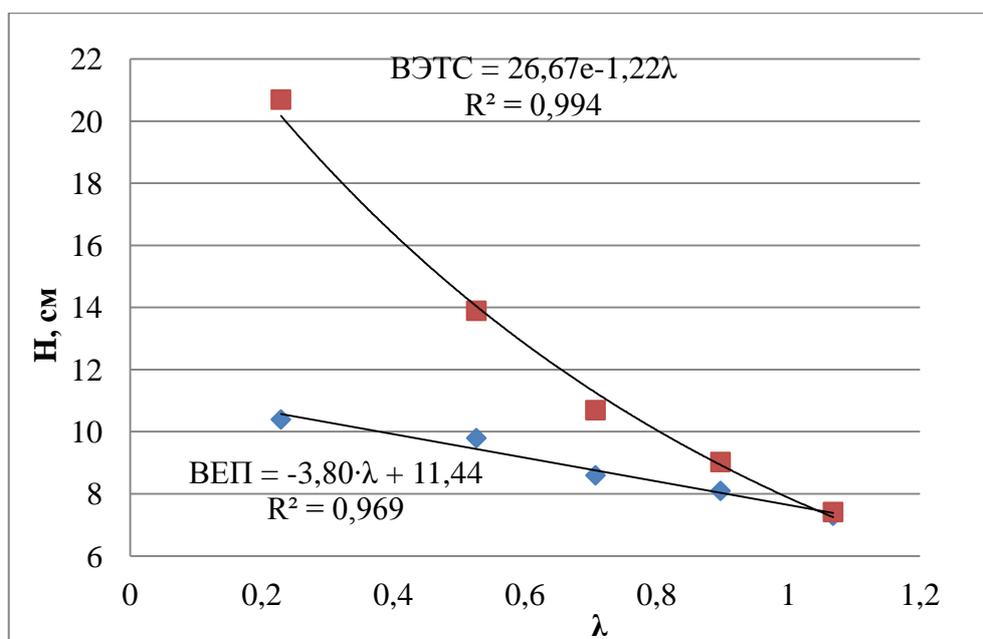


Рис. 1.13. Зависимости ВЭТС и ВЕП от мольного соотношения потоков [63]

Одним из главных преимуществ скруббирования тритированного газа перед адсорбционным методом относится уровень достигаемых концентраций на выходе. Степень очистки в колонне ФИО при постоянных мольном соотношении потоков пар/жидкость, температуре и влажности воздуха ограничена только высотой колонны и содержанием трития в питающей воде. По данным The National Council on Radiation Protection and Measurements [84] природное содержание трития на поверхности океана составляет $1,60 \cdot 10^{-3}$ пКи/мл. Следовательно, при концентрации трития на входе в систему детритизации 10^{-2} Ки/м³ и 100% относительной влажности воздуха (20°C) степень очистки методом ФИО в переделе может составить $5,2 \cdot 10^{11}$, а сбросная концентрация трития будет соответствовать его природному содержанию. Возможность детритизации газовых потоков до природного уровня делает экологически безопасной работу с тритиевым газом при любой величине рабочего потока: от технологического узла по переработке РАО до системы детритизации вентиляционных потоков термоядерных объектов. Непрерывность работы, отсутствие энергетических затрат на стадию регенерации сорбента делают данным метод альтернативой процессу адсорбции на цеолитах.

Однако заключение о перспективности внедрения ФИО сделаны на основе экспериментов по детритизации насыщенного воздуха. В реальных условиях система детритизации атмосферного воздуха будет объединена с вентиляционными магистралями горячих камер и узлов по переработке радиоактивных отходов. При этом относительная влажность очищаемого воздуха будет варьироваться от 0,1 до 100%. Насыщение газа приведет к изменению температуры и величины потоков воды и пара в колонне, что безусловно, будет оказывать влияние на эффективность всего процесса детритизации газа. Существует несколько вариантов проведения процесса:

- 1) Использование двухкорпусной схемы, где в первой колонне происходит насыщение газа, а вторая колонна будет работать в режиме очистки;
- 2) Однокорпусная схема – насыщение и детритизация газа будут совмещены в одном аппарате.

Реализация процесса в однокорпусном варианте позволяет упростить технологическую схему процесса, уменьшить энергетические затраты и количество вторичных радиоактивных отходов. Исходя из ожидаемых преимуществ второй схемы, исследования закономерностей детритизации газа в одиночной колонне наиболее перспективны. Для оценки процесса насыщения на рабочие параметры процесса в табл. 1.7. представлены расчетные данные по насыщению воздуха в скрубберной колонне в адиабатических условиях [85].

Таблица 1.7.

Данные по насыщению воздуха ($12 \text{ м}^3/\text{ч}$) в насадочной колонне в адиабатических условиях (20°C) при атмосферном давлении (101325 Па) (влажность воздуха рассчитывается на основе данных, опубликованных в ASHRAE Fundamentals Handbook [86])

Исходная влажность воздуха, %	0,1	5	10	20	30	50	70	90	100
$G_{\text{H}_2\text{O}_{\text{вх}}}$, г/час	0,22	11,2	22,4	44,9	67,6	113,1	159,1	205,6	228,9
Равновесная температура газа на выходе из колонны, $^\circ\text{C}$	5,8	6,7	7,6	9,3	10,8	13,8	16,4	18,9	20,0
$G_{\text{H}_2\text{O}_{\text{вых}}}$, г/час	89,2	94,8	100,7	113,0	125,8	153,1	182,0	213,0	228,9
Степень изменения потоков ($G_{\text{H}_2\text{O}_{\text{вых}}}/G_{\text{H}_2\text{O}_{\text{вх}}}$)	405,3	8,46	4,50	2,51	1,86	1,35	1,14	1,04	1,00

Из представленных данных (табл. 1.7) видно, что при уменьшении исходной влажности воздуха до минимально возможной $\text{RH}=0,1\%$ произойдет охлаждение колонны до $5,8^\circ\text{C}$, а поток пар при движении снизу вверх увеличится в 400 раз. В этом случае степень детритизации газа будет определяться соотношением суммарного количества трития в входящем и выходящем потоке:

$$DF_{\text{ФИО}} = \frac{G(\text{HTO})_{\text{нач}}c(\text{HTO})_{\text{нач}}}{G(\text{HTO})_{\text{кон}}c(\text{HTO})_{\text{кон}}} \quad (1.8)$$

В представленном уравнении можно выделить две составляющие: степень изменения потоков $\frac{G(\text{HTO})_{\text{нас}}}{G(\text{HTO})_{\text{кон}}}$, которая при уменьшении исходной влажности будет уменьшаться за счет насыщения воздуха парами чистой воды; массообменная составляющая $\frac{c(\text{HTO})_{\text{кон}}}{c(\text{HTO})_{\text{исх}}}$ изменение которой будет зависеть от параметров процесса. Падение температуры газа и уменьшение плотности орошения колонны может привести к разрыву тонкой ламинарной пленки на поверхности насадки, переходу к струйному течению жидкости и потере разделительной способности колонны. В качестве одного из режимов работы скруббера следует рассмотреть вариант с подводом тепла из внешних

источников к зоне насыщения газа. Данный режим является гибридным, т.е. насыщение газа будет происходить в обогреваемой нижней части колонны, а очистка газа будет производиться в адиабатических условиях на последующих участках. Дополнительный теплоприток позволит стабилизировать температуру газа в оптимальном диапазоне значений и выровнять количество пара, а, следовательно, жидкости, по высоте колонны.

Для детального изучения и промышленного внедрения данной технологии необходимо изучить возможные варианты проведения процесса, позволяющие компенсировать теплоту испарения, и изучить влияние температуры, мольного соотношения, газового потока и диаметра колонны на эффективность детритизации.

1.8. Выводы из литературного обзора

1. Развитие ядерной энергетики все более остро ставит вопрос о необходимости детритизации жидких и газовых отходов, которые образуются и накапливаются при работе и выводе из эксплуатации энергетических установок.
2. Современный уровень развития технологий очистки от трития подразумевает предварительную переработку жидких радиоактивных отходов с целью перевода трития в газовую фазу, как наиболее удобную для дальнейшей очистки.
3. При высоких концентрациях трития в газовых потоках предпочтительной извлекаемой химической формой является водород. При концентрациях менее $100\text{-}500 \text{ МБк/м}^3$ целесообразнее проводить конверсию водорода до воды на катализаторах с дальнейшим извлечением из газовой фазы тритированных паров воды.
4. В настоящее время для удаления из газов тритированных паров воды чаще всего используется адсорбционная технология. Однако в последние 5-7 лет в качестве альтернативной технологии разрабатывается метод фазового изотопного обмена между жидкой водой и ее тритированными парами в газе.
5. Сравнение адсорбционной технологии с методом ФИО показывает, что последний обладает рядом несомненных преимуществ. В частности, адсорбционный метод имеет ограничения по достигаемой степени детритизации газа, которая в ряде случаев не удовлетворяет европейским нормам радиационной безопасности из-за высокой остаточной концентрации трития. Метод фазового изотопного обмена принципиально позволяет получить любую степень детритизации, ограниченную только природным содержанием трития в воде, поступающей на орошение колонны.

6. В условиях экстремально малых плотностей орошения колонны детритизации методом ФИО определяющее значение для эффективности массообмена имеет материал, из которого изготовлена насадка. Из литературных данных следует, что регулярная насадка Sulzer CY типа, изготовленная из оксидированной меди, обладает значительно большей эффективностью, чем стальная.
7. Проведенные ранее исследования содержат подробную информацию об условиях эффективного проведения процесса детритизации газа методом ФИО для случая подачи на очистку газа с относительной влажностью равной 100% при температуре проведения очистки. На практике газовые потоки, подлежащие очистке, имеют величину RH, изменяющуюся в широких пределах. Детритизация таких газов методом ФИО сопровождается дополнительными процессами тепло- и массопереноса в колонне, которые будут оказывать влияние на эффективность использования всей технологии.

Глава 2. Методическая часть

2.1. Схема установки и ее описание

Для определения эффективности детритизации ненасыщенного воздуха ($RH < 100\%$) методом фазового изотопного обмена была создана экспериментальная установка, схема которой представлена на рис.2.1.

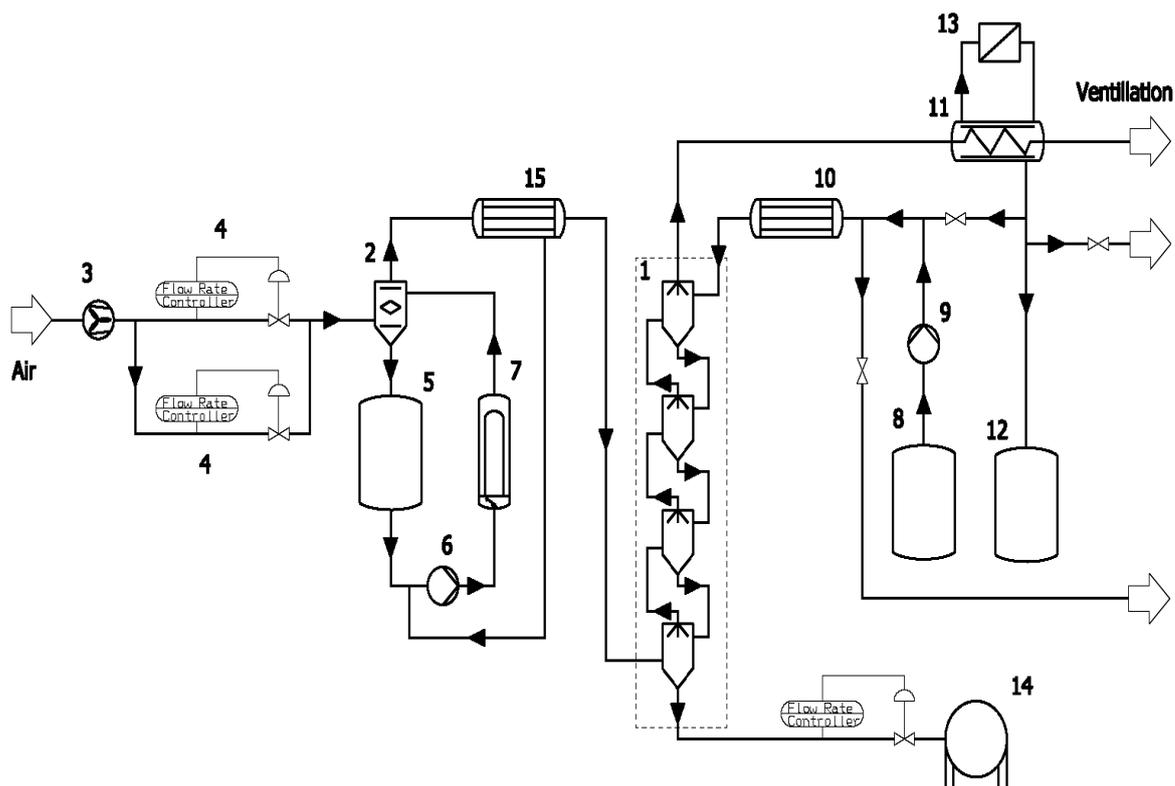


Рис. 2.1. Схема экспериментальной установки

1. Колонна фазового изотопного обмена (скруббер); 2. Насытительная колонна; 3. Воздушный компрессор; 4. Контроллеры потока воздуха; 5. Емкость с тритированной водой; 6. Перистальтический насос; 7. Электрический нагреватель; 8. Емкость с природной водой; 9. Насос для подачи воды на питание колонны; 10. Теплообменник; 11. Конденсатор; 12. Емкость для сбора конденсата; 13. Криостат; 14. Емкость для сбора тритированной воды их колонны; 15. Теплообменник.

Для обеспечения требуемого уровня влажности воздуха с одновременным введением в него паров тритированной воды на линии подачи газа в установку был включен узел насыщения, который позволяет

обеспечить заданную относительную влажность газа на входе в скрубберную колонну при температуре эксперимента.

Поток воздуха, нагнетаемый компрессором 3 и регулируемый с помощью блока контроллеров 4, поступает в насытительную колонну 2 внутренним диаметром 62 мм и общей высотой 1,2 м, заполненную 6 блоками медной оксидированной насадки СУ-типа (Sulzer Chemtech). Высота одного блока составляет 0,16 м, соответственно общая высота насадочного слоя – 0,96 м. Для введения тритиевой метки в поток воздуха насытитель орошается тритированной водой из емкости 5 при помощи перистальтического насоса 6. Если эксперимент предполагается проводить с воздухом, имеющим $RH=100\%$, поток этой воды нагревается в теплообменнике 7, что позволяет держать температуру в насытителе на 1,5-2°C выше выбранной для проведения опыта. Затем воздух, насыщенный парами тритированной воды, поступает в теплообменник 15, который в этом случае служит для нормализации температуры воздуха перед его подачей в колонну ФИО 1. Образующийся конденсат возвращается в емкость 5. Такая методика насыщения газа гарантирует 100% его относительную влажность на входе в колонну ФИО. При насыщении газа парами воды в насытителе имеет место изотопный эффект и концентрация трития в паре меньше, чем в жидкости [83]. Однако величина изотопного эффекта при этом не соответствует равновесной, зависит от плотности орошения, переменной температуры процесса насыщения, исходной влажности воздуха. Поэтому соотношение между концентрациями воды в насытителе и в насыщающих газ водяных парах должны определяться экспериментально для каждого случая. Подробное исследование данной зависимости приводится в работе [63].

Для проведения экспериментов с ненасыщенным воздухом температура в насытителе поддерживается таким образом, чтобы парциальное давление паров при данной температуре и $RH=100\%$ равнялось парциальному давлению паров при температуре в колонне ФИО и заданной

РН. Газ, насыщенный при более низкой температуре, нагревается теплообменнике 15 до заданной температуры опыта, а влагосодержание воздуха при этом не изменяется. Например, давление паров воды в воздухе при температуре 12°C и относительной влажности 100% составит 1409 Па, что при температуре 20°C соответствует относительной влажности 60%. Концентрация трития в паре в таких условиях остается постоянной. Чтобы гарантировать постоянство влажности и температуры теплообменник 15 перед экспериментом тщательно осушается. В ходе эксперимента контролируется температура и относительная влажность воздуха на выходе из теплообменника 15.

Нормализованный по всем параметрам воздух поступает в колонну ФИО. Противотоком газу на орошение колонны подается дистиллированная вода с природным изотопным составом. Эффективность взаимодействия фаз зависит от условий проведения процесса (влажность и температура), гидродинамического режима, типа и размера насадки. В исследуемых условиях при движении по колонне снизу вверх газовый поток обедняется по тяжелому изотопу, а жидкостной обогащается. Концентрация трития в воде достигает максимального значения внизу колонны. Расход жидкости на выходе из скруббера контролируется объемным методом с помощью калиброванной емкости. После измерения тритированная вода поступает в приемную емкость 14. Выходящий газ, содержащий пары воды с остаточной концентрацией трития, после колонны ФИО охлаждается в теплообменнике 11, термостатируемый криостатом 13, и сбрасывается в спецвентиляцию. В зависимости от целей эксперимента поток конденсата, образующийся в теплообменнике 11, поступает в емкость 12, либо идет на орошение колонны.

Для определения тепловых и массообменных характеристик процесса установка снабжена системой контроля жидкостных и газовых потоков (Alicat Scientific), температуры (многоканальный измеритель-регулятор температуры ИРТ 4/16, тип термопар ТХА-L 2 класса точности), влажности (измеритель влажности и температуры ИВТМ 7/8 Р-МК) и узлами отбора

проб по жидкости и по газу. В ходе эксперимента ведется контроль за температурами газа на выходе из насытителя, входе и выходе из колонны ФИО и температурами воды на входе и выходе из колонны. Влажность воздуха измеряется на входе и выходе из колонны ФИО. Активность трития измеряется в воде, сконденсированной из потока воздуха на входе и выходе из колонны, а также в воде, покидающей нижнее сечение колонны, при помощи жидкостного сцинтилляционного метода (LSC) на аналитическом приборе Tri-Carb 2810 TR (Perkin Elmer). Для того чтобы отобрать пробу НТО из газовой фазы, пары воды вымораживаются из части газового потока смесью спирта и сухого льда (в ловушке при вымораживании жидким азотом конденсируется кислород, в результате чего возникает барботаж и унос твердой фазы, поэтому, несмотря на более высокое остаточное влагосодержание, в опытах использовалась холодильная смесь, которая позволяет избежать конденсации кислорода). Измерения показали, что при таких условиях нет различия между концентрациями трития в водяных парах, покидающих колонну, и в полученном конденсате.

2.2. Методика тепловых экспериментов и расчет коэффициента теплопередачи

Установка детритизации воздуха (рис. 2.1.) включает в себя ряд теплообменных устройств: насытительная колонна 2, колонна ФИО 1, теплообменники 10, 15, 11. Основываясь на экспериментальных данных, можно рассчитать тепловой баланс в системе, определив условия проведения процесса. Конструкция теплообменников 10, 15, 11 является стандартной для устройств рекуперативного типа, используемого в химической технологии. Поток термостатирующей жидкости контактирует с нормализуемой паровоздушной средой через металлическую стенку. Колонна ФИО 1 и насытитель 2 представляют собой теплообменники типа «труба в трубе» с нагруженным насадочным слоем. В процессе переноса тепла в данном случае участвуют три потока: термостатирующая жидкость; поток орошения; паровоздушная смесь. Из-за большой разницы в теплоемкости воды и воздуха большая часть тепла, передаваемая через стенку внутрь колонны потоком термостатирующей жидкости, должна уноситься с водой. Однако при малых плотностях орошения, наибольший вклад в перенос тепла вносит поток воздуха. Полученная энергия идет на изменение температуры газового потока, который, находясь в равновесии с жидкостью, будет насыщаться парами воды. Для упрощения расчета задачу по определению тепловых балансов можно разбить на две: определение теплопередачи от стенки к потоку газа с фиксированным содержанием паров воды (сухая насадка, поток орошающей воды отсутствует); тепловой расчет для случая насыщения газовой смеси парами воды при постоянной температуре стенки колонны (в колонну подается поток орошающей воды).

- I) Тепловой расчет для случая передачи тепла через стенку газовому потоку с постоянной концентрацией паров воды

В колонну с сухой насадкой подается поток воздуха $G_{\text{возд}}$ с естественной относительной влажностью RH при температуре $T_{\text{низ}}$. Стенка колонны находится в изотермических условиях при температуре $T_{\text{Т}}$, поддерживаемой потоком термостатирующей воды через рубашку колонны. Температура газовой смеси на выходе из колонны составила $T_{\text{верх}}$.

- 1) Рассчитаем для данного случая количества тепла, необходимого для нагрева парогазовой смеси (кДж/ч):

$$Q_{\text{нагр}} = G_{\text{возд}} \cdot c_{\text{возд}} \cdot (T_{\text{верх}} - T_{\text{низ}}) \quad (2.1)$$

где $G_{\text{возд}}$ – скорость газового потока, кг/ч; $c_{\text{возд}}$ – удельная теплоемкость паровоздушной смеси, кДж/(кг·К)

- 2) Определим коэффициент теплопередачи для внутренней поверхности стенки колонны (кДж/(м²·ч·К))

$$K_1 = Q_{\text{нагр}} / (S \cdot \Delta T_{\text{сред}}) \quad (2.2)$$

где $S = \pi \cdot D \cdot H$ – общая площадь поверхности стенки колонны, м²

$$\Delta T_{\text{сред}} = \frac{[(T_{\text{Т}} - T_{\text{низ,возд}}) - (T_{\text{Т}} - T_{\text{верх,возд}})]}{\ln\left(\frac{(T_{\text{Т}} - T_{\text{низ,возд}})}{(T_{\text{Т}} - T_{\text{верх,возд}})}\right)} \quad (2.3)$$

$\Delta T_{\text{сред}}$ – средняя разность температур, $T_{\text{Т}}$ – температура воды в рубашке колонны.

II) Тепловой расчет для случая насыщения газовой смеси парами воды при постоянной температуре стенки колонны.

В колонну, орошаемую потоком воды $L_{\text{H}_2\text{O,верх}}$ с температурой $t_{\text{H}_2\text{O,верх}}$, подается поток воздуха $G_{\text{возд}}$ с относительной влажностью RH_1 при температуре $T_{\text{низ}}$. За счет тепла, передаваемого через стенку колонны от циркулирующего при температуре $T_{\text{Т}}$ потока воды, происходит нагрев газового потока до температуры $T_{\text{верх}}$ с одновременным насыщением воздуха парами воды до $RH_2 = 100\%$ при температуре $T_{\text{верх}}$. Насыщение воздуха происходит за счет испарения части подаваемого в колонну потока воды, и

на выходе из колонны поток воды уменьшается до значений $L_{H_2O, \text{низ}}$ при температуре $t_{H_2O, \text{низ}}$.

- 1) Рассчитаем количества тепла, необходимого для нагрева воздуха (кДж/ч)

$$Q_{\text{нагр,возд}} = G_{\text{возд}} \cdot c_{\text{возд}} \cdot (T_{\text{верх,возд}} - T_{\text{низ,возд}}) \quad (2.4)$$

- 2) Определим количество тепла, затраченного на испарение воды (кДж/ч)

$$Q_{\text{исп}} = (L_{H_2O, \text{верх}} - L_{H_2O, \text{низ}}) \cdot r \quad (2.5)$$

где r – удельная теплота испарения при данной температуре (кДж/ч·К)

- 3) Рассчитаем количество тепла, необходимого для нагрева жидкой воды (кДж/ч)

$$Q_{H_2O} = c_{H_2O} \cdot (L_{H_2O, \text{верх}} \cdot t_{\text{верх, H}_2O} - L_{H_2O, \text{низ}} \cdot t_{\text{низ, H}_2O}) \quad (2.6)$$

где c_{H_2O} – удельная теплоемкость воды, кДж/(кг·К)

- 4) Рассчитаем изменение энтальпии водяных паров на входе и выходе из колонны (кДж/ч)

$$Q_{\text{нагр, H}_2O} = c_{H_2O, \text{пар}} \cdot (G_{H_2O, \text{верх}} \cdot T_{\text{верх,возд}} - G_{H_2O, \text{низ}} \cdot T_{\text{верх,возд}}), \quad (2.7)$$

где $G_{H_2O, i} = G_{\text{возд}} \cdot (0,018/22,4) \cdot [(P^*_{H_2O, T_i} \cdot RH_i) / (P_{\Sigma} - P^*_{H_2O, T_i} \cdot RH_i)]$ – поток пара в газе, кг/ч при $G_{\text{возд}}$ - дм³/ч.

- 5) Определим тепловой перенос через стенку колонны (кДж/ч)

$$Q_{\text{стен}} = Q_{\text{исп}} + Q_{\text{нагр, возд}} + Q_{\text{нагр, H}_2O} - Q_{H_2O} \quad (2.8)$$

- 6) Рассчитаем коэффициент теплопереноса через внутреннюю поверхность стенки колонны S (кДж/(м²·ч·К))

$$K_2 = Q_{\text{стен}} / (S \cdot \Delta T_{\text{сред}}) \quad (2.9)$$

Все параметры, необходимые для расчета теплообменных характеристик колонны ФИО, определяются экспериментально: потоки фаз (G, L); температуры потоков на выходе и входе в колонну (T). Относительная ошибка в определении коэффициента теплопередачи будет определяться абсолютной ошибкой измерительных и регулирующих приборов.

Максимальная относительная ошибка в определении коэффициента теплопередачи (2.2) для случая с нагревом газа без испарения воды будет иметь вид:

$$\frac{\Delta K_1}{K_1} = \frac{\Delta Q_{\text{нагр}}}{Q_{\text{нагр}}} + \frac{\Delta S}{S} + \frac{\Delta T_{\text{сред}}}{T_{\text{сред}}}, \quad (2.10)$$

где

$$\frac{\Delta Q_{\text{нагр}}}{Q_{\text{нагр}}} = \frac{c_{\text{возд}} \cdot (T_{\text{верх,возд}} + T_{\text{низ,возд}}) \cdot \Delta G_{\text{возд}} + 2\Delta G_{\text{возд}} \cdot c_{\text{возд}} \Delta T}{Q_{\text{нагр}}} \quad (2.11)$$

$$\frac{\Delta S}{S} = \frac{\Delta D}{D} + \frac{\Delta H}{H}, \quad (2.12)$$

где D и H – диаметр и высота колонны ФИО, ΔD и ΔH – погрешность в их определении,

$$\frac{\Delta T_{\text{сред}}}{T_{\text{сред}}} = \frac{2\Delta T}{T_{\text{верх,возд}} - T_{\text{низ,возд}}} + \frac{\frac{2\Delta T}{T_{\text{T}} - T_{\text{низ,возд}}} + \frac{2\Delta T}{T_{\text{T}} - T_{\text{верх,возд}}}}{\ln\left(\frac{(T_{\text{T}} - T_{\text{низ,возд}})}{(T_{\text{T}} - T_{\text{верх,возд}})}\right)} \quad (2.13)$$

Для относительной ошибки в определении коэффициента теплопередачи для случая нагрева газа, сопровождающегося испарением воды справедливы следующие уравнения:

$$\frac{\Delta K_2}{K_2} = \frac{\Delta Q_{\text{стен}}}{Q_{\text{стен}}} + \frac{\Delta S}{S} + \frac{\Delta T_{\text{сред}}}{T_{\text{сред}}} \quad (2.14)$$

где

$$\frac{\Delta Q_{\text{стен}}}{Q_{\text{стен}}} = \frac{\Delta Q_{\text{исп}} + \Delta Q_{\text{нагр,возд}} + \Delta Q_{\text{нагр,Н2О}} + \Delta Q_{\text{Н2О}}}{Q_{\text{стен}}} \quad (2.15)$$

$$\Delta Q_{\text{исп}} = 2r\Delta L \quad (2.16)$$

$$\Delta Q_{\text{нагр,возд}} = c_{\text{возд}} \cdot (T_{\text{верх,возд}} + T_{\text{низ,возд}}) \cdot \Delta G_{\text{возд}} + 2\Delta G_{\text{возд}} \cdot c_{\text{возд}} \quad (2.17)$$

$$\Delta Q_{\text{нагр,Н2О}} = c_{\text{Н2О,пар}} \cdot (2G_{\text{Н2О,верх}} + L_{\text{Н2О,верх}} + L_{\text{Н2О,низ}}) \cdot \Delta G_{\text{возд}} + 2\Delta L_{\text{Н2О}} \cdot c_{\text{Н2О,пар}} \cdot T_{\text{верх,возд}} \quad (2.18)$$

$$\Delta Q_{\text{Н2О}} = c_{\text{Н2О}} \cdot (T_{\text{Н2О,верх}} + T_{\text{Н2О,низ}}) \cdot \Delta L + c_{\text{Н2О}} \cdot (L_{\text{Н2О,верх}} + L_{\text{Н2О,низ}}) \cdot \Delta T \quad (2.19)$$

Таким образом, приведенные уравнения позволят рассчитать эффективность теплопередачи между насадочным слоем и газовым потоком

в условиях наличия тонкой ламинарной пленки жидкости на поверхности и без нее.

2.3. Методика проведения массообменных экспериментов и обработка полученных результатов

Процесс ФИО протекает в колонне с независимыми потоками, где изменение концентрации трития происходит за счет многократно повторяющегося противоточного изотопного обмена между жидкой и парогазовой фазами (см. уравн. 1.9). В течение определенного времени по высоте колонны устанавливается профиль концентраций с минимумом трития вверху колонны и максимальным количеством внизу насадочного слоя. Время, за которое устанавливается изотопное равновесие, называется временем достижения стационарного состояния ($\tau_{ст}$). Расчет массообменных характеристик проводится на основе значений концентраций трития, отобранных через $\tau_{ст}$. Существует ряд факторов, действие которых может привести к искажению концентрационной зависимости и изменению времени выхода колонны в стационарное состояние: остаточное содержание трития после предыдущего эксперимента; исходное состояние насадки (смоченная, затопленная, сухая); изменение влажности воздуха и температуры всей системы. Для достоверного определения массообменных характеристик перед каждым экспериментом с тритий содержащим газом проводится тщательная осушка установки. Для этого перед началом массообменного эксперимента теплообменник 15 и колонна ФИО 1 нагревались до температуры 50-60°C и продувались потоком сухого воздуха. Процесс осушки продолжался до достижения относительной влажности воздуха на выходе из колонны 3-5% и контролировался с помощью гигрометра (ИВТМ 7/8 Р-МК). Далее с помощью перистальтического насоса 6 из емкости 5 пускали тритированную воду на орошение насытительной колонны 2 и выводили ее на тепловой режим, включая электрический нагреватель 7, что позволяло значительно сократить время, необходимое для достижения газом

рабочих параметров (температура, влажность). Орошение насытителя происходит по замкнутой схеме: вода с помощью перистальтического насоса из емкости 5 подается вверх колонны, а поток, выходящий внизу колонны, возвращается в исходную емкость. Процесс частичного испарения воды в насытителе сопровождается изменением концентрации трития в жидкости, что сказывается на концентрации трития в емкости 5. Если в качестве газа носителя использовать воздух с комнатной относительной влажностью (30-50 отн. %), то концентрация трития в системе будет уменьшаться за счет разбавления парами чистой воды. При работе с сухим воздухом (0,1 отн. %) будет наблюдаться незначительное увеличение концентрации трития в насытителе из-за наличия изотопного эффекта при испарении воды. Исходя из этого, объем емкости 5 выбирали таким образом, что влияние данных эффектов не сказалось на концентрации трития в паре на входе в колонну. Например, при продолжительности эксперимента 8 часов и объемном расходе газа $12 \text{ м}^3/\text{ч}$ (20°C) за время эксперимента может максимально испариться 711 г (расчет для $\text{RH}=0,1\%$), следовательно, для точности поддержания концентрации трития 5-10% минимальный объем емкости составляет 8-10 литров. За изменением концентрации трития в паре на входе в колонну следили по изменению в жидкости на входе в насытитель. В рамках данной работы соотношение концентраций пар/жидкость для насытителя составило $1,15 \pm 0,03$, а изменение концентрации трития в паре за время эксперимента не превышало 5%. Сведение к минимуму влияния исходного состояния насадочного слоя, которое достигалось предварительной осушкой насадки в колонне ФИО, давало возможность изучить зависимость степени детритизации от исходного состояния насадки и проводить эксперименты в одинаковых условиях. Подробное описание способов запуска колонны приводится в 3.2. разделе диссертации. После подготовки насадочного слоя с помощью контроллера 9 устанавливали рабочий поток жидкости и дожидались равенства потоков воды вверху и внизу колонны ФИО (предварительный пуск жидкости позволяет создать

одинаковую толщину пленки жидкости на поверхности насадки перед началом эксперимента). Затем с помощью воздуходувки 3 и контроллеров 4 в колонну пускали рабочий поток газа, и этот момент принимался за начало эксперимента. Контроль за выходом колонны в стационарное состояние проводили по результатам измерения концентрации трития в конденсате пара из газа на выходе из колонны. О достижении стационарного состояния судили по постоянству концентрации трития (в пределах погрешности эксперимента) в трех последовательных пробах, отобранных с промежутком времени 1 час.

Число теоретических ступеней разделения, определяемое по равновесным концентрациям трития, находили графоаналитическим методом с использованием диаграммы Мак Кабе-Тиле. На диаграмме 2.2. представлены рабочая и равновесная линии процесса массопереноса из газовой в жидкую фазу. Тангенс угла наклона равновесной линии равен α , а рабочей линии – λ , где λ – молярное соотношение потока пара к потоку жидкости, а α – коэффициент разделения для системы протий-третий.

Значение α для рабочих условий может быть рассчитано по уравнениям (2.20-2.21) [83]:

$$\alpha = \left(\frac{P_{H_2O}^0}{P_{T_2O}^0} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2.20)$$

$$\ln \frac{P_{H_2O}^0}{P_{T_2O}^0} = \frac{68702,3}{T^2} - \frac{244,687}{T} + 0,224388 \quad (2.21)$$

где P_i^0 - давление насыщенных паров воды при температуре процесса T (K).

При детритизации газа с RH=100% газовый, паровой и жидкостной потоки в колонне постоянны по высоте колонны, поэтому величина $\lambda = \text{const}$. Положение рабочей линии относительно равновесной (рис. 2.2) будет сильно влиять на эффективность процесса.

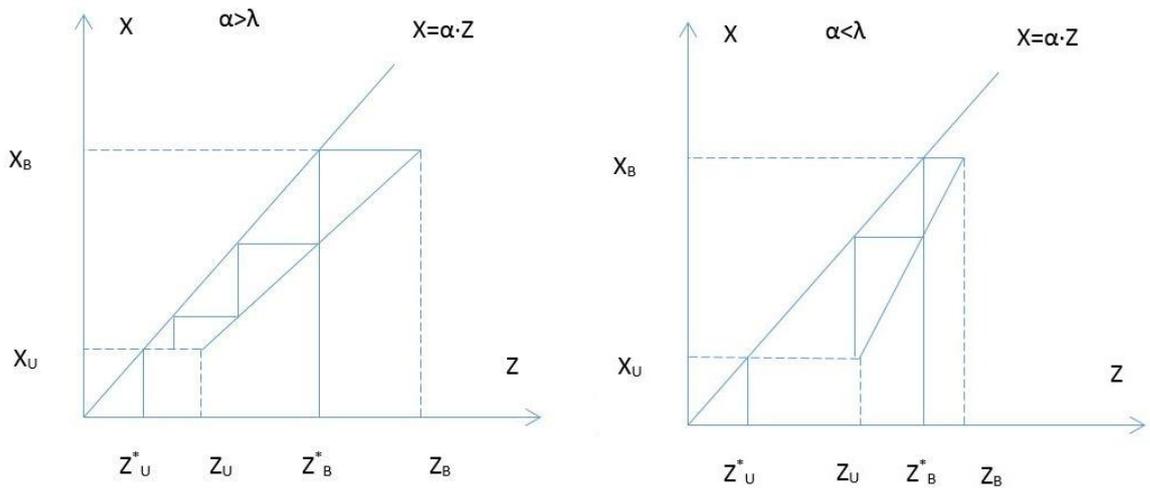


Рис.2.2. Положение равновесной и рабочей линии в процессе переноса трития из газовой фазы в жидкую для случаев: $\lambda > \alpha$ и $\lambda < \alpha$.

Z_B и Z_U – концентрации трития в паре на входе и выходе из колонны ФИО, Z_B^* и Z_U^* – соответствующие концентрации трития в паре, равновесные выходящему и входящему потоку жидкости, X_U и X_B – концентрация в жидкости на входе и выходе из колонны

Из представленных данных видно, что при увеличении значения λ рабочая линия приближается к равновесной. Сближение линий приводит к тому, что на одинаковом участке колонны достигается меньшее число теоретических ступеней разделения (ЧТСР) n . Для обеспечения одинакового уровня концентраций в паре на выходе из колонны при $\lambda < \alpha$ и $\lambda > \alpha$ для второго случая необходимо увеличивать высоту насадочного слоя. Пересечение рабочей и равновесной линий будет означать, что степень детритизации будет ограничена координатами точки пересечения, а для ее достижения потребуется бесконечная высота колонны. В рамках данной работы изучался режим детритизации с $\lambda < \alpha$. Количество ступеней разделения может быть определено графоаналитическим методом по числу треугольников, вписанных между рабочей и равновесной линиями, или рассчитано аналитически (рис. 2.2):

$$n = \frac{\ln\left(\frac{Z_B - Z_B^*}{Z_U - Z_U^*}\right)}{\ln\left(\frac{\alpha}{\lambda}\right)} \quad (2.22)$$

С использованием полученного по уравнению 2.22 ЧТСР можно рассчитать высоту, эквивалентную теоретической ступени разделения (ВЭТС):

$$\text{ВЭТС} = \frac{H_{\text{кол}}}{n} \quad (2.23)$$

Для лучшего понимания физического смысла величин, входящих в уравнение 2.22, на рис. 2.3 представлена возможная схема проведения процесса детритизации с возвратом конденсата.

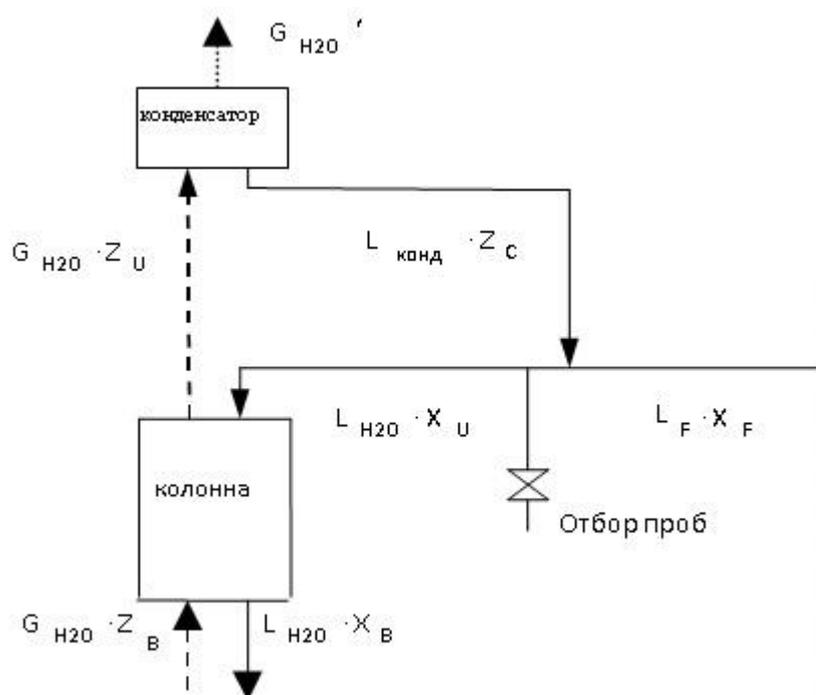


Рис. 2.3. Схема процесса ФИО с возвратом конденсата воды из очищенного газового потока в колонну ($G_{\text{H}_2\text{O}}$ – поток пара через скрубберную колонну; $L_{\text{H}_2\text{O}}$ – жидкостной поток на выходе из колонны ФИО; L_F – питающий поток жидкости; $L_{\text{конд}}$ – поток жидкости, образовавшийся в конденсаторе; X_F – концентрация трития в питающем потоке жидкости; Z_C – концентрация трития в конденсате).

Преобразуя уравнение 2.22, получаем:

$$n = \frac{\ln\left(\frac{Z_B - \frac{X_B}{\alpha}}{Z_U - \frac{X_U}{\alpha}}\right)}{\ln \lambda} = \frac{\ln\left(\frac{\frac{Z_B}{Z_U} - \frac{X_B}{\alpha Z_U}}{1 - \frac{X_U}{\alpha Z_U}}\right)}{\ln \lambda} = \frac{\ln\left(\frac{DF - \frac{X_B}{\alpha Z_U}}{1 - \frac{X_U}{\alpha Z_U}}\right)}{\ln \lambda} \quad (2.24)$$

где $\lambda = G_{H_2O}/L_{H_2O}$, а DF- фактор детритизации, равный отношению концентраций трития в парах воды на входе и выходе в колонну ФИО ($DF = \frac{Z_B}{Z_U}$). Выражая DF из уравнения 2.24, получаем:

$$DF = \frac{X_B}{\alpha Z_U} + \left(1 - \frac{X_U}{\alpha Z_U}\right) \left(\frac{\alpha}{\lambda}\right)^n \quad (2.25)$$

Если X_U равно 0 (колонна орошается водой с природным изотопным составом), тогда

$$DF(X_U = 0) = DF_o = \frac{X_B}{\alpha Z_U} + \left(\frac{\alpha}{\lambda}\right)^n \quad (2.25)$$

где DF_o - фактор детритизации для случая $X_U = 0$.

На рис. 2.4. представлена диаграмма Мак Кабе-Тилля для детритизации насыщенного воздуха ($\lambda < \alpha$) при подаче на питание колонны воды природного изотопного состава.

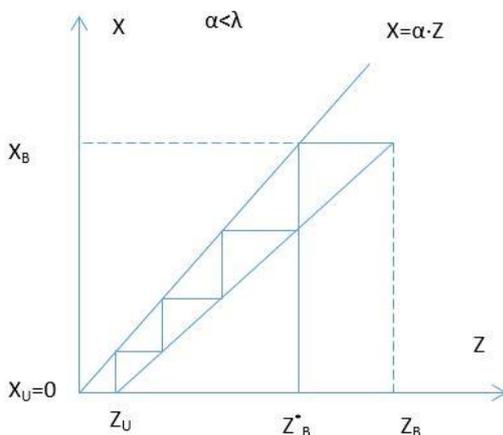


Рис. 2.4. Положение рабочей и равновесной линии для случая $X_U = 0$ ($\lambda < \alpha$)

Рассмотрим порядок расчета массообменных характеристик процесса в колонне ФИО для частного случая при $X_U = 0$ (схема без возврата конденсата)

Составим уравнение материального баланса:

$$G_{H_2O}(Z_B - Z_U) = L_{H_2O}(X_B - X_U), \quad (2.26)$$

Откуда получаем уравнение:

$$\frac{X_B}{Z_U} - \frac{X_U}{Z_U} = \lambda_{пот} (DF - 1) \quad (2.27)$$

где $\lambda_{\text{пот}} = G_{\text{H}_2\text{O}}/L_{\text{H}_2\text{O}}$ – мольное соотношение потоков пара и жидкости.

Из уравнений 2.25 и 2.27 получаем выражение для расчета степени детритизации при $X_U = 0$

$$DF_o = \frac{\lambda(DF_o - 1)}{\alpha} + (\alpha/\lambda)^n \quad (2.28)$$

Преобразуя уравнение 2.28, получаем:

$$DF_o = \frac{\lambda}{\alpha - \lambda} [(\alpha/\lambda)^{n+1} - 1] \text{ или } DF_o = \frac{\alpha}{\alpha - \lambda} [(\alpha/\lambda)^n - \lambda/\alpha] \quad (2.29)$$

Анализ уравнения 2.29 показывает, что при увеличении числа теоретических ступеней разделения происходит значительное увеличение степени детритизации в скрубберной колонне, работающей в условиях, когда $\alpha > \lambda$. Из уравнения 2.29 также следует, что при $\lambda > \alpha$ и бесконечном числе теоретических ступеней разделения ($n \rightarrow \infty$), предельное значение $DF_o = \frac{\lambda}{\lambda - \alpha}$.

Величину объемного коэффициента массопередачи K_G можно рассчитать по уравнению:

$$K_G = G_{\text{H}_2\text{O}}/(S \cdot \text{ВЕП}), \quad (2.30)$$

где, S – площадь сечения колонны, м^2 , ВЕП – высота единицы переноса, м (высота насадочного слоя, на котором изменение концентрации равно средней движущей силе):

$$\text{ВЕП} = \text{ВЭТС} \cdot \frac{(\frac{\alpha - \lambda}{\alpha})}{\ln \frac{\alpha}{\lambda}} \quad (2.31)$$

При детритизации ненасыщенного воздуха расчет массообменных характеристик осложняется изменением влагосодержания воздуха при движении газа по колонне. Воздух с относительной влажностью менее 100% в ходе массообменного процесса будет насыщаться парами воды, а его температура уменьшится до равновесной. Для достижения равновесного значения температуры и полного насыщения газа требуется определенная высота насадочного слоя. Если высота колонны больше необходимого значения, то температура воздуха будет изменяться только из-за теплообмена через стенку с окружающей средой. Как следует из литературных данных

(см. лит. обзор табл. 1.6), при уменьшении относительной влажности воздуха на входе в колонну до 0,1% равновесная температура газа на выходе из колонны составит 5,8°C. Поток пара на выходе из колонны в этом случае примерно в 400 раз больше потока пара на входе в колонну. Т.е. для случая детритизации ненасыщенного воздуха, когда поток пара на входе в скрубберную колонну не равен потоку пара на выходе из колонны, фактор детритизации должен учитывать изменение влагосодержания (DF_{VUD}) и рассчитываться по уравнению:

$$DF_{VUD} = \frac{G_{H_2O,ВХ}Z_B}{G_{H_2O,ВЫХ}Z_U} = \frac{G_{H_2O,ВХ}}{G_{H_2O,ВЫХ}} DF \quad (2.32).$$

Изменение потока пара по колонне связано с испарением части потока воды в той части колонны, где происходит насыщение газа. Поэтому мольное соотношение потоков по высоте колонны будет переменным и для верхнего и нижнего сечений колонны может быть рассчитано по уравнениям:

$$\lambda_{ВЕРХ} = \frac{G_{H_2O,ВЫХОД}}{L_{H_2O,ВХОД}}; \lambda_{НИЗ} = \frac{G_{H_2O,ВХОД}}{L_{H_2O,ВЫХОД}} \quad (2.33)$$

2.4. Методика проведения изотопного анализа и оценка возможных экспериментальных погрешностей

Достоверность расчета массообменных характеристик определяется точностью измерения концентраций трития, величины потоков пара и жидкости, температуры процесса и степенью достижения стационарного состояния, которая определяет продолжительность эксперимента. Рассмотрим методику проведения анализа проб воды на содержание трития в них. Изотопный анализ проводили жидкостным сцинтилляционным методом на приборе Tri-Carb-2810 TR. Объем сцинтилляционного коктейля при измерении составлял 4,6-5,0 см³ и состоял из 0,1 или 0,5 см³ анализируемой пробы воды (в зависимости от концентрации трития в ней) и 4,5 см³ сцинтиллятора Ultima Gold.

При измерении концентрации трития в пробах можно выделить случайные и систематические ошибки, которые будут оказывать влияние на измеренное значение концентрации. Концентрация трития в пробе рассчитывается по уравнению:

$$C = \frac{A}{V} \cdot 1000 \text{ (Бк/кг)} \quad (2.34)$$

где A – измеренная активность трития в пробе (Бк), V – аликвота воды в смеси с сцинтиллятором (см³). Плотность воды равна 1 г/см³, таким образом, значение концентрации, рассчитанное по формуле 2.34, выражено в Бк/кг.

Систематическая инструментальная ошибка может быть определена и скорректирована калибровкой измерительной аппаратуры при использовании подходящего стандарта или измерением того же образца при использовании другого метода. В данной работе производилась периодическая калибровка как пипеток, используемых для приготовления растворов сцинтилляционной смеси, так и самого счетчика (Tri-Carb). Это необходимо для того, чтобы избежать дополнительных ошибок, связанных с изменением настроек прибора во времени. Калибровка пипеток была основана на массовом методе (методика калибровки рекомендована производителем). Прибор Tri-Carb

может производить самокоррекцию и нормализацию всех параметров, используемых для перевода подсчитанных импульсов в активность трития, что позволяет снизить инструментальную ошибку. Калибровка прибора производилась 1 раз в неделю с использованием стандартных образцов. Tri-Carb выполняет самостоятельную оценку величины неопределенности значения суммарного уровня радиоактивности $2\sigma\%$ в анализируемой пробе, что соответствует достоверному интервалу 95%. Внешний вид протокола измерений представлен на рис. 2.5.

11/15/2012 12:32:05 PM QuantaSmart (TM) - 3.00 - Serial# 083998								Page # 1
Protocol# 1								User: Default
Cycle 1 Results								
S#	Count	Time	CPMA	DPM1	Bq:1	A:2S%	SIS	A:%Ref
1	2.00		6.620e+001	1.307e+002	2.178e+000	17.38	340.82	0.00
2	2.00		5.250e+001	1.044e+002	1.740e+000	19.52	270.58	0.00
3	2.00		1.200e+002	2.383e+002	3.971e+000	12.91	126.03	0.00
4	2.00		2.575e+002	5.142e+002	8.570e+000	8.81	64.38	0.00
5	2.00		1.011e+003	2.054e+003	3.423e+001	4.53	316.39	0.00

Рис.2.5. Внешний вид протокола измерений активности тритированных образцов (Count Time – время измерения, мин; CPA– количество отсчетов в минуту; DPM– количество распадов в минуту; Bq– активность образца, измеряемая в распадах в секунду; SIS– спектральный индекс образца, %Ref– эта величина представляет собой процентное отношение к эталонному стандарту и рассчитывается с использованием активности известного и неизвестного образцов).

Прибор Tri-Carb производит автоматический пересчет количества импульсов в минуту (CPA) в количество распадов (DPM). Соотношение между величинами CPA/DPM называется эффективностью счета. Для каждой измеряемой пробы происходит интерполяция счетной эффективности из кривой гашения, сохраненной в памяти прибора. Для измеренного диапазона концентраций трития (рис. 2.5) эффективность счета составила $\approx 0,5$, при максимальной эффективности прибора 0,58. В качестве параметра гашения в данном протоколе используется спектральный индекс образца (SIS).

Из представленных данных (рис. 2.5) видно, что с уменьшением активности в исследуемых образцах происходит соответствующее увеличение неопределенности в измерении данной концентрации $2\sigma\%$. Данная зависимость подчиняется распределению Пуассона. Наличие аппаратных ошибок искажает закон распределения регистрируемых частиц. Вклад инструментальной ($CV_{\text{инструментальная}}$) и случайных ($CV_{\text{случайная}}$) в общую ошибку приготовления смеси и подсчете на приборе Tri-Carb был определен путем измерения трех образцов воды с активностью 10^6 , 10^4 , 10^3 DPM. Для каждого образца было приготовлено четыре смеси. Общая ошибка для каждой области концентраций рассчитывалась по следующему уравнению:

$$(\text{Общая ошибка})^2 = (CV_{\text{инструментальная}})^2 + (CV_{\text{случайная}})^2 \quad (2.35)$$

Время измерения активности было одинаковым для всех трех образцов. В таблице 2.1 приведены результаты измерения всех смесей.

Таблица. 2.1.

Определение общей ошибки измерения активности трития при использовании Tri-Carb с точностью 95% (время измерения 1 мин)

x_i , DPM (распад/мин)	$CV_{\text{инструментальная}}$ ($2\sigma\%$) [*] отн. %	\bar{x} , DPM	SD	$t_{St} \frac{CV_{\text{случайная}}}{\sqrt{n}}$ отн. %	Общая ошибка отн. %
1,055E+06	0,19	1,062E+06	5,745E+03	0,86	0,88
1,069E+06	0,19				
1,061E+06	0,19				
1,061E+06	0,19				
2,432E+04	1,28	2,440E+04	152,0	0,99	1,62
2,462E+04	1,28				
2,435E+04	1,28				
2,429E+04	1,28				
4,664E+03	2,92	4,393E+03	186,1	6,74	7,37
4,239E+03	3,07				
4,333E+03	3,04				
4,337E+03	3,04				

где \bar{x} – среднее значение измеряемой величины, SD – стандартное отклонение случайной величины от среднего значения, t_{St} – критерий Стьюдента, который для точности 95% и серии из 4 измерений составляет 3,182.

Из табл. 2.1 видно, что ошибки в измерении активности трития возрастают с уменьшением его концентрации. Для сохранения одинакового уровня точности измерений образцов воды, с различной концентрацией трития, время измерения сцинтилляционным методом для образцов с низким содержанием трития увеличивают таким образом, чтобы фактор $t_{St} \frac{CV_{случайная}}{\sqrt{n}}$ оставался равным приблизительно 1 отн.%. Из данных табл. 2.3 видно, что для достижения данной величины (1 отн.%) за время измерения должно быть накоплено не менее $2,44 \cdot 10^4$ распадов, т.е. для пробы с активностью $4,4 \cdot 10^3$ время измерения должно быть увеличено приблизительно в 6 раз. В табл. 2.2 представлены результаты измерения пробы с активностью 4393 DPM за разные промежутки времени.

Таблица. 2.2.

Результаты измерения пробы за разные промежутки времени

x_i , (распад/мин)	DPM	$CV_{\text{инструментальная}}$ ($2\sigma\%$ *) отн. %	$t_{\text{изм}}$, МИН	\bar{x} , DPM	SD	$t_{St} \frac{CV_{\text{случайная}}}{\sqrt{n}}$ отн. %	Общая ошибка отн. %
4664		2,93	1	4393	186,09	6,74	7,35
4239		3,07	1				
4333		3,04	1				
4337		3,04	1				
4620		2,08	2	4465	110,91	3,95	4,47
4380		2,14	2				
4470		2,12	2				
4390		2,13	2				
4460		1,50	4	4398	59,09	2,14	2,61
4420		1,50	4				
4390		1,51	4				
4320		1,52	4				
4385		1,23	6	4409	30,65	1,11	1,66
4430		1,23	6				
4380		1,23	6				
4440		1,23	6				
4120		0,99	10	4125	12,91	0,50	1,10
4130		0,98	10				
4110		0,99	10				
4140		0,98	10				

Расчет концентрации трития по уравнению 2.34 привносит дополнительную ошибку, связанную с точностью определения отбираемой пробы. Анализ зависимости активности образца (A) и его объема (V) показывает, что эти два параметра связаны между собой линейно: увеличение объема образца приводит к аналогичному росту активности. При приготовлении серии параллельных проб различие в измеренных активностях будет определяться точностью отбора. Это означает, что для установления общей ошибки в определении концентрации трития необходимо использовать следующую формулу:

$$\frac{\Delta C}{C} = \left| \frac{\Delta A}{A} \right| + \left| \frac{\Delta V}{V} \right| \quad (2.36)$$

Расчет общей ошибки при отборе пробы жидкого образца производился по уравнениям 2.36-2.39. Экспериментальные данные представлены в табл. 2.3.

Таблица. 2.3.

Оценка общей ошибки измерения объема жидкого образца при использовании пипетки «ЛЕНПИПЕТ» с 95% точностью

x_i , г	\bar{x} , г	SD	$t_{st} \frac{CV_{\text{случайная}}}{\sqrt{n}}$ отн. %	Общая ошибка отн. %
3,5020	3,4986	0,011	0,41	0,41
3,4871				
3,5180				
3,4991				
3,4868				

Из представленных данных видно, что общая ошибка определения массы образца составляет 0,41 отн. %. Следовательно, используя уравнение 2.41, получаем, что общая ошибка аналитического процесса (отбор пробы и ее измерение) составит менее 1,5 отн.%. Полученное значение общей ошибки при измерении концентрации трития учитывает возможные грубые ошибки. Так, например, если величина $(x_i - \bar{x})$ больше, чем $3SD$, то такой результат считался недостоверным и не использовался для дальнейших расчетов.

2.4.1 Расчет ошибок при определении мольного соотношения потоков

Расчет массообменных характеристик ФИО основан на графоаналитическом методе определения числа теоретических ступеней разделения, вписанных между рабочей и равновесной линиями процесса. Если расположение равновесной линии определяется исключительно погрешностью измерения температуры и степенью поддержания термических (изотермические или адиабатические) условий, то точность определения угла наклона рабочей линии (λ) зависит от способа расчета λ : по мольным значениям потоков внизу и вверху колонны; по концентрациям трития в жидкой и газовой фазе на входе и выходе из колонны.

1) Ошибка в определении $\lambda_{\text{пот}}$. Относительная ошибка в $\lambda_{\text{пот}}$ для колонны, работающей в условиях насыщенного воздуха, может быть рассчитана следующим образом, исходя из уравнения 2.27:

$$\frac{\Delta\lambda_{\text{поток}}}{\lambda_{\text{поток}}} = \sqrt{\left(\frac{\Delta G}{G}\right)^2 + \left(\frac{\Delta L}{L}\right)^2} = \sqrt{\left(\frac{\Delta G_{\text{воздух}}}{G_{\text{воздух}}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta P^o}{P^o}\right)^2 + \left[\left(\frac{\Delta L}{L}\right)_F\right]^2 + \left[\left(\frac{\Delta L}{L}\right)_m\right]^2} \quad (2.37)$$

где ΔG и ΔL – абсолютные ошибки в потоках пара и воды соответственно; $\frac{\Delta G_{\text{воздух}}}{G_{\text{воздух}}}$ – относительная ошибка контроллера воздуха;

$\left|\frac{\Delta L}{L}\right|_F$ и $\left|\frac{\Delta L}{L}\right|_m$ – относительные ошибки контроллера и измерительной емкости потока воды; $\frac{\Delta P^o}{P^o}$ – относительная ошибка определения давления насыщенных паров.

Возможные ошибки в поддержании и измерения потоков обусловлены точностью используемых приборов. Для обеспечения изотермических условий при процессе детритизации насыщенного воздуха должны поддерживаться постоянными и одинаковыми в серии экспериментов не только температуры воздуха и орошающей воды, но и температура воды в рубашке колонны. Это требование является трудной задачей для

экспериментов, проводимых в определенный период времени, из-за влияния множества факторов, например, колебаний параметров окружающей среды, а также влияния значительной массы колонны и насадки на тепловую инерцию системы. Для снижения колебаний атмосферных условий в экспериментальной лаборатории был установлен кондиционер, который поддерживает стабильную комнатную температуру. Различия в температурах потоков воздуха, орошающей воды и воды в рубашке колонны поддерживались на уровне 0,5-1°C. Очевидно, что этот диапазон гораздо шире, чем абсолютная ошибка в измерении температуры потоков, которая составляет порядка 0,1°C. Изменение температуры процесса будет приводить к изменению значения α . Так как процесс детритизации воздуха проводился в температурном диапазоне 6-25°C, то при колебании рабочих температур на 1°C можно оценить температурное влияние на величину α . Расчеты по формулам 2.20 и 2.21 показывают, что изменение температуры на 1°C приведет к относительной ошибке в 0,15% и 0,12% при рабочей температуре 6°C и 25°C соответственно.

Поток водяного пара в насыщенном воздухе определяется по уравнению:

$$G_{\text{H}_2\text{O}, T_0} = \frac{G_{\text{gas}} P_{\text{H}_2\text{O}, T_0} RH}{P_{\text{вход}}} \quad (2.38)$$

где $G_{\text{возд}}$ – детритизируемый поток газа, $P_{\text{H}_2\text{O}, T_0}$ - давление насыщенных паров воды при температуре T_0 , RH – относительная влажность воздуха, $P_{\text{вход}}$ – давление в системе.

Уравнение 2.38 содержит два контролируемых параметра, которые могут изменяться в ходе эксперимента: величина потока воздуха и его температура, которая необходима для расчета давления паров воды (P^0). На точность данного расчета могут оказывать влияние две величины: абсолютная ошибка определения температуры в 0,1°C и различие в температурах потоков на входе и выходе из колонны, которое, как было показано выше, может составлять 0,5-1°C, что значительно превышает

абсолютную ошибку измерения. Таким образом, абсолютная ошибка измерения температуры для определения давления паров воды пренебрежимо мала.

Для детритизации ненасыщенного воздуха главным параметром для сравнения различных тестов служит значение $\lambda_{\text{сред}}$, которое рассчитывается как среднее значение между значениями λ для верха и низа колонны (2.33). Для этого расчета необходимо измерять температуру потоков воды и воздуха на обоих концах колонны. Таким образом, общая относительная ошибка в определении $\lambda_{\text{сред}}$ рассчитывается по уравнению:

$$\frac{\Delta\lambda_{\text{сред}}}{\lambda_{\text{сред}}} = \frac{\sqrt{\Delta\lambda_{\text{верх}}^2 + \Delta\lambda_{\text{низ}}^2}}{\lambda_{\text{верх}} + \lambda_{\text{низ}}} \quad (2.39)$$

В табл. 2.4 приведены результаты оценки общей относительной ошибки в определении λ для процессов детритизации насыщенного и ненасыщенного воздуха. Ошибка при детритизации насыщенного воздуха в экспериментальных условиях была определена для самой низкой рабочей температуре 6°C и самой высокой температуры процесса 25°C. При детритизации ненасыщенного воздуха ошибка определялась для случая, когда температура входящего воздуха составляет 25°C при влажности 50%, что для адиабатических условий соответствует температуре выходящего воздуха 18°C.

Таблица. 2.4.

Определение относительной ошибки в $\lambda_{\text{пот}}$ при детритизации ненасыщенного и насыщенного воздуха

Параметр	Обозначение	Температура детритизации насыщенного воздуха		Температура детритизации ненасыщенного воздуха	
		t=6°C	t=25°C	t=25°C	t=18°C
Давление насыщенных паров, Па	P_t^0	934,8	3166,7	3166,7	2063,1
	$P_{t+0,1^0}^0$	941,4	3185,5	3185,5	2076,1
	$P_{t+1,0^0}^0$	1001,5	3360,4		
Относительная ошибка в определении давления насыщенных паров, %	$\frac{\Delta P_{t+0,1^0}^0}{P_t^0}$	0,70	0,59	0,59	0,63
	$\frac{\Delta P_{t+1,0^0}^0}{P_t^0}$	7,1	6,1		
Общая ошибка в определении $\lambda_{\text{пот}}$ (уравнение 2.37), %	$\frac{\Delta \lambda_{\text{поток},t+0,1^0}}{\lambda_{\text{поток},t}}$	2,3	2,3	2,3	2,3
	$\frac{\Delta \lambda_{\text{поток},t+1,0^0}}{\lambda_{\text{поток},t}}$	7,5	6,5		
Общая ошибка в определении $\lambda_{\text{пот}}$ (уравнение 2.39), %				3,3*	

* –это значение определяется для $\lambda_{\text{ср}}=0,5$. Для большего значения $\lambda_{\text{ср}}$ общая относительная ошибка становится меньше.

Как видно из табл. 2.4, общая относительная ошибка в определении $\lambda_{\text{пот}}$ для детритизации в изотермических условиях находится в пределе 6,1 -7,5% для изученного интервала температур при максимальной разнице в температурах 1°C.

Общая относительная ошибка в определении $\lambda_{\text{ср}}$ для детритизации ненасыщенного воздуха оценивается как 3,3% для $\lambda_{\text{ср}}$ близкому к 0,5. Для большего значения $\lambda_{\text{ср}}$ общая относительная ошибка становится меньше.

2) Ошибка в определении $\lambda_{\text{конц}}$. Значение $\lambda_{\text{конц}}$ для колонны с независимыми потоками может быть рассчитано по уравнению:

$$\lambda_{\text{конц}} = \frac{X_B - X_U(=0)}{Z_B - Z_U} = \frac{X_B}{Z_B - Z_U} \quad (2.40)$$

Как видно из уравнения 2.40 концентрации Z_B , Z_U и X_B для процесса детритизации насыщенного воздуха связаны через значения $\lambda_{\text{конц}}$. Однако в нашей работе эти параметры предполагались независимыми по двум главным причинам. Во-первых, существует значительная разница во времени при отборе проб из потоков жидкой воды и воздуха. Отбор пробы из потока воды занимает меньше минуты. Это значительно меньше времени необходимого для отбора проб водяного пара (от 20 до 40 мин) методом выморозки из воздуха. Таким образом, измеренное содержание трития в пробе водяного пара не соответствует времени отбора жидкой пробы. Во-вторых, концентрация трития в обоих потоках может изменяться во времени. Концентрация трития Z_B должна оставаться постоянной за счет подачи в насытитель воды с известным содержанием трития. Изменение концентраций X_B и Z_U могут быть вызваны колебаниями потоков воздуха, его относительной влажности, температуры колонны, потока питающей воды, эффективности насадочного слоя и т.д. Следовательно, относительная ошибка в определении $\lambda_{\text{конц}} = \frac{X_B}{Z_B - Z_U}$ может быть рассчитана по уравнению:

$$\frac{\Delta\lambda_{\text{конц}}}{\lambda_{\text{конц}}} = \sqrt{\left(\frac{\Delta X_B}{X_B}\right)^2 + \left(\frac{\Delta Z_B}{Z_B - Z_U}\right)^2 + \left(\frac{\Delta Z_U}{Z_B - Z_U}\right)^2} \quad (2.41)$$

где ΔX_B , ΔZ_B , и ΔZ_U – это абсолютные ошибки в определении концентрации трития в воде и воздухе.

Как было показано в разделе 2.4, максимальная ошибка в определении концентрации трития составляет 1,5 отн.%, следовательно, для массообменного процесса со степенью детритизации более 100 относительная ошибка в определении $\lambda_{\text{конц}}$ по уравнению 2.45 составит 2,1%. Из сопоставления результатов расчета относительной ошибки по уравнениям 2.42, 2.44, 2.45 можно сделать вывод, что расчет значения λ по концентрациям приносит наименьшую ошибку в методику определения массообменных характеристик. В данной работе для расчета эффективности детритизации воздуха в скрубберной колонне используется $\lambda_{\text{конц}}$.

2.4.2 Расчет ошибок при определении массообменных характеристик процесса

Анализ уравнения материального баланса по тритию (уравнение 2.26) показывает, что если концентрации X_B , Z_B , Z_U используются как независимые величины, то они определяют значение λ , которое в этом случае называют $\lambda_{\text{конц}}$. Изменение любой концентрации трития приводит к изменению $\lambda_{\text{конц}}$. Число теоретических ступеней (ЧТСР) рассчитывалось путем подстановки λ в уравнение 2.24.

$$n = \frac{\ln \frac{(Z_B - \frac{X_B}{\alpha})}{Z_U}}{\ln \frac{X_B}{(Z_B - Z_U)}} \quad (2.42)$$

Ошибка в значении ЧТСР, рассчитанного по $\lambda_{\text{конц}}$, может быть определена как:

$$\left(\frac{\Delta n}{n}\right)_{\lambda_{\text{конц}}} = \left| \frac{1}{\ln A} \right| \left\{ \left| \frac{1}{Z_B - \frac{X_B}{\alpha}} \right| \Delta Z_B + \left| -\frac{1}{Z_U} \right| \Delta Z_U + \left| -\frac{1}{\alpha(Z_B - \frac{X_B}{\alpha})} \right| \Delta X_B \right\} + \left| \frac{1}{\ln B} \right| \left\{ \left| \frac{1}{Z_B - Z_U} \right| \Delta Z_B + \right. \\ \left. -1Z_B - Z_U \Delta Z_U + -1X_B \Delta X_B + 1\alpha \Delta \alpha, \quad (2.43)$$

$$\text{где } A = \frac{(Z_B - \frac{X_B}{\alpha})}{Z_U} \text{ и } B = \frac{\alpha(Z_B - Z_U)}{X_B},$$

где ΔX_B , ΔZ_B , ΔZ_U и $\Delta \alpha$ – абсолютные ошибки в определении концентрации трития в стационарном состоянии в воде, водяном паре и ошибка определения коэффициента разделения (α). Ошибка в α возникает из-за изменения рабочей температуры газа и потока жидкости, как во времени, так и по высоте колонны. В данной работе, ошибка, как показано ниже, мала и может не учитываться. Тогда относительная ошибка в определении ЧТСР определяется ошибкой в измерении содержания трития:

$$\left(\frac{\Delta n}{n}\right)_{\lambda_{\text{конц}}} = \left|\frac{1}{\ln A}\right| \left\{ \left|\frac{1}{Z_B - \frac{X_B}{\alpha}}\right| \Delta Z_B + \left|-\frac{1}{Z_U}\right| \Delta Z_U + \left|-\frac{1}{\alpha(Z_B - \frac{X_B}{\alpha})}\right| \Delta X_B \right\} + \left|\frac{1}{\ln B}\right| \left\{ \left|\frac{1}{Z_B - Z_U}\right| \Delta Z_B + \right. \\ \left. -1Z_B - Z_U \Delta Z_U + -1X_B \Delta X_B \right. \quad (2.44)$$

Для каждого эксперимента абсолютные ошибки концентрации трития в стационарном состоянии $\Delta Z_B, \Delta Z_U, \Delta X_B$ рассчитывались исходя из измеренных значений концентраций и их общих ошибок:

$$\Delta Z_B = \phi_{Z_B} Z_B; \Delta Z_U = \phi_{Z_U} Z_U; \Delta X_B = \phi_{X_B} X_B \quad (2.45)$$

где ϕ_{Z_B}, ϕ_{Z_U} и ϕ_{X_B} – общая относительная ошибка измерения концентрации трития в стационарном состоянии колонны.

Относительная ошибка в определении ЧТСР составила $\approx 5\%$

Зная величину ЧТСР, можно определить высоту эквивалентную теоретической ступени разделения (ВЭТС, h):

$$\text{ВЭТС} = \frac{H_{\text{кол}}}{n} \quad (2.23),$$

где $H_{\text{кол}}$ - высота насадочного слоя колонны. Данная высота измерялась с абсолютной ошибкой 0,005 м. Так как в рамках данного исследования высота насадочного слоя составляла не менее 0,96м, то относительной ошибкой в определении высоты колонны можно пренебречь. Это значит, что точность в определении ВЭТС зависит от относительной ошибки в расчете ЧТСР (отн. 5%).

Еще один параметр массопереноса, используемый в данной работе, ВЕП:

$$\text{ВЕП} = \text{ВЭТС} \frac{\frac{\alpha - \lambda}{\alpha}}{\ln \frac{\alpha}{\lambda}} \quad (2.31)$$

Взаимосвязь λ и ВЭТС неизвестна, т.е. относительная ошибка в определении h_{ou} рассматривается, как если бы величины ВЭТС и λ были независимы:

$$\frac{\Delta \text{ВЕП}}{\text{ВЕП}} = \sqrt{\left(\frac{\Delta \text{ВЭТС}}{\text{ВЭТС}}\right)^2 + \left[\frac{\Delta \lambda}{\lambda} \frac{(\alpha - \lambda) - \lambda \ln \frac{\alpha}{\lambda}}{(\alpha - \lambda) \ln \frac{\alpha}{\lambda}}\right]^2} \quad (2.46)$$

Анализ выражения 2.52 показывает, что относительная ошибка в ВЕП близка к относительной ошибке в определении ВЭТС и составит 5,1 отн. %.

Объемный коэффициент массопереноса рассчитывается как:

$$K_G = \frac{G_{H_2O}}{S \cdot \text{ВЕП}} \quad (2.47),$$

где G_{H_2O} – массовый поток водяного пара в колонне в ходе процесса детритизации насыщенного воздуха; S – площадь поперечного сечения колонны. Связь между G_{H_2O} и ВЕП не известна, т.е. относительная ошибка в определении ВЕП рассчитывается, как если бы эти параметры были бы независимы:

$$\frac{\Delta K_G}{K_G} = \sqrt{\left(\frac{\Delta G_{H_2O}}{G_{H_2O}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta \text{ВЕП}}{\text{ВЕП}}\right)^2} = \sqrt{\left(\frac{\Delta G_{\text{возд}}}{G_{\text{возд}}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta P^o}{P^o}\right)^2 + \left(\frac{\Delta \text{ВЕП}}{\text{ВЕП}}\right)^2} \quad (2.48)$$

При относительной ошибки в поддержании величины газового потока 1,5%, ошибке в определении давления насыщенных паров 6,1% (при разнице в температуре 1°C) ошибка в расчете объемного коэффициента массопереноса составила 8,1%. Массив данных по значениям относительных ошибок представлен в табл. 2.5.

Таблица. 2.5.

Относительные ошибки при определении характеристик массопереноса

$\Delta C/C, \%$	$\Delta \lambda/\lambda, \%$	$\Delta n/n, \%$	$\Delta \text{ВЭТС}/\text{ВЭТС}, \%$	$\Delta \text{ВЕП}/\text{ВЕП}, \%$	$\Delta K_G/K_G, \%$
1,5	2,1	5,0	5,0	5,1	8,1

Из представленных данных (табл. 2.5.) видно, что относительная погрешность в определении расчетных величин увеличивается в следующем ряду: ЧТСР, ВЭТС, ВЕП и K_G .

Выводы по влиянию условий проведения процесса ФИО на его эффективность производились по характеру зависимости ВЭТС (ВЕП) от изменяемого параметра. Относительная ошибка в определении ВЭТС зависит только от точности определения числа теоретических ступеней разделения. Для проверки достоверности полученных экспериментальных зависимостей

для каждого эксперимента рассчитывалась ошибка в определении ЧТСР с использованием калькулятора ошибок. Методика расчета на калькуляторе основана на применении уравнений (2.22, 2.44). Внешний вид рабочего листа калькулятора представлен ниже на рис. 2.6.

Calculation of error in evaluation on NTP			
Results of experiment			
zB=	1132000	DPM	Tritium concentration in water vapor at the bottom
zU=	27400	DPM	Tritium concentration in water vapor at the top
xB=	1068000	DPM	Tritium concentration in water at the bottom
α=	1,111		
dzB=	1,00	%	11320 DPM
dzU=	1,00	%	274 DPM
dxB=	0,70	%	7476 DPM
Calculation			
λ=	0,967		
NTP=	$\frac{\ln\left(\frac{z_b - \frac{x_b}{\alpha}}{z_i}\right)}{\ln\left(\frac{\alpha/(x_b/(z_b - z_i))}{\alpha}\right)}$		= 13,16522244
$\frac{\partial NTP}{\partial z_b}$	$\frac{1}{\left(z_b - \frac{x_b}{\alpha}\right) \ln\left(\frac{\alpha(z_b - z_i)}{x_b}\right) \ln\left(\frac{\alpha(z_b - z_i)}{x_b}\right)^2 (z_b - z_i)}$		= -4,36141E-05
$\frac{\partial NTP}{\partial z_i}$	$\frac{\ln\left(\frac{z_b - \frac{x_b}{\alpha}}{z_i}\right)}{\ln\left(\frac{\alpha(z_b - z_i)}{x_b}\right)^2 (z_b - z_i)} - \frac{1}{z_i \ln\left(\frac{\alpha(z_b - z_i)}{x_b}\right)}$		= -0,000176875
$\frac{\partial NTP}{\partial x_b}$	$\frac{\ln\left(\frac{z_b - \frac{x_b}{\alpha}}{z_i}\right)}{\ln\left(\frac{\alpha(z_b - z_i)}{x_b}\right)^2 x_b} - \frac{1}{\alpha \left(z_b - \frac{x_b}{\alpha}\right) \ln\left(\frac{\alpha(z_b - z_i)}{x_b}\right)}$		= 5,07655E-05
DNTP=	$\sqrt{\left(\frac{\partial NTP}{\partial z_b} \Delta z_b\right)^2 + \left(\frac{\partial NTP}{\partial z_i} \Delta z_i\right)^2 + \left(\frac{\partial NTP}{\partial x_b} \Delta x_b\right)^2}$		= 0,62460994927
relative error = DNTP*100/NTP			= 4,744393435 %

Рис. 2.6. Общий вид калькулятора для расчета относительных ошибок

Рассчитанные значения относительных ошибок массообменных характеристик (рис. 2.6) служили критерием оценки проведенных экспериментов. Общая относительная ошибка в определении ЧТСР более 10% считалась грубой, а результаты эксперимента недействительными. Для большинства экспериментов относительная ошибка составила 5-8%.

Глава 3. Предварительные эксперименты по изучению теплового и гидродинамического режимов скрубберной колонны

3.1. Тепловые эксперименты

Фазовый изотопный обмен воды применительно к процессу детритизации газов имеет особенность, связанную с требованием минимизации количества вторичных радиоактивных отходов. Поэтому на орошение колонны ФИО подается экстремально малый (с точки зрения массообмена в системе жидкость-пар) поток воды. В случае детритизации газов с $RH < 100\%$ при контакте парогазовой смеси с водой неизбежным является процесс насыщения газа, сопровождающийся большими тепловыми затратами на испарение воды. С целью определения значения коэффициента теплопередачи в процессе ФИО, осуществляемом в таких условиях, и оценки влияния пленки воды на насадке на его величину были проведены два предварительных опыта. В обоих случаях в колонну диаметром 62 мм с 6 блоками насадки подавали поток воздуха в $16 \text{ м}^3/\text{ч}$ с температурой $13,1\text{-}13,3^\circ\text{C}$ и величиной $RH=100\%$. В рубашку колонны подавали воду с температурой около $25,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$. Различие в условиях опытов состояло в том, что в первом из них воздух подавали в неорошаемую водой колонну, загруженную предварительно высушенной насадкой, а во втором колонна орошалась потоком воды. Таким образом, в первом опыте воздух в колонне нагревался без изменения количества водяных паров в нем, а во втором нагревание потока газа сопровождалось его насыщением за счет движущегося противотоком потока воды. Характеристики стационарного режима работы колонны приведены в табл. 3.1.

Таблица 3.1.

Стационарные параметры режима работы колонны ФИО.
 $G_{\text{возд.}}=16 \text{ м}^3/\text{ч}$, $RH_{\text{вх}}=100\%$ при $t_{\text{возд. вх.}}, t_{\text{кол.}}=25,0\pm 0,1^\circ\text{C}$

Условия	$L_{\text{H}_2\text{O, вх.}}$ г/ч	$L_{\text{H}_2\text{O, вых.}}$ г/ч	$t_{\text{H}_2\text{O, вх.}}$ $^\circ\text{C}$	$t_{\text{H}_2\text{O, вых.}}$ $^\circ\text{C}$	$t_{\text{возд. вх.}}$ $^\circ\text{C}$	$t_{\text{возд. вых.}}$ $^\circ\text{C}$
Насадка в колонне сухая	0	0	-	-	13,1	22,0
Колонна орошается водой	403	313	24,8	13,5	13,3	18,8

Приведенные величины позволяют определить коэффициент теплопередачи для обоих режимов работы колонны.

Для первого режима:

- количество паров воды во входящем воздухе: $P_{\text{H}_2\text{O}}^*$ при $t_{\text{воздух, вх}} = 13,1^\circ\text{C}$ равно 1,51 кПа; тогда при $RH_{\text{вх}} = 100\%$

$$G_{\text{H}_2\text{O, вх.}} = (16000 \cdot 18 / 22,4) \cdot [1,51 / (101,42 - 1,51)] = 194,3 \text{ г/ч},$$

- количество тепла, затраченного на нагрев воздуха и парового потока в колонне:

$$Q_{\text{нагр., возд.}} = (16 \cdot 29 / 22,4) \cdot 1,04 \cdot (22,0 - 13,1) = 191,7 \text{ кДж/ч},$$

$$Q_{\text{пар}} = 1,852 \cdot [0,1943 (22,0 - 13,1)] = 3,2 \text{ кДж/ч},$$

- значение $\Delta t_{\text{ср.}} = [(25 - 13,1) - (25 - 22)] / \ln(11,9 / 3,0) = 6,5^\circ\text{C}$,

- коэффициент теплопередачи: $K_1 = (191,7 + 3,2) / (0,19 \cdot 6,5) = 157,8 \text{ кДж}/(\text{ч} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{K})$.

Для второго режима:

- количество паров воды во входящем воздухе: $P_{\text{H}_2\text{O}}^*$ при $t_{\text{возд, вх}} = 13,3^\circ\text{C}$ равно 1,53 кПа; тогда при $RH_{\text{вх}} = 100\%$

$$G_{\text{H}_2\text{O, вх.}} = (16000 \cdot 18 / 22,4) \cdot [1,53 / (101,42 - 1,53)] = 196,9 \text{ г/ч},$$

- принимая, что выходящий из колонны воздух имеет $RH=100\%$, количество паров воды в выходящем воздухе ($P_{\text{H}_2\text{O}}^*$ при $t_{\text{возд, вых.}} = 18,8^\circ\text{C}$ равно 2,17 кПа):

$$G_{\text{H}_2\text{O, вых.}} = 281,1 \text{ г/ч}$$

- количество тепла, затраченного на нагрев воздуха и парового потока в колонне:

$$Q_{\text{нагр., возд.}} = (16 \cdot 29 / 22,4) \cdot 1,04 \cdot (18,8 - 13,3) = 118,5 \text{ кДж/ч},$$

$$Q_{\text{пар}} = 1,852 \cdot [0,281 \cdot (292,0 - 273,2) - 0,197 \cdot (286,5 - 273,2)] = 4,9 \text{ кДж/ч},$$

- количество тепла, затраченного на испарение воды:

$$Q_{\text{исп.}} = (84,2/18) \cdot 40,7 = 190,4 \text{ кДж/ч},$$

- количество тепла, выделившегося за счет охлаждения потока питающей колонну воды:

$$-Q_{\text{H}_2\text{O}} = 4,18 \cdot [0,403 \cdot (298,0 - 273,2) - 0,313 \cdot (286,7 - 273,2)] = 24,1 \text{ кДж/ч}$$

$$- \text{значение } \Delta t_{\text{ср.}} = [(25 - 13,3) - (25 - 18,8)] / \ln(11,7/6,2) = 8,7^\circ\text{C},$$

- коэффициент теплопередачи:

$$K_2 = (118,5 + 4,9 + 190,4 - 24,1) / (0,19 \cdot 8,7) = 175,2 \text{ кДж/(ч} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{К)}.$$

Для сравнения полученных значений коэффициентов теплопередачи рассчитаем относительные ошибки в их определении, обусловленные ошибкой в измерении температуры ΔT ($0,1^\circ\text{C}$), поддержания газового ΔG (1,5 отн.%) и жидкостного потоков ΔL (2%). В табл. 3.2 представлены результаты расчета относительных ошибок (уравн. 2.10, 2.14.)

Таблица. 3.2.

Относительные ошибки определения коэффициента теплопередачи

Условия эксперимента	$\Delta t_{\text{ср.}}, ^\circ\text{C}$	$K, \text{ кДж/(ч} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{К)}$	$\frac{\Delta K}{K}, \%$
Насадка в колонне сухая	6,5	157,8	11,2
Смоченная насадка	8,7	175,2	14,3

Сравнение коэффициентов теплопередачи от газового потока к смоченной и сухой поверхности насадки показывает, что при появлении пленки воды происходит некоторое увеличение эффективности теплопереноса через эквивалентную площадь контакта. Однако различие в коэффициентах теплопередачи для первого и второго режима не является значительным и соответствует относительной ошибки эксперимента. В рамках данной работы можно считать, что при низкой плотности орошения насадки, соответствующей процессу ФИО, смоченная и сухая поверхность контактных элементов обладает одинаковыми характеристиками теплопереноса.

Для получения первичных данных о тепло- и массообменных процессах в колонне ФИО при относительной влажности воздуха менее 100% был проведен следующий комплекс экспериментов. В колонну диаметром 62 мм было загружено 6 блоков насадки Sulzer из оксидированной меди (общая высота насадочного слоя 96 см). Все эксперименты проведены при потоке воздуха 12 м³/ч и потоке воды, орошающей колонну ($L_{H_2O, \text{вход}}$), равном 310 г/ч. Расход жидкости близок к потоку водяного пара, насыщающего 12 м³/ч воздуха при температуре 25°C ($G_{H_2O, RH25=100\%}$):

$$G_{(H_2O, RH25=100\%)} = (12000 \cdot 18 / 22,4) \cdot [3,17 / (101,42 - 3,17)] = 311 \text{ г/ч}$$

Условия проведения экспериментов по изучению эффективности насыщения представлены в табл. 3.3, в табл.3.4. представлены результаты экспериментов.

Таблица. 3. 3.

Условия проведения экспериментов по насыщению воздуха
($G_{\text{воздух}}=12 \text{ м}^3/\text{час}$)

№	$t_{\text{возд, вх}}, \text{°C}$	$RH_{\text{вх}}, \%$	$t_{H_2O \text{ вх}}, \text{°C}$	$G_{H_2O \text{ вх}}, \text{г/ч}$	$L_{H_2O \text{ вх}}, \text{г/ч}$	Состояние колонны	Исходное состояние насадки
1	24,9±0,1	38,3±0,3	25,1	116,8	311,0	Адиабатические условия	Высушена
2	24,9±0,4	41,0±0,4	25,1	125,1	313,0	Адиабатические условия	Смочена рабочим потоком питающей воды
3	24,5±0,3	10,4±0,3	25,1	30,7	313,0	Адиабатические условия	Затоплена, вода слита непосредственно перед подачей воздуха в колонну
4	25,3±0,2	25,0±0,2	12,8	77,8	313,0	Колонна термостатируется при $t=12,0 \pm 0,1$	Затоплена, вода слита непосредственно перед подачей воздуха в колонну

Таблица. 3.4.

Динамика изменения температуры и потока воды и параметров воздуха на выходе колонны во времени

1	τ , МИН	0 ^x	5	10	20	32 ^{xx}	34	36	40	42	69	87	109	129
	$L_{\text{вода}}$, Г/Ч	0	0	0	0	0	252,7	257,1	258,3	257,2	231,4	241,0	242,4	242,0
	$t_{\text{ВЕРХ,ВОЗД}}$, °С	23,6	19,4	18,8	18,6	18,4	18,3	18,3	18,1	18,0	17,4	17,3	17,2	17,1
	$RH_{\text{ВЫХ}}$, %	45,2	79,9	87,6	93,6	95,1	95,1	95,1	95,1	95,3	96,8	97,5	97,9	98,3
	$t_{\text{НИЗ,ВОДА}}$, °С						25,3	24,4	23,8	22,4	20,2	20,0	19,8	19,7
2	τ , МИН	0	7	10	15	22	30	40	65	95	111	138	177	197
	$L_{\text{вода}}$, Г/Ч	313	327	212	206	225	235	240	256	253	247	247	248	249
	$t_{\text{ВЕРХ,ВОЗД}}$, °С	25,3	20,7	20,0	19,3	18,5	18,3	17,9	17,5	17,0	16,9	16,8	16,8	17,2
	$RH_{\text{ВЫХ}}$, %	-	95,3	94,7	93,6	93,9	94,8	95,3	96,2	97,0	96,8	97,0	99,7	100,0
	$t_{\text{НИЗ,ВОДА}}$, °С	26,0	23,5	22,7	21,5	20,7	20,3	19,9	19,6	19,4	19,3	19,3	19,3	19,3
3	τ , МИН	0	40	60	80	110	170	240						
	$L_{\text{вода}}$, Г/Ч				210	210	213	207						
	$t_{\text{ВЕРХ,ВОЗД}}$, °С		14,1	13,7	13,4	12,9	12,4	12,3						
	$RH_{\text{ВЫХ}}$, %		89,9	91,2	92,4	93,6	95	95,3						
	$t_{\text{НИЗ,ВОДА}}$, °С		14,1	13,7	13,4	12,9	12,3	12,3						

x – момент подачи газа и жидкости в колонну; xx – появление первой капли на выходе из колонны в 1 эксперименте

На рис. 3.1 графически представлена динамика изменения температуры и относительной влажности воздуха, покидающего колонну в эксперименте 1.

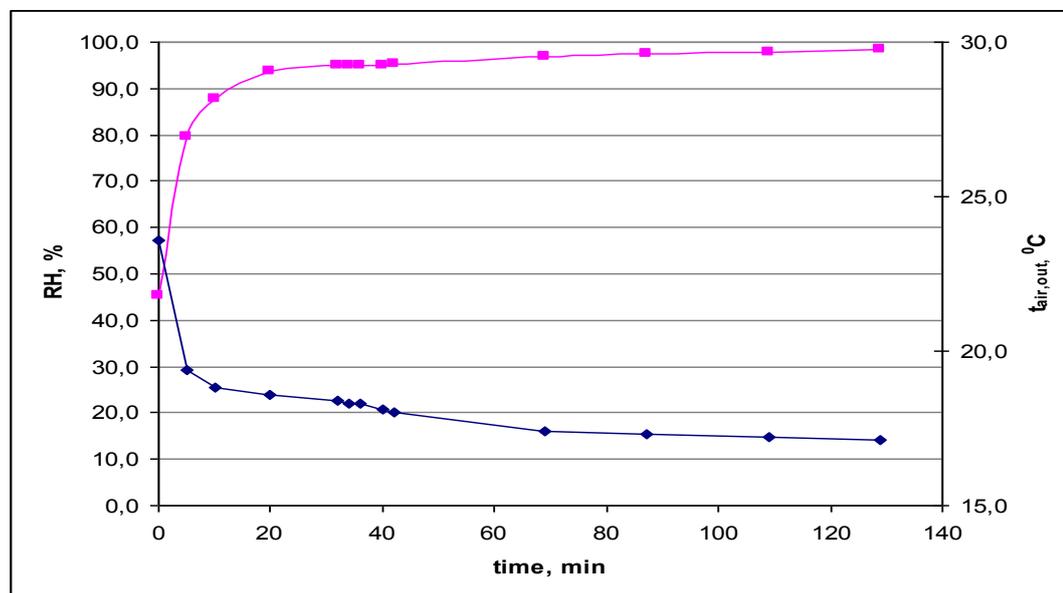


Рис. 3.1. Динамика изменения температуры и относительной влажности воздуха на выходе из колонны в опыте 1 (табл. 3.2)

Из приведенных данных видно, что относительная влажность воздуха, покидающего колонну, уже через 20 мин после подачи в нее воды достигает величины, превышающей 90%, и в дальнейшем продолжает медленно

увеличиваться. Динамика изменения температуры антибатна: $t_{\text{возд,вых}}$ в течение первых 5 мин уменьшается быстро, а затем плавно выходит на стационарное состояние. Равновесная температура в колонне при используемых величинах RH и $t_{\text{возд,вых}}$ должна составлять $16,2^{\circ}\text{C}$. Достигнутая в эксперименте температура составляет $17,1^{\circ}\text{C}$. Различие между экспериментальной и расчетной температурой можно объяснить медленным охлаждением металла самой колонны (масса составляет около 25-30 кг), первоначально находящейся при комнатной температуре (около 25°C). На это так же указывает тепловой баланс колонны. В нижеприведенном расчете использованы данные, полученные через 129 мин после начала эксперимента.

Различие в потоках воды $L_{\text{H}_2\text{O,вход}}$ и $L_{\text{H}_2\text{O,вых}}$ равно количеству воды, потраченному на насыщение воздуха в колонне. Экспериментально эта величина $\Delta L_{\text{эксп}} = 311 - 242 = 69$ г/ч. Изменение количества воды в виде пара в воздухе можно рассчитать исходя из $RH_{\text{вход}}$, $t_{\text{возд,вход}}$, $RH_{\text{вых}}$ и $t_{\text{возд,вых}}$:
 $P_{\text{H}_2\text{O}}^*$ при $t_{\text{возд,вход}} = 24,9^{\circ}\text{C}$ равно 3,14 кПа. Тогда при $RH_{\text{вход}} = 38,3\%$
 $G_{\text{H}_2\text{O,вход}} = (12000 \cdot 18 / 22,4) \cdot [3,14 \cdot 0,383 / (101,42 - 3,14 \cdot 0,383)] = 115,7$ г/ч,
 $P_{\text{H}_2\text{O}}^*$ при $t_{\text{воздух,вых}} = 17,1^{\circ}\text{C}$ равно 1,95 кПа. Тогда при $RH_{\text{вых}} = 98,3\%$
 $G_{\text{H}_2\text{O,вых}} = (12000 \cdot 18 / 22,4) \cdot [1,95 \cdot 0,983 / (101,42 - 1,95 \cdot 0,983)] = 185,8$ г/ч,
и, следовательно, $\Delta L_{\text{расч.}} = 70,1$ г/ч. Сравнение $\Delta L_{\text{эксп}}$ и $\Delta L_{\text{расч}}$ показывает, что баланс по воде в пределах погрешности эксперимента сходится.

Количество тепла, необходимое для испарения 70,1 г/ч воды в колонне, составляет $Q_{\text{исп.}} = (70,1 / 18) \cdot 40,7 = 158,5$ кДж/ч. Количество тепла, полученного при охлаждении воздуха, паров воды и питающей воды в колонне, составляет:

$$Q_{\text{охл.,возд.}} = (12000 \cdot 29 / 22,4) \cdot 1,04 \cdot (24,9 - 17,1) = 125,7 \text{ кДж/ч,}$$

$$Q_{\text{H}_2\text{O}} = 4,18 \cdot [0,311 \cdot (297,7 - 273,2) - 0,242 \cdot (292,9 - 273,2)] = 12,0 \text{ кДж/ч.}$$

Сумма $Q_{\text{охл.,возд.}}$ и $Q_{\text{H}_2\text{O}}$ составляет 137,7 кДж/ч, что примерно на 13% меньше, чем требуется на испарение воды. Очевидно, недостающее количество тепла воздух в получает от медленно охлаждающейся колонны.

При условии проведения эксперимента в течении времени, достаточного для установления теплового стационарного состояния в колонне, и идеальной ее теплоизоляции температура воздуха на выходе достигла бы равновесной температуры $16,2^{\circ}\text{C}$. Тогда величина $G_{\text{H}_2\text{O},\text{ВЫХ}}$ при $\text{RH}_{\text{ВЫХ}}=100\%$ составила бы $178,2$ г/ч ($P_{\text{H}_2\text{O}}^*$ при $t_{\text{ВОЗД.ВЫХ}}=16,2^{\circ}\text{C}$ равно $1,84$ кПа), а значение $\Delta L_{\text{расч}}=63,7$ г/ч и $Q_{\text{исп}}=144$ кДж/ч. В тоже время, значение $Q_{\text{охл.,воздух}}$ изменилось бы до $140,2$ кДж/ч. Даже без учета изменения температуры воды в колонне, вклад которой в тепловой баланс невелик, полученные величины близки между собой.

Значение $t_{\text{ВОЗД.ВЫХ}}$ и $\text{RH}_{\text{ВЫХ}}$ для второго эксперимента составили $16,8^{\circ}\text{C}$ и 100% соответственно. При температуре питающей воды $22,4^{\circ}\text{C}$ величина $t_{\text{H}_2\text{O},\text{ВЫХ}}$, зафиксированная через 170-197 мин после начала эксперимента, равна $19,3^{\circ}\text{C}$. Полученные данные позволяют оценить сходимость материального и теплового баланса в этом эксперименте. Экспериментально полученное различие в потоках воды $L_{\text{H}_2\text{O},\text{ВХОД}}$ и $L_{\text{H}_2\text{O},\text{ВЫХ}}$ равно $\Delta L_{\text{эксп}}=313-248=65$ г/ч. Изменение количества воды в виде пара в воздухе рассчитывается исходя из известных значений температуры и влажности соответствующих потоков воздуха:

$P_{\text{H}_2\text{O}}^*$ при $t_{\text{ВОЗД.ВХОД}}=24,9^{\circ}\text{C}$ равно $3,14$ кПа. Тогда при $\text{RH}_{\text{ВХОД}}=41,0\%$

$G_{\text{H}_2\text{O},\text{ВХОД}}=(12000 \cdot 18/22,4) \cdot [3,14 \cdot 0,41/(101,42-3,14 \cdot 0,41)]=124,4$ г/ч,

$P_{\text{H}_2\text{O}}^*$ при $t_{\text{ВОЗД.ВЫХ}}=16,8^{\circ}\text{C}$ равно $1,91$ кПа. Тогда при $\text{RH}_{\text{ВЫХ}}=100\%$

$G_{\text{H}_2\text{O},\text{ВЫХ}}=(12000 \cdot 18/22,4) \cdot [1,91/(101,42-1,91)]=185,1$ г/ч,

и, следовательно, $\Delta L_{\text{расч.}}=60,7$ г/ч, т.е. близко к $\Delta L_{\text{эксп.}}$

Количество тепла, необходимое для испарения 65 г/ч воды, равно $Q_{\text{исп.}}=150,6$ кДж/ч. Охлаждение воздуха от $24,9^{\circ}\text{C}$ до $16,8^{\circ}\text{C}$ обеспечивает $130,6$ кДж/ч, за счет охлаждения воды используется еще $9,1$ кДж/ч. Таким образом, как и в предыдущем эксперименте через приблизительно 200 мин эксперимента расхождение теплового баланса составит $7,2\%$ ($150,6$ кДж/ч \neq $139,7$ кДж/ч), что практически в два раза меньше, чем разбаланс в опыте 1 (13%). Заметим, что длительность опыта 2 примерно на

1 ч больше. Следовательно, степень приближения колонны к полному тепловому равновесию выше.

В сравниваемых экспериментах существует принципиальная разница в динамике выхода жидкости из колонны. Напомним, что в опыте 1 исходное состояние насадки – сухая, а опыте 2 – смоченная рабочим потоком воды. На рис. 3.2. и 3.3. проведено сопоставление изменения потока воды на выходе из колонны и изменения температуры воздуха $t_{\text{возд,вых}}$ в начальный промежуток времени в экспериментах 1 (сухая насадка) и 2 (смоченная насадка).

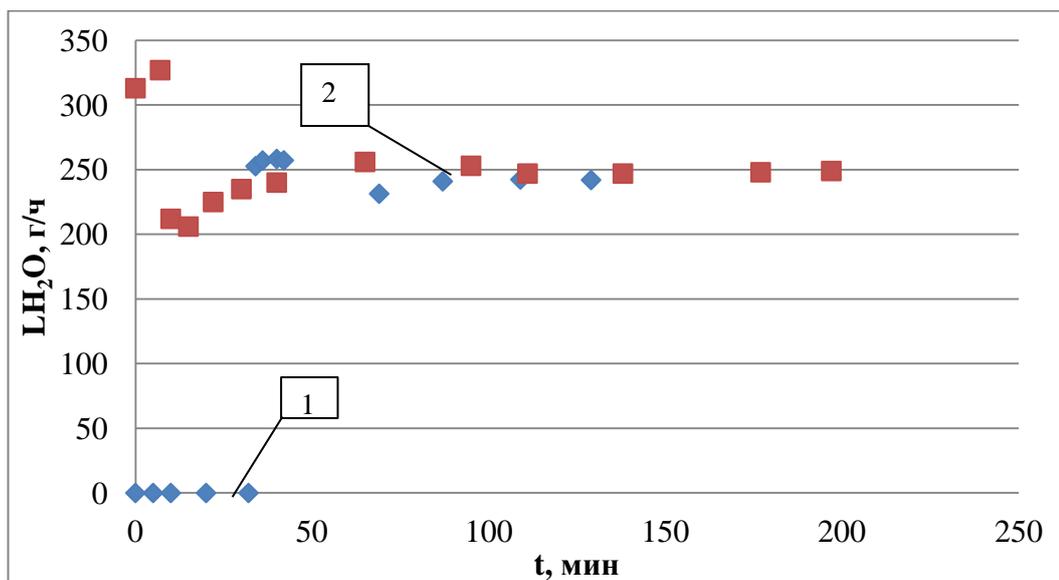


Рис. 3.2. Динамика изменения $L_{\text{H}_2\text{O,вых}}$ в опыте (1 – кинетическая кривая для первого эксперимента, 2 – для второго эксперимента)

Из рис. 3.2 видно, что величины потоков воды через 40 мин после начала экспериментов практически одинаковы и отличаются только на начальных участках кривых. В эксперименте с сухой насадкой воды на выходе колонны нет, а весь питающий поток расходуется на смачивание насадки и накопление динамической задержки. Поток воды на выходе колонны после окончания промачивания насадки в пределах погрешности эксперимента постоянен. Такой характер изменения этого потока во времени свидетельствует о том, фронт смачивания насадки линейно перемещается по высоте колонны (фронтальное смачивание насадки).

Начальный участок кривой 2 имеет характер кривой с минимумом. Мы считаем, что это связано с процессом накопления динамической задержки в колонне на изначально влажной насадке в условиях противотока воды и воздуха. При этом важно отметить, что установившиеся стационарные потоки воды на выходе из колонны одинаковы в обоих опытах, независимо от исходного состояния насадки в ней.

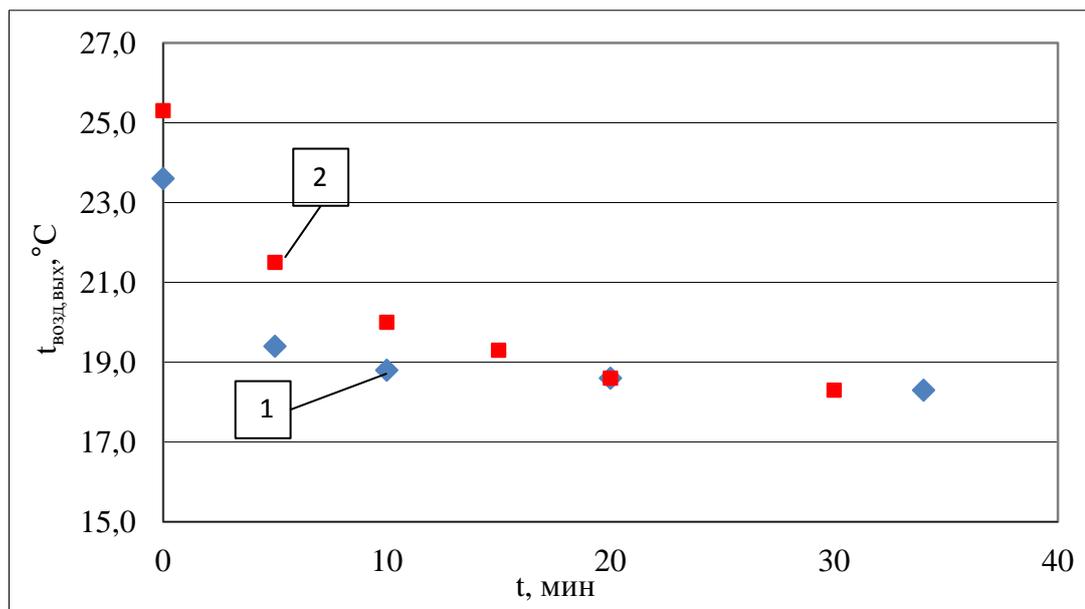


Рис. 3.3. Начальный участок зависимости $t_{\text{возд,вых}}$ от времени для экспериментов 1 и 2

Из рис. 3.3 видно, что начальная скорость изменения температуры воздуха, покидающего колонну, выше, если процесс насыщения воздуха проходит в колонне, изначально заполненной сухой насадкой (стационарная температура воздуха в первом эксперименте достигается примерно через 10 мин, во втором – через 20 мин). Это может быть связано с тем, что в случае работы на сухой насадке насыщение первоначально начинается в самом верху колонны, а выходящий из нее воздух имеет соответствующую температуру и влажность. Такой же процесс на влажной насадке начинается внизу колонны. Затем по высоте колонны интенсивность процесса испарения воды (охлаждения воздуха) уменьшается. Таким образом, условия насыщения, аналогичные первому случаю, для влажной насадки будут достигаться на меньшей высоте насадочного слоя, а первоначально

охладившийся воздух будет частично подогреваться за счет тепла колонны. При продолжении эксперимента сухая насадка смачивается полностью, и динамика изменения температуры для обоих случаев становится одинаковой.

Третий эксперимент, проведен в условиях, аналогичных первым двум, но при значительно меньшей исходной влажности воздуха (10,4% при $t_{\text{возд,вход}}=24,5^{\circ}\text{C}$). Сравнение результатов для этого эксперимента с результатами экспериментов 1 и 2, показывает, что даже при влажности воздуха порядка 10% его насыщение в колонне с высотой насадочного слоя 96 см, работающей в адиабатических условиях, происходит достаточно эффективно: выходящий из колонны воздух имеет относительную влажность, близкую к 100%. Материальный баланс для этого эксперимента также сходится удовлетворительно: $\Delta L_{\text{эксп}}=313-210=103$ г/ч, $\Delta L_{\text{расч.}}=101$ г/ч (рассчитано при $t_{\text{возд,вход}}=24,5^{\circ}\text{C}$, $RH_{\text{вход}}=10,4\%$ и $t_{\text{возд,вых}}=12,3^{\circ}\text{C}$, $RH_{\text{вых}}=95,3\%$). Тепловой же баланс расходится аналогично первым двум опытам: $Q_{\text{исп}}=228$ кДж/ч при $\Sigma(Q_{\text{охл.,воздух}}+Q_{\text{H}_2\text{O}})=197+14=211$ кДж/ч (7,5%).

Выше было высказано предположение о том, что тепло, недостающее для испарения воды, поступает от материала самой колонны при ее охлаждении от комнатной температуры. Для подтверждения этого предположения был проведен четвертый эксперимент, в котором в рубашку колонны подавалась термостатирующая вода при температуре 12°C такого расхода, чтобы разница температур воды на входе и выходе из рубашки в ходе всего эксперимента не отличалось больше, чем на $0,1^{\circ}\text{C}$. Таким образом, температура стенок колонны оставалась постоянной. Параметры подаваемых потоков воздуха и воды приведены в табл. 3.1. Через полтора часа после начала эксперимента были зафиксированы следующие параметры: $L_{\text{H}_2\text{O,вых}}=239$ г/ч, $t_{\text{воздух,вых}}=13,4^{\circ}\text{C}$, $RH_{\text{вых}}=100\%$, $t_{\text{H}_2\text{O,вых}}=17,6^{\circ}\text{C}$. (при $t_{\text{H}_2\text{O,вход}}=12,8^{\circ}\text{C}$). С использованием этих значений расчетные величины составили $\Delta L_{\text{эксп}}=313-239=74$ г/ч, $\Delta L_{\text{расч.}}=71$ г/ч, $Q_{\text{исп}}=161$ кДж/ч, $Q_{\text{охл.,возд}}=192$ кДж/ч, $Q_{\text{H}_2\text{O}}=-0,68$ кДж/ч. Тепловой баланс расходится

значительно больше, чем в предыдущих экспериментах: на испарение воды ушло 161 кДж/ч, при $\Sigma Q=193$ кДж/ч (20,2%).

В табл. 3.5. проведено сопоставление тепловых и материальных балансов в проведенных экспериментах.

Таблица 3.5.

Сравнение материальных и тепловых балансов в проведенных экспериментах

№	$G_{H_2O_{вх}}$, г/ч	$G_{H_2O_{вых}}$, г/ч	$\Delta L_{эксп}$, г/ч	$\Delta L_{теор}$, г/ч	$t_{эксп}^*$, °С	$t_{теор}$, °С	$Q_{исп}$, кДж/ч	$\Sigma Q_{охл}$, кДж/ч
1	115,7	185,8	69	70,1	17,3	16,2	158	137,7
2	124,4	185,1	65	60,7	16,8	16,3	150,6	139,7
3	31	132	103	101	13,2	10,3	228	211
4	78	149	74	71	13,4	13,4 (12,0)	161	193

*Значения температур приведены для газа на выходе из колонны

Из представленных в таблице 3.5 данных следует, что во всех экспериментах наблюдается хорошая сходимость материального баланса (>95%). Сравнение тепловых балансов показывает незначительное расхождение между количеством тепла, потраченным на испарение воды, и выделившимся при охлаждении потоков газа и жидкости, что может быть обусловлено длительностью установления теплового равновесия. Так в экспериментах 1-3 разница между экспериментальной и равновесной температурой [85] составляет 0,5-2,9°С. Чем больше отличается равновесная температура от комнатной, тем больше расхождение теплового баланса. В 4 эксперименте за счет создания изотермических условий (12°С) равновесная для адиабатических условий температура достигается за 90 мин. Расхождение баланса в опыте 4 по сравнению с экспериментами 1-3 происходит в противоположную сторону: если в первых трех опытах тепло передается от стенок колонны на насадку и потоки воды и воздуха в ней, то в четвертом эксперименте теплоноситель в рубашке колонны отводит часть тепла, выделяющегося при охлаждении воздуха.

Таким образом, по результатам проведенных предварительных экспериментов можно сделать следующие основные выводы:

1. Эффективность насыщения воздуха парами воды в скрубберной колонне достаточно высокая. Даже при относительной влажности исходного воздуха около 10% (при $t \approx 25^\circ\text{C}$) из колонны с высотой насадочного слоя 96 см, находящейся в адиабатических условиях, выходит воздух с относительной влажностью, близкой к 100%. Следовательно, в колонне высотой больше 1 м вся остальная высота колонны ФИО будет работать в равновесных условиях, но при температуре ниже комнатной.

2. В пусковой период колонны на сухой насадке происходят процессы образования статической и накопления динамической задержки. Согласно данным рис. 3.2 при пуске газа в колонну происходит дополнительное накопление жидкости на смоченной насадке (минимум на кривой 2 рис. 3.2). Можно предположить, что если насадка предварительно затоплена, то накопление в пусковой период произойдет за счет избыточной воды, находящейся на насадке. Если же дополнительной воды нет, то накопление будет происходить путем перераспределения по высоте колонны существующей задержки и вновь поступающей на орошение жидкости. Это может привести к ухудшению эффективности массообмена. Изучение динамики накопления жидкости позволит определить оптимальный режим запуска колонны ФИО.

3.2. Способы подготовки насадки

Регулярная насадка, как правило, используется в ректификационных колоннах большого диаметра (>200 мм). Ее упорядоченная структура позволяет значительно уменьшить гидравлическое сопротивление, улучшить распределение потоков жидкости по сечению аппарата. Выше уже указано, что в настоящей работе использовалась регулярная насадка фирмы Sulzer СУ-типа из оксидированной меди. Она представляет собой гофрированные параллельные листы, состоящие из сетки, изготовленной из тонкой проволоки диаметром $0,233$ мм. Соседние листы укладываются таким образом, чтобы направление гофрирования было на них перпендикулярно. Такая компоновка создает каналы сложной геометрии, что обеспечивает эффективное перераспределение жидкости по насадке при минимальном гидравлическом сопротивлении. При плотностях орошения, характерных для ректификации ($n \cdot 10^3$ кг/м²·ч), материал насадки покрыт сплошной пленкой воды. Как отмечалось выше, требование уменьшения количества вторичных радиоактивных отходов приводит к тому, что при детритизации газов методом ФИО плотность орошения на 2-3 порядка ниже. Можно предположить, что при этом жидкость не покрывает сплошной пленкой всю поверхность насадки, а обволакивает отдельные элементы проволоки, что может привести к значительному увеличению активной поверхности контакта между жидкой и парогазовой фазами. При этом для процесса ФИО можно предположить также, что при увеличении потока воды эта поверхность контакта может даже уменьшаться за счет сглаживания волнистости пленки воды на элементах проволоки при увеличении ее (пленки) толщины. При обычной практике запуска насадочных колонн задача создания пленки жидкости на поверхности насадки и максимального развития поверхности контакта решается на стадии запуска колонны. Во время предварительной подготовки колонны на поверхности насадки создается пленка жидкости, которая в дальнейшем поддерживается потоком

питания. В рамках данной работы были рассмотрены три возможных варианта запуска колонны:

1. Одновременная подача потоков воздуха и питающей воды в колонну, загруженную сухой насадкой. При диаметре колонны 62 мм и потоке воздуха $12 \text{ м}^3/\text{ч}$ линейная скорость газа в расчете на полное сечение колонны 1,1 м/с и, следовательно, высоту насадочного слоя в 1 м газ пройдет за время меньше 1 с. В тоже время, при малых потоках воды, соответствующих отношению потоков пара в воздухе к потоку воды около 1, время смачивания насадки, занимающей тот же 1 м насадки, займет десятки минут (см. рис.3.2, кривая 1). Весь этот промежуток времени на насадке будет создаваться пленка жидкости. Колонна будет работать в переходном режиме с частично смоченной насадкой, а, следовательно, с переменной поверхностью контакта между водой и ее парами в газе, и не сможет обеспечить требуемой степени детритизации газа. Поэтому данный вариант запуска колонны далее нами не рассматривается и не используется.

2. Полное затопление колонны, заполненной сухой насадкой, водой, выдержка в таком состоянии в течение 20-30 мин, слив основного количества воды из колонны, пуск в нее потока воды, выдержка в течении времени, необходимого для выравнивания величины потоков воды на входе и выходе колонны, и пуск потока газа. Вариантом такого способа запуска колонны является пуск в колонну рабочего потока воды до начала ее слива из затопленной колонны. Практика работ в области ректификации и абсорбции с использованием высокоэффективной мелкой и регулярной насадок [87] показывает, что такой режим запуска колонны является оптимальным. Затопление колонны приводит к полному смачиванию насадки и образованию на ней подвижной пленки воды, а последующая подача питающей воды в колонну способствует сохранению этой пленки на поверхности насадки и обеспечивает максимальную поверхность контакта фаз в колонне. Однако этот способ запуска колонны, в которой ранее уже проводился процесс детритизации газа, приведет к образованию большого

количества тритированных отходов и потребует либо больших емкостей для их хранения или мощностей для переработки.

3. Промачивание сухой насадки в колонне потоком питающей воды до установления равенства потоков на входе и выходе колонны и затем подача газа в колонну. Для колонны, находящейся в режиме ожидания, одним из вариантов такого запуска может быть *длительная циркуляция определенного потока воды* по колонне до начала подачи в нее потока газа, т.е. постоянное поддержание насадки в смоченном водой состоянии. Сюда же можно отнести и такой способ запуска: колонна со смоченной после ее затопления или проведения массообменного эксперимента насадкой длительное время (десятки часов) находится в режиме ожидания, по окончании которого *влажная насадка промачивается.*

При определении величины потока воды, которым следует проводить предварительное смачивание насадки, нужно принять во внимание результат, проиллюстрированный на рис. 3.2. Минимум на кривой 2, описывающей динамику изменения потока воды на выходе колонны сразу после подачи в нее потока воздуха, объясняется накоплением на насадке динамической задержки. Очевидно, что, если смачивание насадки проводить потоком воды, превышающим расчетный рабочий, то на ней изначально будет находиться большее количество воды, и минимум на выходной кривой будет отсутствовать. Для проверки этого предположения использовали колонну с диаметром 62 мм общей высотой насадки 192 см. Перед началом экспериментов насадка в ней была высушена горячим потоком воздуха ($t=50-60^{\circ}\text{C}$) с контролем его влажности на выходе из колонны. Сушку насадки прекращали, когда относительная влажность воздуха не превышала 1-2%. После охлаждения насадки в колонну подавали заданный поток воды, дожидались равенства величины потоков на входе и выходе из колонны, контролировали это равенство в течение 1-1,5 ч, после в колонну при температуре 20°C подавали поток воздуха ($12\text{ м}^3/\text{ч}$), насыщенного парами воды до значения $\text{RH}=100\%$ ($G_{\text{H}_2\text{O}}=228\text{ г/ч}$). На рис. 3.4 приведены

результаты двух экспериментов. В первом из них смачивание насадки проводили потоком воды, примерно соответствующим отношению потоков $\lambda=1$ ($L_{H_2O}= 220$ г/ч). Во втором смачивание насадки проводили удвоенным потоком воды (450 г/ч), а непосредственно перед пуском в колонну воздуха этот поток воды уменьшили до 220 г/ч.

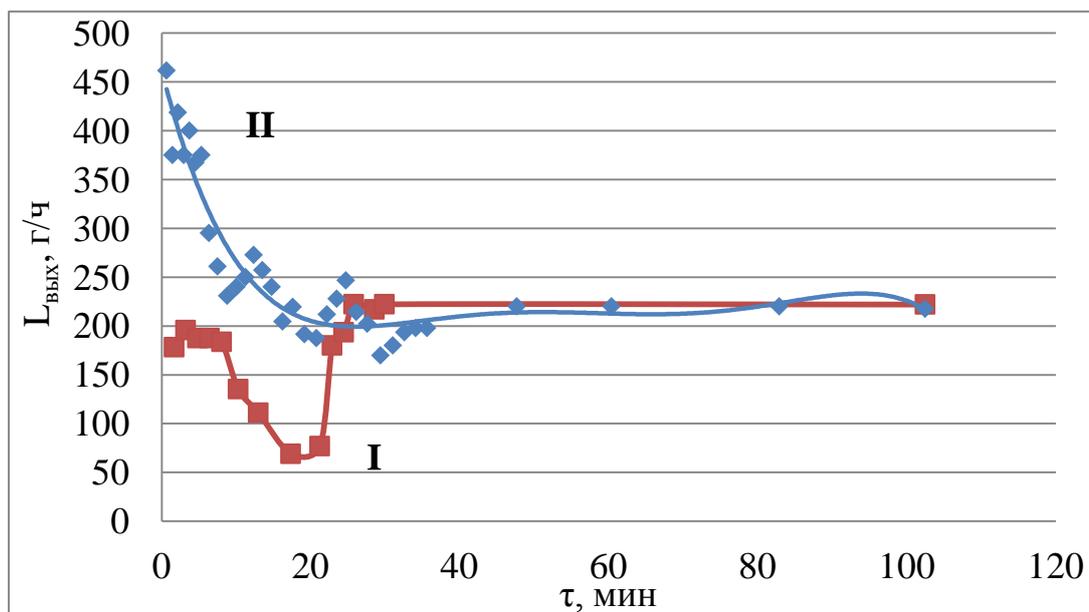


Рис. 3.4. Динамика изменения потока жидкости на выходе колонны в условиях противотока. I – предварительное смачивание насадки потоком 220 г/ч, II – предварительное смачивание насадки потоком 450 г/ч с изменением потока воды перед подачей в колонну воздуха до 220 г/ч

Из представленных данных видно, при предварительном смачивании насадки двойным потоком воды (кривая II) в первые 10-15 мин происходит стекание избытка жидкости, а кривая изменения потока воды во времени минимума не имеет. Смачивание насадки рабочим потоком жидкости приводит к тому, что при подаче в колонну воздуха в течение 23-25 мин происходит дополнительное накопление динамической задержки (кривая I), т.е. выходная кривая повторяет кривую 2 на рис. 3.2. Оценка величины динамической задержки по площади провала на кривой показывает, что величина дополнительной задержки составляет 25-30 г или, учитывая, что в колонну загружено 12 блоков насадки 2,2-2,5 г/блок (4,6-5,2 кг/м³). Из рисунка также следует, что через 25-30 мин независимо от способа предварительного смачивания насадки потоки воды на выходе колонны

становятся одинаковыми. Таким образом, при начальном смачивании насадки двойным по сравнению с расчетным рабочим потоком воды отсутствует период, связанный с накоплением динамической задержки при пуске газа в колонну. Это означает, что при таком режиме запуска не будет наблюдаться уменьшения потока воды по насадке, которое может приводить к уменьшению поверхности контакта между фазами.

Целью следующей серии экспериментов было исследование влияния способа запуска колонны на массообменные характеристики процесса детритизации газа в стационарном состоянии колонны. Все эксперименты этой серии проведены при потоке воздуха в колонну $12 \text{ м}^3/\text{ч}$ с использованием одной царги диаметром 62 мм, в которую было загружено 7 блоков насадки (высота насадочного слоя 112 см). Температура, при которой термостатировалась колонна, была 12°C , подаваемый воздух имел 100% влажность при этой температуре. Были изучены следующие варианты запуска колонны:

1. Режим с полным начальным затоплением колонны, результаты которого используются для сравнения со всеми другими режимами запуска.
2. Режимы, при которых перед началом эксперимента насадка в колонне высушивалась с использованием потока теплого атмосферного воздуха. Затем в колонну подавали определенный поток воды без подачи в нее потока воздуха. После выравнивания потоков воды на входе и выходе колонны поток воды в колонну изменяли до рабочего для выбранного режима проведения эксперимента и после этого в колонну подавали поток воздуха, насыщенного тритированными парами воды.

Конкретные условия запуска колонны и режимов последующего проведения экспериментов приведены в табл.3.6.

Таблица 3.6

Режимы запуска и параметры проведенных экспериментов.
 Поток воздуха $12\text{ м}^3/\text{ч}$, температура в рубашке колонны $12,0$, температура питающих колонну потоков воды и воздуха $-12,0^\circ\text{C}$.

№ пп.	Условия запуска	$L_{\text{H}_2\text{O}},$ г/ч	$t_{\text{возд.}},$ $^\circ\text{C}$	$G_{\text{H}_2\text{O}},$ г/ч	$\lambda_{\text{пот}}$	Концентрации, кБк/кг			$\lambda_{\text{конц}}$	$\Sigma L,$ кг/м ³
						X_{U}	Z_{U}	Z_{B}		
1	Колонна полностью затоплена, через 5 мин после слива воды на питание колонны подан рабочий поток воды	136	12,8	142	1,044	44,03	47,58	0,295	0,910	22,4
2	Сухая насадка смочена потоком 600 г/ч	137	12,6	141	1,030	37,60	42,52	0,581	0,897	21,7
3	Так же, как в опыте 2	140	12,1	136	0,971	37,50	45,25	0,351	0,835	-
4	Сухая насадка смочена потоком 3000 г/ч	132	12,1	136	1,030	34,97	40,89	0,676	0,877	21,3
5	Сухая насадка смочена потоком 600 г/ч в течение 63 ч	132	12,1	136	1,030	35,56	37,70	0,911	0,967	23,6
6	Влажная насадка смочена потоком 600 г/ч **	132	12,1	136	1,030	33,23	37,96	0,532	0,888	23,2

* - разница в потоках воды, входящей в колонну и выходящей из нее, не превышает 4 г/ч. В таблице приведена величина потока, измеренная на выходе из колонны

** - в промежутке времени между окончанием эксперимента 5 и началом эксперимента 6 (41 ч) насадку не сушили, установка не работала.

Как следует из таблицы 3.6, за исключением способа предварительной подготовки насадки и запуска колонны, все остальные условия экспериментов близки между собой. Приведенные в таблице величины $\lambda_{\text{пот}}$ (отношение потоков, рассчитанное по физическим потокам воды и пара в воздухе) и $\lambda_{\text{конц}}$ (отношение потоков, рассчитанное по изменению концентраций трития в потоках) позволяют сделать заключение о том, что расхождение материального баланса в экспериментах не превышает 15%.

Приведенная в последнем столбце таблицы величина $\sum L$ соответствует динамической задержке воды в колонне.

В табл. 3.7 приведены массообменные характеристики процесса ФИО, полученные в условиях запуска колонны и режимах ее работы, приведенных в табл. 3.5. Номера опытов в табл. 3.7 соответствуют номерам в табл. 3.6.

Таблица 3.7.
Массообменные характеристики процесса ФИО при разных способах запуска колонны ($\alpha = 1,111$)

№ пп.	Состояние насадки	ЧТСР	ВЭТС, см	$\lambda_{\text{конц}}$	ВВП, см	K_G , моль/м ³ с	$DF_{\lambda_{\text{конц}}}$	$DF_{\lambda=1}$ *
1	Затоплена	17,0	6,6	0,910	6,0	12,1	161	51
2	Сухая, смачивание 600 г/ч	12,6	8,9	0,897	8,0	9,0	69	29
3	Сухая, смачивание 600 г/ч	12,2	9,2	0,835	8,0	8,7	129	27
4	Сухая, смачивание 3000 г/ч	11,1	10,1	0,877	8,9	7,8	60	23
5	Сухая, циркуляция воды 600 г/ч в течение 63 ч	13,2	8,5	0,967	7,9	8,7	42	31
6	Влажная, через 41 ч простоя смочена 600 г/ч	12,1	8,9	0,888	8,3	8,4	71	27
Среднее для опытов 2-6								
					8,2±0,4	8,5±0,7		27±4

*- рассчитано по уравнению 2.29 с использованием ЧТСР для каждого из опытов, считая, что ВЭТС не зависит от λ

Анализ приведенных в табл. 3.7 данных позволяет сделать следующие основные выводы:

1. Наилучшие массообменные характеристики процесса ФИО, как и ожидалось, получены в опыте 1 при условии запуска колонны с предварительным полным затоплением насадки.
2. Коэффициент массопередачи в условиях, когда не проводится предварительное затопление колонны водой, уменьшается примерно в 1,4 раза ($12,1/8,5$) по сравнению с режимом запуска с затоплением колонны.
3. Уменьшение эффективности массообмена в 1,4 раза при работе на одной царге колонны ($H_{\text{нас.}}=112$ см) приводит к уменьшению

степени детритизации при равных λ в 1,9 раза (51/27). При увеличении длины колонны это различие будет увеличиваться.

4. Предварительное смачивание сухой насадки разными потоками воды (от 600 до 3000 г/ч) не оказывает влияния на эффективность последующего процесса детритизации.
5. Длительное орошение колонны с исходной сухой насадкой (опыт 5) не приводит к значимому увеличению коэффициента массопередачи по сравнению с режимами смачивания насадки непосредственно перед началом эксперимента.

Исследование влияния способа запуска колонны на достигаемую степень детритизации воздуха с $RH < 100\%$ проводили при загрузке в ту же колонну диаметром 62 мм 6 блоков насадки. Поток воздуха составлял $12 \text{ м}^3/\text{ч}$, его влажность – около 45% при температуре 20°C . Колонна находилась в адиабатических условиях. Поток питающей воды не термостатировали и подавали в колонну при комнатной температуре. Величина потока воды выбиралась исходя из достижения значения λ , близкого к единице в расчете на влажность входящего воздуха, равную 100% ($L_{\text{H}_2\text{O}}=230\text{-}240 \text{ г/ч}$). Для исследований были выбраны три режима запуска колонны:

1. Насадка в колонне перед началом эксперимента полностью затапливалась водой, выдерживалась в затопленном состоянии 30-60 мин, после слива жидкости в колонну подавали требуемый поток питающей воды и затем газа (опыт 1).
2. Исходное состояние насадки в колонне – сухая (опыты 2 и 3). Для этого перед началом эксперимента через колонну пропускали поток теплого воздуха, затем насадку смачивали либо расчетным для эксперимента потоком воды ($L_{\text{H}_2\text{O}}=230 \text{ г/ч}$, опыт 2), либо увеличенным потоком воды ($L_{\text{H}_2\text{O}}=600 \text{ г/ч}$, опыт 3). В последнем случае после выравнивания потоков воды на входе и выходе колонны перед подачей воздуха в колонну поток воды изменяли на рабочий.

3. Насадка в колонне влажная поле процедуры полного затопления колонны (опыты 5,6). При этом использовали два режима. В первом из их эксперимент начинали через 25 часов после затопления насадки и слива воды из колонны (опыт 4). Во втором – насадку затапливали, после слива воды из колонны выжидали 2 часа, в колонну подавали поток воды 600 г/ч в течение времени, достаточного для выравнивания потоков воды на входе и выходе из колонны, затем поток воды уменьшали до требуемого значения и в колонну подавали воздух (опыт 5). Результаты экспериментов представлены в табл. 3.7 и 3.8.

Таблица 3.8.

Условия проведения экспериментов по детритизации ненасыщенного воздуха в колонне при разных способах предварительной подготовки насадки ($G_{\text{возд.}}=12 \text{ м}^3/\text{ч}$, $t_{\text{возд.,вх.}}=19,7-19,8^\circ\text{C}$, $t_{\text{H}_2\text{Oвх.}}=20,8-25,0^\circ\text{C}$, $\text{RH}_{\text{возд.,вх.}}$ при $20^\circ\text{C} = 45,2-46,0\%$, $\text{RH}_{\text{возд.,вых.}}$ при $t_{\text{возд., вых.}}=100\%$)

№	Способ запуска колонны	$G_{\text{H}_2\text{Oвх.}}$, г/ч	$t_{\text{возд.,вых.}}$, °C	$G_{\text{H}_2\text{Oвых.}}$, г/ч	$\Delta G_{\text{H}_2\text{O}}$, г/ч	$L_{\text{H}_2\text{Oвх.}}$, г/ч	$L_{\text{H}_2\text{Oвых.}}$, г/ч	ΣL , кг/м ³
1	Насадка в колонне предварительно затоплена	99,0	13,0	143	44	230	193	-
2	Сухая насадка в колонне смочена потоком воды 230 г/ч	101	13,4	147	46	234	190	34,2
3	Сухая насадка в колонне смочена потоком воды 600 г/ч	103	13,5	148	45	234	190	32,1
4	После затопления насадки прошло 25 ч	102	13,4	147	45	240	202	34,3
5	После затопления насадки прошло 2 ч	102	14,5	158	56	240	186	31,7

Таблица 3.9.

Результаты экспериментов по детритизации ненасыщенного воздуха в колонне при разных способах предварительной подготовки насадки

№	Исходное состояние насадки	Концентрация трития в потоках, МБк/кг			$\lambda_{\text{пот.,верх}}$	$\lambda_{\text{пот.,низ}}$	$\lambda_{\text{ср}}$	DF	DF _{VUD}
		Z _B	Z _U	X _B					
1	Затоплена	275	0,025	134	0,62	0,51	0,57	10,9·10 ³	6,9·10 ³
2	Сухая, смачивание 230 г/ч	222	0,385	116	0,63	0,53	0,58	576	396
3	Сухая, смачивание 600 г/ч	121	0,170	61,1	0,63	0,54	0,59	713	496
4	Влажная, τ после затопления 25ч	252	0,0925	131	0,61	0,50	0,56	2,7·10 ³	1,9·10 ³
5	Влажная, τ после затопления 2ч	105	0,0518	56,5	0,66	0,55	0,60	2,0·10 ³	1,3·10 ³

Сравнение данных приведенных в табл. 3.7 и 3.9 показывает, что влияние способа запуска колонны на эффективность процесса детритизации воздуха аналогично как для детритизации насыщенного газа, так и ненасыщенного, однако для газа с RH<100% это влияние выражено более резко. Так, в случае перехода с режима запуска колонны с затоплением насадки к режиму с исходным сухим состоянием насадки различие в полученных значениях DF_{VUD} для газа с RH=45% газа составляет 15-20 раз в колонне с высотой насадки около 1 м. Сравнение значений DF_{VUD} для опытов 1 и 4-5 показывает, что эффект затопления насадки в максимальной степени оказывает влияние в том случае, если процесс детритизации начинается непосредственно сразу после процедуры затопления. Если же промежуток времени между затоплением насадки и началом эксперимента составляет часы, то эффективность процесса детритизации остается более высокой, чем при использовании изначально сухой насадки, но заметно ниже, чем при проведении опыта сразу после затопления насадки.

Зависимость эффективности процесса детритизации от способа запуска колонны ФИО можно объяснить особенностями смачивания поверхности

насадки. На рис. 3.5 представлена фотография проволоки, из которой изготовлена насадка, полученная с помощью электронного микроскопа (сканирующий электронный микроскоп VEGA3XM Tescan).

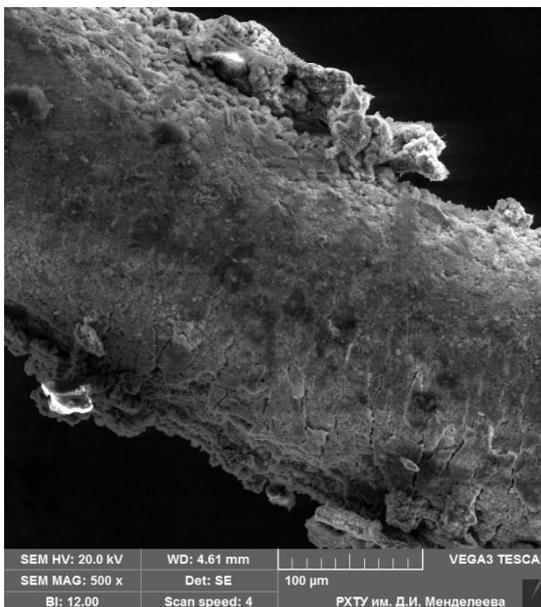


Рис. 3.5. Фотография проволоки, из которой изготовлена насадка Sulzer CY –типа из оксидированной меди (масштаб 100 мкм)

Как видно из рис. 3.5, проволока обладает развитой поверхностью с большим количеством углублений и наростов. Если при запуске колонны использовать сухую насадку, то при движении пленки жидкости вдоль шероховатой поверхности внутри углублений может оставаться большое количество адсорбированного газа. Создается эффект, при котором жидкость фактически течет по воздушной подушке, а не по поверхности проволоки. Такое поведение жидкой пленки характерно при ее движении вдоль шероховатой (гидрофобной) поверхности называется состоянием Касси [88], а режим течения называется гетерогенным смачиванием [89]. Сила трения на границе газ-жидкость ничтожно мала по сравнению с межфазной границей жидкость - твердое, что приводит к резкому увеличению скорости скольжения пленки жидкости вдоль данного участка поверхности [90]. Увеличение скорости движения жидкости приводит к уменьшению общего времени контакта фаз. Кроме того, стабилизация пузырька в полости уменьшает поверхность контакта. Сочетание этих двух факторов приводит к

видимой потере разделительной способности колонны. Однако данное состояние является нестабильным. При увеличении давления на полость с газом (режим запуска – затопление колонны) адсорбированный воздух удаляется, углубления заполняются жидкостью, а процесс переходит в область гомогенного смачивания, которое известно, как «состояние Венцеля» [91]. При этом происходит выравнивание профиля скоростей по сечению пленки жидкости, что приводит к увеличению времени пребывания воды в колонне. Обтекание жидкостью каждого элемента поверхности увеличивает активную поверхность контакта. Таким образом, переход из области гетерогенного смачивания в область гомогенного заметно сказывается на эффективности детритизации ненасыщенного воздуха в скрубберной колонне. На рис. 3.6. представлены основные типы смачивания шероховатых поверхностей.

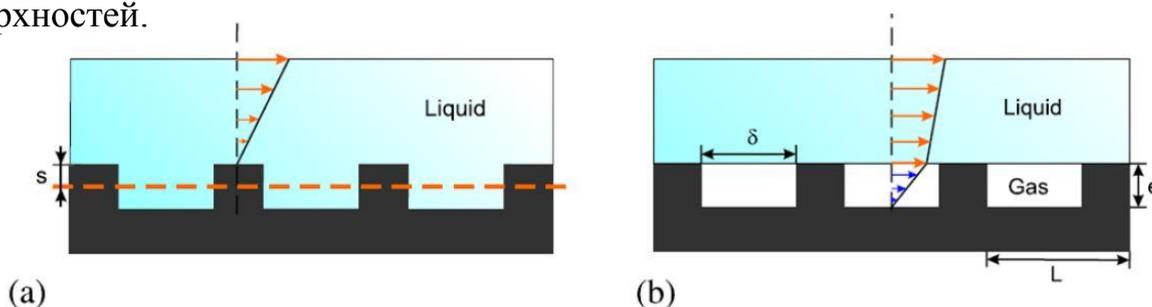


Рис. 3.6. Описание движения потока жидкости вдоль шероховатой поверхности для состояний с полостями заполненной жидкостью (а) или газом (б). Горизонтальная пунктирная линия показывает, где находится гладкая нескользкая линия, дающая эквивалентный поток [92].

При погружении сухого блока насадки Sulzer CY-типа из оксидированной меди в воду было замечено, что на поверхности граней образуется большое количество пузырьков воздуха. Для проволоки с менее развитой поверхностью (Sulzer CY-типа нержавеющей стали см. рис. 3.7) выделения заметного количества газа при затоплении «сухого» блока не наблюдается.

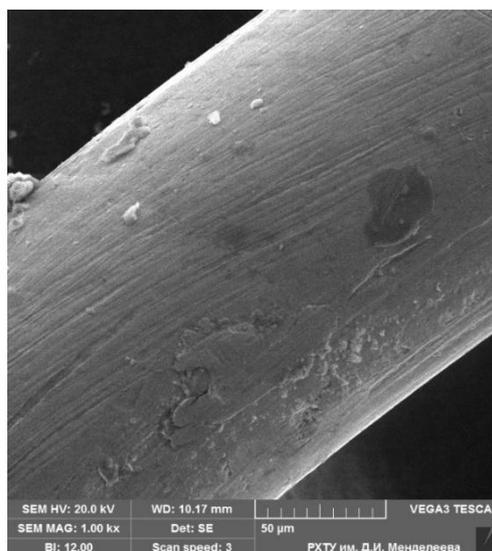


Рис. 3.7. Внешний вид проволоки, из которой изготовлена насадка Sulzer CY –типа из нержавеющей стали (масштаб 50 мкм)

Из рис. 3.7 видно, что поверхность стальной насадки не обладает развитой шероховатостью, четко выраженные продольные углубления обусловлены процессом изготовления проволоки методом волочения. Структура поверхности насадки из нержавеющей стали исключает накопление пузырьков воздуха в дефектах проволоки. Казалось бы, поэтому затопление данной насадки перед началом эксперимента не должно было бы приводить к заметному увеличению эффективности детритизации. Для проверки этого предположения были проведены эксперименты по определению массообменных характеристик этой насадки в процессе ФИО. Следует отметить, что в этих опытах подготовка стальной насадки проводилась по стандартной методике [63]: перед началом эксперимента насадка затапливается, затем сливается избыток воды, после чего пускался рабочий поток жидкости и происходил пуск потока газа. Отметим, что в предварительных опытах не уделялось внимание интервалу времени между моментом слива воды из колонны и пуском потока газа. Оказалось, что в этих опытах полностью отсутствовало воспроизводство экспериментальных данных. Так, в сопоставимых условиях детритизации $12 \text{ м}^3/\text{ч}$ насыщенного парами воды воздуха при температуре в колонне около 20°C значение ВЭТС в независимых опытах изменяются в диапазоне от 7 до 77 см.

Если предположить, что время стекания воды с насадки из нержавеющей стали меньше, чем с медной оксидированной, то возможна такая ситуация, когда поток питания пускается через такой промежуток времени, что не вся поверхность насадки оказывается смоченной. В этом случае поток орошения образует независимый фронт движения жидкости и при этом вновь образованная пленка не распределяется по всей поверхности насадки, а занимает лишь некоторую ее часть. Работа колонны ФИО в таких условиях приводит к уменьшению степени детритизации из-за уменьшения активной поверхности контакта фаз. Для проверки данного предположения был проведен сравнительный эксперимент по определению времени стекания задержки с насадки Sulzer, изготовленной из медной оксидированной и нержавеющей проволоки.

Блок исследуемой насадки полностью погружается в емкость с дистиллированной водой и встряхивается до окончания активного выделения пузырей. Далее насадка извлекается из воды и закрепляется в полом цилиндре. Расход воды, стекающей с насадочного слоя самотеком, определяется весовым методом. На рис. 3.8 представлена динамика изменения количества дополнительной задержки, первоначально находящейся на извлеченной из воды насадке, во времени.

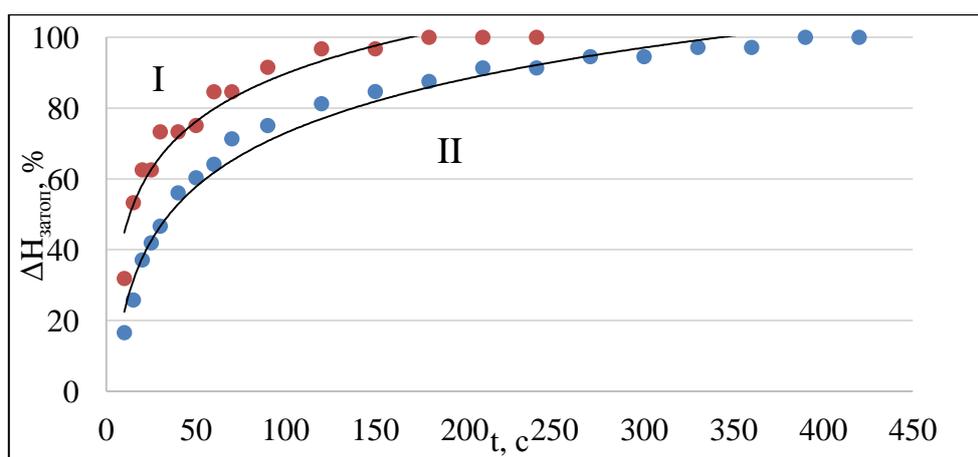


Рис. 3.8. Динамика изменения количества дополнительной задержки на насадке, извлеченной из воды (в относительных единицах к общему количеству сливаемой жидкости). I – кинетическая кривая для насадки из нержавеющей стали; II – кинетическая кривая для насадки из медной оксидированной проволоки

Как видно из представленных данных, для стекания 90% избытка воды с медной оксидированной насадки требуется 210 с, в то время как с нержавеющей насадки 90 с. Можно предположить, что при одинаковой процедуре затопления насадки в колонне, загруженной разными типами насадки, за одинаковое время после слива из колонны основного количества воды от процедуры затопления со стальной насадки произойдет стекание большего количества воды, чем с медной оксидированной. В этом случае, при подаче потока питания пленка воды не смочит всю поверхность насадки, а жидкость будет двигаться по насадке отдельными струйками. Таким образом, поверхность контакта между фазами может случайным образом зависеть от промежутка времени между сливом затапливающей колонну воды и подачей потока питания. Негативных следствий этого явления можно избежать, если поток орошения в колонну пустить одновременно с началом слива затапливающей воды. Можно ожидать, что в этом случае пленка жидкости по поверхности насадки будет двигаться единым фронтом, а поверхность контакта будет максимальной.

Эти предположения в отношении стальной насадки были проверены экспериментально и результаты этих опытов представлены в табл. 3.10.

Таблица. 3.10.

Зависимость массообменных характеристик процесса ФИО на нержавеющей насадке Sulzer от λ ($G=12 \text{ м}^3/\text{час}$, $T_{\text{вх}}=20^\circ\text{C}$, $RH=100\%$, $H_{\text{нас}}=96 \text{ см}$)

№	Способ запуска	$G_{\text{вх}}$, г/ч	$L_{\text{вх}}$, г/ч	$\lambda_{\text{пот}}$	$\lambda_{\text{конц}}$	ЧТСР	ВЭТС, см
1	Насадка затоплена на 8 часов. До слива воды пускается поток орошения	229	237	0,983	0,956	13,7	7,0
2	Насадка затоплена на 8 часов. После слива воды через 40 минут пускается двойной поток орошения	229	245	0,935	0,860	4,0	24,2
3	Насадка высушена. До подачи газа пускается двойной поток орошения 470 г/ч.	229	234	0,895	0,979	0,26	370,7

Как видно из представленных данных, эффективность процесса детритизации на нержавеющей насадке сильно зависит от способа запуска колонны. Так, например, если насадка предварительно высушена, то значение ВЭТС достигает 3,7 м, а в случае затопления насадки и пуска потока питания одновременно со сливом воды из колонны – 7,0 см. Значение ВЭТС на влажной насадке (2 эксперимент, табл. 3.10) занимает промежуточное положение и составляет 24,2 см.

Такие значительные эффекты, оказываемые способом запуска колонны на эффективность массообмена, с нашей точки зрения, обусловлены, в основном, спецификой исследуемого нами процесса, а именно, очень малыми потоками орошающей колонну воды при большом газовом потоке. Мы считаем, что применительно к процессу ректификации, когда потоки пара и жидкости в колонне сопоставимы, эффект способа запуска колонны на эффективность процесса будет значительно менее выражен.

Таким образом, проведенные опыты качественно подтверждают сделанные выше предположения о причинах влияния способа запуска на эффективность процесса детритизации и значительно более резких этих эффектах при использовании колонне насадки из нержавеющей стали по сравнению с насадкой из оксидированной меди. При длительном времени простоя колонны после слива «воды затопления» происходит частичное стекание задержки, что вызывает изменение в структуре пленки, покрывающей насадку. Развитая структура поверхности медной проволоки и ее высокая смачиваемость позволяют значительно увеличить время удержания воды в колонне и снизить негативные последствия перераспределения задержки на поверхности контактного элемента. При циркуляции через колонну двойного по сравнению с расчетным потока воды на насадке остается дополнительное количество воды, превышающее динамическую задержку, но идеального перераспределения жидкости по поверхности насадки не происходит даже для медной оксидированной насадки (см. табл. 3.7).

Из полученных данных можно сделать вывод, что для достижения максимальной степени детритизации насадка должна быть смочена (предварительно затоплена), а пленка жидкости должна поддерживаться циркулирующим потоком, в два раза превышающим рабочий. Для уменьшения возможного количества вторичных отходов, образующихся в условиях, если при затоплении колонны уже работавшей с тритированными газами, можно рекомендовать затопление блоков насадки производить вне колонны: перед загрузкой насадки в колонну, блоки могут быть погружены в емкость с водой до прекращения выделения пузырьков воздуха с поверхности насадки. При этом, конечно, произойдет некоторое уменьшение степени детритизации по сравнению с использованием насадки, затопленной непосредственно в колонне, однако это позволяет значительно сократить количество воды, необходимое для запуска колонны.

3.3. Динамическая задержка воды в колонне и ее зависимость от параметров проведения процесса

В табл. 5.7 обобщены данные по динамической задержке в колонне ФИО при различных условиях проведения процесса детритизации насыщенного воздуха.

Таблица 3.11.

Экспериментальные данные по динамической задержке колонны ФИО диаметром 62 мм

№	H _{нас} , см	G _{возд} , М ³ /ч	t _{кол.} , °С	Способ запуска колонны	L _{H2O} , г/ч	L _{H2Oуд.} , кг/М ² ч	Динам. задер., г	Удельная динам. задер., кг/М ³
1	192	12	6,0	Колонна затоплена	108	35,8	135,0	23,3
2	112	12	7,9		112	37,1	82,5	24,4
3			12,4		140	46,4	82,4	24,3
4			18,2		201	66,6	86,0	25,4
5			25		300	99,3	78,0	26,9
6	112	12	12	Насадка в колонне смочена	121	40,1	73,7	21,8
7					182	60,3	89,2	26,4
8					246	81,4	94,2	27,9
9					570	188,7	129,3	38,2
10					1	10,5	3,5	28,2
11			3		32,0	10,6	47,3	14,0
12			12		132	43,7	80,0	23,7
13			1		17,6	5,8	33,0	9,8
14			3		53,0	17,5	52,9	15,6
15			12		216,5	71,7	87,8	26,0
26	96	12	12		135,0	44,7	59,2	20,4

Для теоретической оценки величины удельной динамической задержки воспользуемся критериальными уравнениями, полученными в работе [93] для упругих регулярных насадок в рабочей области (до режима подвисяния):

Динамическая задержка насадочного слоя:

$$h_0 = C_p \cdot Fr^{0,333} \quad (3.1)$$

где $C_p=0,57\pm 20\%$, Fr – критерий Фруда для жидкости:

$$Fr = \frac{v_l^2 a_p}{g \varepsilon^{4,65}} \quad (3.2)$$

где v_l – скорость движения жидкости в насадке (м/с); a_p – удельная поверхность насадки $\text{м}^2/\text{м}^3$ ($800 \text{ м}^2/\text{м}^3$); ε – доля свободного объема насадки (0,95).

На основании уравнений 3.1, 3.2 и данных, приведенных в табл. 3.11 построим график зависимости удельной динамической задержки в колонне ФИО (ΣL) от плотности орошения ее питающей водой (рис. 3.9).

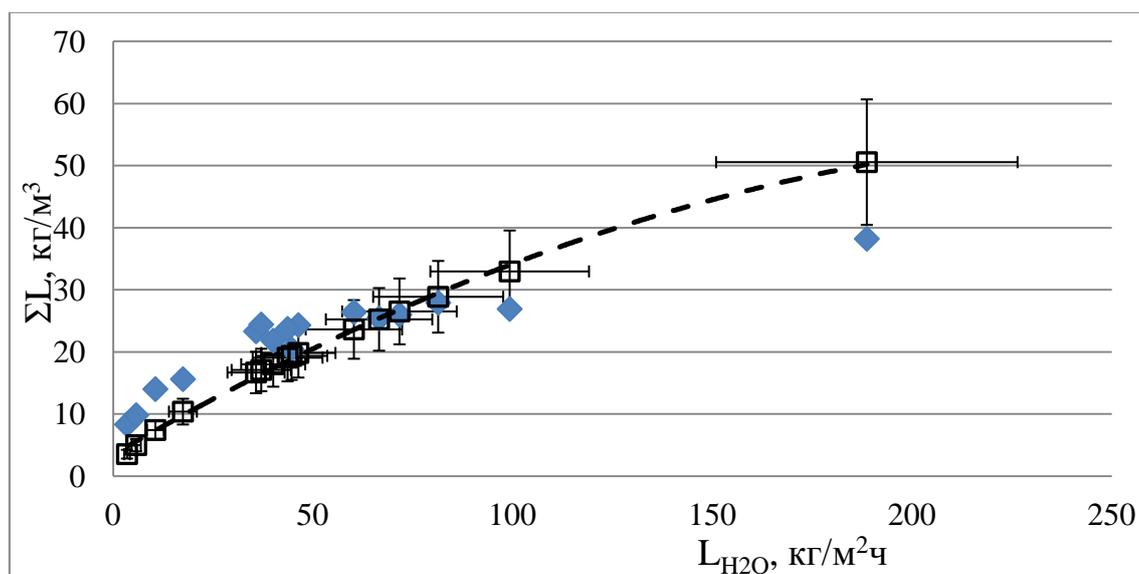


Рис. 3.9. Зависимость удельной задержки воды от плотности орошения колонны

Из рисунка 3.9 видно, что в пределах погрешности ($\pm 20\%$) экспериментальные данные хорошо согласуются с теоретическими. Единственным параметром, влияющим на величину динамической задержки колонны, является плотность орошения ее питающей водой: независимо от величины потока газа, температуры, высоты насадочного слоя в колонне и способа ее запуска экспериментальные точки удовлетворительно описываются одной степенной зависимостью:

$$\Sigma L [\text{кг}/\text{м}^3] = 5,45 \cdot L^{0,37} [\text{кг}/\text{м}^2 \cdot \text{ч}] \quad (3.3)$$

Полученное уравнение удовлетворительно коррелирует с литературными данными по зависимости динамической задержки насадочных ректификационных колонн в зависимости от плотности

орошения ΣL [кг/м³] $\approx L^{0,33}$ при условии $Re < 1-10$ [94]. Стоит отметить, что измерение динамической задержки в настоящей работе проводилось при плотности орошения колонны в диапазоне от 3,5 кг/м²·ч до 570 кг/м²·ч, а теоретическая зависимость выведена на основе экспериментальных данных для ректификационных процессов с $L \geq 2000$ кг/м²·ч. Совпадение данных по задержке при ректификации и при ФИО указывают на сохранение закона смачивания насадки при уменьшении плотности орошения в 570 раз.

Глава 4. Детритизация воздуха с $RH < 100\%$ методом ФИО

4.1. Рассмотрение вариантов детритизации ненасыщенного воздуха

В работе [63] показано, что процесс детритизации насыщенного воздуха целесообразно проводить при температуре не выше $20-25^{\circ}\text{C}$. Данный температурный диапазон является технологически удобным: воздух с комнатной температурой подается в колонну, работающую при той же температуре. Однако, при подаче в колонну воздуха, не имеющего 100% относительную влажность, в ее нижней части будет проходить процесс насыщения воздуха парами воды, сопровождающийся охлаждением газа и воды за счет теплоты испарения воды. Если не принимать никаких мер для компенсации этого теплового эффекта, то температура всей остальной части колонны будет ниже комнатной. При этом, с одной стороны, процесс испарения жидкости создает дополнительную турбулизацию в газовой фазе, что может значительно улучшить кинетику фазового изотопного обмена и уменьшить высоту насадочного слоя, требуемую для достижения заданной степени детритизации. С другой стороны, при этом в нижней части колонны будет происходить перенос трития из потока воды с высокой его концентрацией в виде пара в газ, движущийся вверх по колонне. При степени детритизации более 100 и значении $\lambda=1$ можно считать, что концентрация трития в воде, покидающей нижнее сечение колонны, равна концентрации в паре, поступающем в данное сечение. Таким образом, если при детритизации насыщенного до $RH=100\%$ газа направление переноса трития по всей высоте колонны – из парогазовой смеси в жидкость, то при детритизации ненасыщенного газа в нижней части колонны наблюдается обратный перенос. После насыщения газа до равновесного давления в дальнейшем тритий за счет фазового изотопного обмена вернется в жидкую фазу. Образуется циркулирующий поток трития, который будет приводить к потере разделительной работы колонны. Наконец, следует учитывать и тот

факт, что насыщение воздуха происходит за счет испарения стекающей пленки жидкости, что может привести к ее разрыву, уменьшению поверхности контакта фаз и падению степени детритизации.

Возможные негативные последствия испарения жидкости и охлаждения колонны можно избежать, если компенсировать затраты энергии на испарение воды из внешних источников. В результате проведения предварительных теплообменных экспериментов (глава 3) было показано, что процесс насыщения воздуха достаточно эффективен и завершается в пределах 1 м высоты колонны ФИО. Поэтому для исследования различных вариантов проведения процесса детритизации была использована колонна ФИО диаметром 62 мм, содержащая 1 или 2 царги. Высота насадочного слоя в колонне могла изменяться в диапазоне от 96 см до 208 см. Принципиальная схема установки приведена ранее (рис. 2.1).

Были изучены следующие варианты проведения процесса:

Опция 1. Процесс детритизации проводится в адиабатических условиях, дополнительного подвода внешней энергии не предусмотрено (рис.4.1)

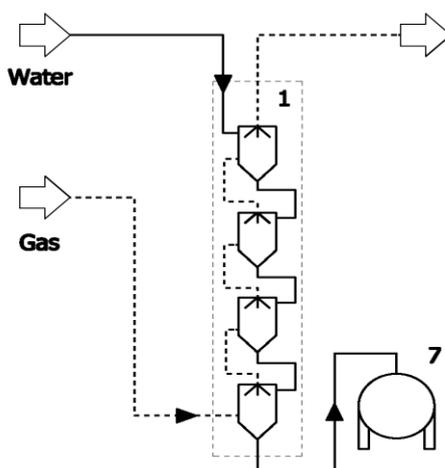


Рис.4.1. Схема адиабатического процесса

Рассмотрим возможные проблемы такого варианта осуществления процесса для предельного случая газа с $RH=0,1\%$. При величине газового потока, например, $1400 \text{ м}^3/\text{час}$ поток пара на входе в колонну ФИО составит $0,026 \text{ кг/ч}$ (20°C) [85]. После установления профиля температур выходящий

из скрубберной колонны воздух будет иметь следующие параметры: $T=8,1^{\circ}\text{C}$, $RH=100\%$, $G_{\text{H}_2\text{O}}=11,997$ кг/ч. Для минимизации отходов необходимо поддерживать соотношение потоков по высоте колонне равным 1. На орошение колонны будем подавать 11,997 кг/ч воды, поток на выходе из колонны составит 0,026 кг/ч. С одной стороны, только за счет разбавления тритированных паров воды в исходном газе концентрация трития в парах воды на выходе колонны уменьшится в $11,997/0,026=461$ раз (в отсутствие реакции ФИО абсолютное количество трития в газе, разумеется, не изменится). С другой стороны, при такой экстремально низкой плотности орошения возможно высыхание отдельных областей насадки, что приведет к проскоку трития. Отсюда следует, что в случае, если реализация такого режима детритизации будет целесообразной, то необходимым является изучение зависимость эффективности процесса детритизации от температуры и нагрузок по жидкости при постоянном значении λ .

Опция 2. Компенсация теплоты испарения воды происходит за счет обогрева водяной рубашки у отдельных секций колонны (рис.4.2)

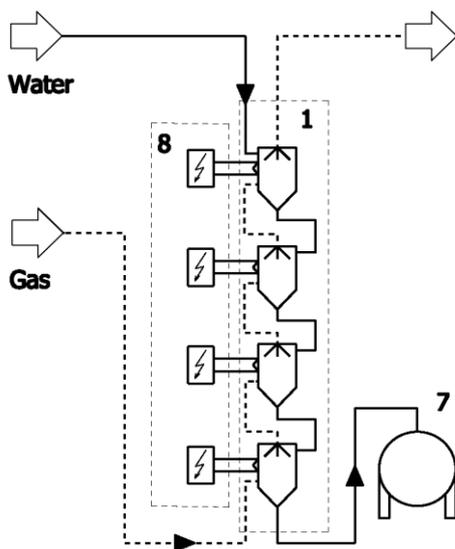


Рис.4.2. Компенсация теплоты испарения внешним обогревом отдельных царг

Вариант 2 отличается от 1 варианта наличием внешнего обогрева скрубберной колонны, предназначенного для компенсации тепла,

затраченного на испарение воды. Подвод тепла от внешнего источника может привести к увеличению коэффициента массопередачи. Таким образом, диапазон оптимальных температур должен быть определен экспериментально.

Опция 3. Компенсация теплоты испарения проводится за счет предварительного подогрева орошающего колонну потока воды (рис. 4.3)

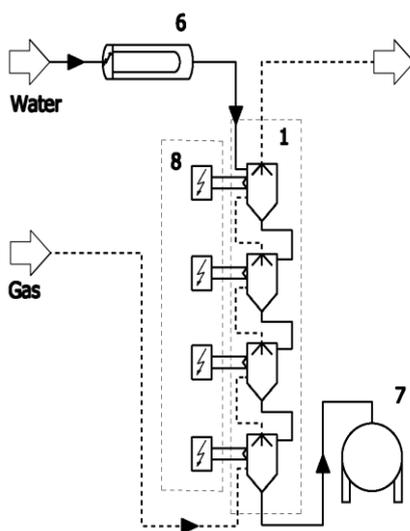


Рис.4.3. Схема с дополнительным теплообменником на линии подачи питающей воды

Вариант 3 отличается от 1 варианта наличием нагревателя питающей воды. Однако из-за малой плотности орошения этот способ компенсации тепла является с практической точки зрения нереальным. Допустим, что поток воздуха $1400 \text{ м}^3/\text{ч}$ с $\text{RH}=50\%$ и $T=20^\circ\text{C}$ поступает в насытительную колонку, где он разогревается до 25°C при $\text{RH}=100\%$. Количество пара в газовом потоке возрастет с $12,98$ до $35,16 \text{ кг/ч}$. Для того, чтобы испарить это количество воды потребуется 50134 кДж/ч тепла (удельная теплота парообразования 2260 кДж/кг), а для разогрева газовой смеси до 25°C потребуется ещё 59292 кДж/ч . Чтобы компенсировать затраченную энергию с помощью разогрева питающего потока воды, при постоянно значении $\lambda=1$, питающий поток воды с величиной $35,16 \text{ кг/ч}$ должен быть разогрет с 25°C до 428°C , что не представляется возможным. В дальнейшем этот вариант рассматриваться не будет.

Опция 4. Компенсация тепла происходит за счет предварительного нагрева газового потока (рис.4.4).

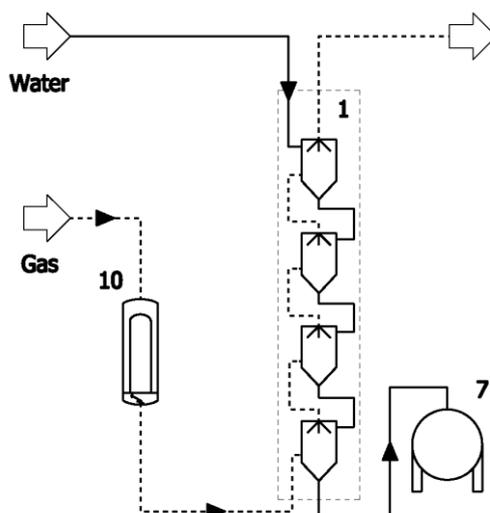


Рис.4.4. Схема установки с предварительным нагревом газового потока

В варианте 4 рассматривается случай с компенсацией тепла за счет предварительного разогрева потока воздуха. Для того, чтобы температура воздуха на выходе из скрубберной колонны равнялась 25°C , поток воздуха $1400 \text{ м}^3/\text{ч}$ с $\text{RH}=50\%$ и $T=20^{\circ}\text{C}$ необходимо предварительно разогреть до 57°C , что делает этот вариант осуществимым. Однако нагреватель воздуха не только усложнит технологическую схему, особенно учитывая значительные потоки очищаемого воздуха, но и приведет к существенным дополнительным энергозатратам. Заключение о целесообразности данного метода можно сделать только после проведения соответствующих экспериментов.

Таким образом, сравнительному исследованию подлежат три способа проведения процесса детритизации ненасыщенного газа: адиабатический режим работы колонны, сопровождающийся снижением ее рабочей температуры, и два режима с компенсацией тепла на испарение воды при насыщении газа в колонне – нагреванием внешней рубашки колонны и предварительным нагревом газа, поступающего в колонну.

4.2. Сравнительное исследование режимов детритизации ненасыщенного воздуха, содержащего пары тритированной воды

Как отмечено выше, эксперименты по определению оптимальных условий работы скрубберной колонны при детритизации газа с $RH < 100\%$ проводились на экспериментальном стенде, представленном на рис. 2.1. Высота насадочной части скруббера составила 96 и 208 см, а диаметр колонны ФИО – 62 мм. Для изучения вариантов проведения процесса детритизации ненасыщенного газа использовали воздух с относительной влажностью, близкой к естественной при комнатной температуре ($RH_{20^{\circ}C} = 44-51\%$). Поток воздуха составлял $12 \text{ м}^3/\text{ч}$.

В табл. 4.1 и 4.2 представлены экспериментальные параметры и результаты опытов, проведенных на колонне, работающей в адиабатических условиях (опция 1, рис. 4.1). Одна или две царги колонны были тщательно теплоизолированы, вода в рубашках царг отсутствовала. Отметим, что опыты 1а и 2а проводились после достижения стационарного состояния колонны в опытах 1 и 2 без остановки эксперимента путем изменения потока воды и продолжения опыта вплоть до достижения нового стационарного состояния.

Таблица. 4.1.

Условия проведения экспериментов по детритизации ненасыщенного воздуха в колонне, работающей в адиабатических условиях ($G_{\text{возд}} = 12 \text{ м}^3/\text{ч}$, $t_{\text{возд.,вх.}} = 19,7-19,8^{\circ}\text{C}$, $t_{\text{H}_2\text{O,вх.}} = 20,8-23,0^{\circ}\text{C}$, $RH_{\text{возд.,вых.}} \text{ при } t_{\text{возд.,вых.}} = 100\%$)

№	$H_{\text{нас.}}$ м	$RH_{\text{возд.,вх.}}$ % при 20°C	$G_{\text{H}_2\text{O,вх.}}$ г/ч	$t_{\text{возд.,вых.}}$ $^{\circ}\text{C}$	$G_{\text{H}_2\text{O,вых.}}$ г/ч	$\Delta G_{\text{H}_2\text{O}}$ г/ч	$L_{\text{H}_2\text{O,вх.}}$ г/ч	$L_{\text{H}_2\text{O,вых.}}$ г/ч	$\Delta L_{\text{H}_2\text{O}}$ г/ч
1	96	44,5	100,1	13,0	144,7	44,6	230	190	40
1а	96	45,3	101,9	13,0	144,7	42,8	155	117	38
2	96	45,8	103,0	13,3	146,7	43,7	231	190	41
2а	96	45,8	103,0	13,4	148,0	45,0	168	123	45
3	208	50,1	112,7	14,1	155,7	43,0	153	110	43

Таблица. 4.2.

Результаты экспериментов по детритизации ненасыщенного воздуха в колонне, работающей в адиабатических условиях
Условия опытов – в табл.4.1

№	Н _{нас} , м	Концентрация трития в потоках, МБк/кг			$\lambda_{\text{пот,верх}}$	$\lambda_{\text{пот,низ}}$	$\lambda_{\text{ср.}}$	DF	DF _{VUD}
		Z _B	Z _U	X _B					
1	96	275	0,025	134	0,63	0,53	0,58	10900	7500
1a	96	278	1,150	214	0,93	0,87	0,90	242	169
2	96	200	0,046	105	0,64	0,54	0,59	4400	3100
2a	96	186	0,959	145	0,88	0,84	0,86	197	137
3	208	50,7	0,076	58,0	1,02	1,02	1,02	670	485

Как следует из данных, приведенных в табл. 4.1, баланс по воде во всех экспериментах сходится удовлетворительно: расхождение между приведенными в таблице измеренными величинами $\Delta L_{\text{H}_2\text{O}}$ и значениями $\Delta G_{\text{H}_2\text{O}}$, рассчитанными исходя из величины относительной влажности поступающего на очистку воздуха и предположением о 100% относительной влажности воздуха на выходе из колонны¹, не превышает 10%. При работе на одной царге колонны (Н_{нас.}=96 см) температура газа на выходе из колонны лежит в пределах 13,0-13,4°C. Эта температура близка к ожидаемой равновесной при исходных параметрах воздуха (Т_{вх}, R_{вх}), подаваемого на очистку (13,0°C, см. табл. 1.6). При увеличении длины колоны (Н_{нас.}=208 см) температура газа на выходе колонны вырастает до 14,1°C. Это объясняется тем, что во второй царге колонны отсутствуют тепловые эффекты, связанные с испарением воды, а не идеальность термоизоляции колонны обуславливает определенный теплоприток к холодной колонне из лаборатории с комнатной температурой.

В табл. 4.2 приведены измеренные значения концентраций трития в потоках, величины соотношения потоков, рассчитанные по величинам потоков водяного пара и воды на концах колонны, и достигаемые значения

¹ Используемые в работе датчики влажности в соответствии с паспортом имеют достоверный верхний предел измерения RH не более 95%, а в экспериментах 1-2 значения RH газа на выходе из колонны превышали эту величину

степени детритизации DF и DF_{VUD} . Величина DF характеризует *отношение концентраций* трития в водяном паре в воздухе на входе и выходе их колонны, а DF_{VUD} - *отношение количеств* трития в потоках воздуха на входе и выходе колонны. Следует обратить внимание на очень резкую зависимость обеих этих величин от соотношения потоков. Предполагая в первом приближении, что эта зависимость логарифмическая, на рис. 4.5 она представлена в графическом виде.

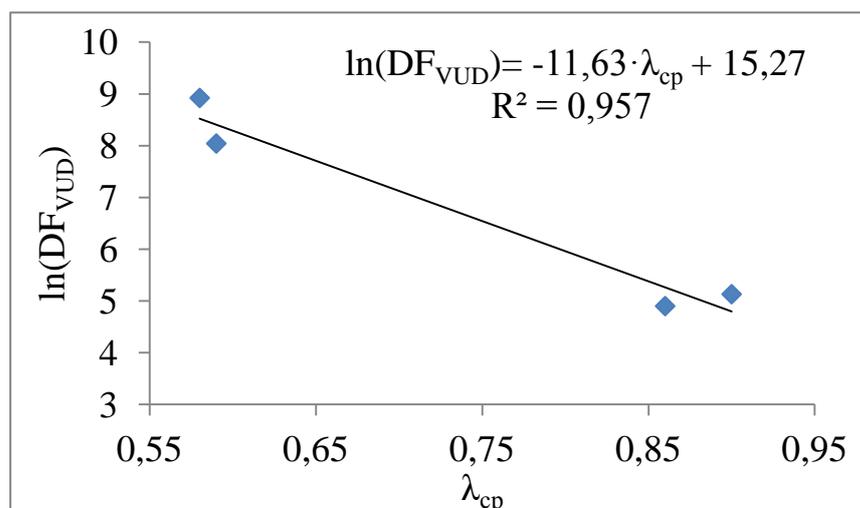


Рис. 4.5. Зависимость логарифма DF_{VUD} от λ (по данным опытов 1-2 табл. 4.2)

При анализе результата эксперимента 3 в табл. 4.1, 4.2, проведенного в колонне с 2 царгами (общая высота насадочного слоя 208 см), необходимо принять во внимание, что насыщение исходного газа до $RH=100\%$ прошло в нижней царге, а во второй царге процесс ФИО проходил в равновесных условиях при температуре около 14°C . Средняя величина соотношения потоков, при котором проведен этот опыт, равна 1,02. Воспользовавшись зависимостью на рис. 4.5, можно оценить, какой была бы величина DF_{VUD} в первой царге при величине $\lambda_{ср}=1,02$. Расчет по приведенному на рисунке уравнению дает $DF_{VUD}=30$. Из сравнения этой величины с экспериментально полученной в опыте 3 ($DF_{VUD}=485$) можно сделать заключение о том, что процесс ФИО, протекающий в верхней царге при температуре между $13,1-13,4$ (температура на выходе первой царги) и $14,1^\circ\text{C}$ протекает достаточно эффективно и обеспечивает значение $DF_{VUD} \approx DF = 485/30 = 16$ ($DF_{VUD} \approx DF$

потому, что величина потока пара в воздухе верхней царги практически не изменяется, т.к. температуры воздуха на ее входе и выходе близки друг к другу). Далее, используя уравнение 2.32

$$DF = \frac{\lambda}{\alpha - \lambda} \left[\left(\frac{\alpha}{\lambda} \right)^{n+1} - 1 \right], \quad (2.29)$$

можно оценить эффективность массообмена в верхней царге при температуре 13-14°C. Подставляя в это уравнение величины DF=16, $\lambda=1,02$, $\alpha=1,11$ получим значение $n \approx 9,5$. Тогда при высоте насадки в верхней царге $H_{\text{нас.}}=96$ см значение ВЭТС составит не более 10,1 см. Разумеется, полученная величина носит лишь оценочный характер и должна быть измерена в специальной серии экспериментов.

В табл. 4.3 и 4.4 приведены результаты опытов по детритизации ненасыщенного воздуха при использовании двух других опций проведения процесса.

Таблица. 4.3.

Условия проведения экспериментов по детритизации ненасыщенного воздуха в колонне, работающей в опциях 2 и 4 ($H_{\text{нас.}}=96$ см, $G_{\text{возд.}}=12\text{м}^3/\text{ч}$, $RH_{\text{возд.,вх.}}$ при $t_{\text{возд., вх.}}=20^\circ\text{C} - 43,5-46,4\%$)

№	Оп-ция	$t_{\text{руб.}}$, °C	$t_{\text{возд.,вх.}}$, °C	$G_{\text{H}_2\text{O,вх.}}$, г/ч	$t_{\text{возд.,вых.}}$, °C	$RH_{\text{возд.}}$ при $t_{\text{вых.}}$, %	$G_{\text{H}_2\text{O,вых.}}$, г/ч	$\Delta G_{\text{H}_2\text{O,вх.}}$, г/ч	$L_{\text{H}_2\text{O,вх.}}$, г/ч	$L_{\text{H}_2\text{O,вых.}}$, г/ч
1	2	34*	25,6	104,2	24,8	90,1	271,2	167	315	148
2	4	**	35,3	101,2	19,1	100	219,1	117,9	317	199
3	4	**	64,0	97,7	25,7	100	317,7	220	315	95

*- температура термостатирующей воды на входе и выходе рубашки колонны отличается не более чем на 0,1°

** - колонна работает в адиабатических условиях.

Таблица. 4.4.

Результаты экспериментов по детритизации ненасыщенного воздуха в колонне, работающей в опциях 2 и 4
Условия опытов – в табл. 4.3

№	Опция	Концентрация трития в потоках, МБк/кг			$\lambda_{\text{пот,верх}}$	$\lambda_{\text{пот,низ}}$	$\lambda_{\text{ср.}}$	DF	DF _{VUD}
		Z _B	Z _U	X _B					
1	2	166,5	0,181	133,6	0,86	0,70	0,78	920	353
2	4	196,1	0,035	103,8	0,69	0,51	0,60	5600	2590
3	4	170,6	3,48	188,7	1,01	1,03	1,02	49	15

При анализе данных, приведенных в табл. 4.4, следует обратить внимание на то, что при компенсации тепла испарения воды термостатированием колонны при высоте насадочного слоя 96 см насыщения воздуха до RH=100% не происходит. В отличие от адиабатических условий работы колонны (опция 1) и предварительного нагревания воздуха перед подачей в нее (опция 4), при использовании опции 2 воздух покидает колонну с относительной влажностью около 90%. С нашей точки зрения это связано с тем, что в опциях 1 и 4 процесс насыщения воздуха в колонне происходит в режиме работы теплообменника прямого контакта, в котором отсутствует теплоперенос через стенку колонны. В опции 2 испарение воды сопровождается теплопереносом между стенкой колонны и потоками в ней со значениями коэффициента теплопередачи, приведенными в главе 3. Известно, что теплоперенос в теплообменнике прямого контакта значительно более эффективен, чем перенос тепла через стенку.

Следующее обстоятельство, на которое следует обратить внимание, анализируя данные табл. 4.1 и 4.3, это повышение температуры газа на выходе из колонны при использовании опций 2 и 4. Повышение температуры выходящего газа при условии его насыщения до RH=100% приводит к увеличению абсолютного количества пара в потоке воздуха. При фиксированных параметрах (температуры и относительной влажности) газа, подаваемого на очистку, требуется испарения большего количества воды из

потока жидкости, что увеличивает энергозатраты на проведение процесса. При проведении процесса детритизации в сопоставимых с точки зрения величины соотношения потоков условиях другим следствием этого является необходимость увеличения потока воды, питающего колонну. В табл. 4.5 проведено сравнение некоторых параметров проведения процесса детритизации с использованием опций 1 и 2,4.

Таблица. 4.5.

Сравнение эффективности детритизации ненасыщенного воздуха с использованием разных режимов работы колонны при $G_{\text{возд.}}=12 \text{ м}^3/\text{ч}$ и $RH_{t=20^\circ\text{C}}=45\%$ (по данным табл. 4.1-4.4 и рис. 4.5)

Сравниваемые параметры	Опции 1 и 4 при $\lambda=0,59$ и $0,6$		Опции 1 и 2 при $\lambda=0,78-0,86$	
	Опция 1	Опция 4	Опция 1*	Опция 2
$t_{\text{возд. вых.}}, ^\circ\text{C}$	13,3	19,1	13,0	24,8
$\Delta G_{\text{исп. H}_2\text{O}}, \text{ Г/ч}$	44	118	45	167
$L_{\text{H}_2\text{O, вх.}}, \text{ Г/ч}$	231	317	168	315
DF_{VUD}	$3,1 \cdot 10^3$	$2,6 \cdot 10^3$	490**	353

*-при $\lambda=0,86$,

**-пересчитано по уравнению на рис. 4.5 на значение $\lambda=0,78$.

Как видно из проведенного сравнения, значения DF_{VUD} , достигнутые в сопоставимых условиях при использовании адиабатического режима работы колонны, во всяком случае, не меньше, чем при использованием режимов с компенсацией тепла испарения воды при насыщении газа в колонне. Отсюда следует важный вывод: *оптимальным режимом детритизации газа с $RH < 100\%$ является адиабатический*. Очевидно, однако, что такой режим работы колонны будет приводить к изменению ее температуры и для колонны большой высоты вся ее длина, за исключением нижней части, будет работать при температуре, зависящей от относительной влажности поступающего на очистку газа. Кроме того, как следует из рис. 4.5, эффективность детритизации газа очень резко зависит от величины соотношения потоков. Это факт для процесса детритизации методом ФИО был известен и ранее [63]. Однако при детритизации газа с переменной

относительной влажностью и, особенно, очень низким влагосодержанием (например, инертные газы из горячих камер) стремление к уменьшению количества вторичных отходов за счет уменьшения потока питающей колонны воды и, следовательно, увеличение λ , может приводить к тому, что поток воды в нижней части колонны станет настолько малым, что не вся поверхность насадки будет смочена водой и эффективность массообмена значительно ухудшится (см. выше описание к опции 1). Поэтому в следующих разделах работы приводятся данные по исследованию влияния различных параметров на эффективность процесса ФИО.

Глава 5. Оптимизация условий детритизации ненасыщенного парамаи воды воздуха методом ФИО

5.1. Зависимость эффективности процесса детритизации от температуры

В предыдущих разделах диссертации было показано, что насыщение газа парамаи воды проходит в нижней части колонны ФИО на участке с длиной, не превышающей 1 м. Для достижения $DF > 10^6 - 10^8$ высота промышленной колонны должна составить не менее 5-7 м. В этом случае около 15% насадочного слоя составит насытительная часть, а большая часть высоты колонны будет работать в режиме детритизации насыщенного газа при пониженной температуре, зависящей от влажности поступающего на очистку газа. В широком интервале RH температура будет изменяться от комнатной до 6°C (см. табл. 1.6 [85]). Напомним, что ранее проводились исследования зависимости эффективности детритизации насыщенного воздуха методом ФИО от температуры в диапазоне 20-50°C [63] и было показано, что проведение процесса ФИО при температуре выше 25°C нецелесообразно. Поэтому целью данного исследования стало определение массообменных характеристик процесса детритизации газа с RH=100% при работе колонны в диапазоне температур от 6 до 25°C. Работа проводилась на установке с высотой насадочной части колонны диаметром 62 мм от 96 до 208 см. В колонну подавали поток воздуха 12 м³/ч с RH=100% при температуре работы колонны. Результаты экспериментов приведены в таблицах 5.1 и 5.2.

Таблица 5.1.

Условия проведения экспериментов по исследованию влияния температуры на эффективность процесса детритизации воздуха. Поток воздуха 12 м³/ч, RH=100% при температуре колонны

№	H _{нас} , см	t _{кол} , °C	α	L _{H₂O} , г/ч	G _{H₂O} , г/ч	Концентрация трития, МБк/кг		
						Z _B	Z _U	X _B
1	208	6,0	1,122	108	89,8	101,60	0,024	89,30
2	112	7,9	1,118	112	102	161,50	0,860	135,50
3		12,0	1,111	145	135	143,49	0,597	121,66
4		18,2	1,101	201	203	458,80	5,360	422,20
5	208	20,3	1,099	233	232	48,00	0,038	43,67
6	96	25,0	1,092	300	311	455,10	24,46	445,70

Таблица. 5.2.

Результаты массообменных экспериментов по детритизации воздуха при разных температурах колонны ФИО

№	H _{нас} , см	t _{кол} , °C	P _{H₂O} ^t , Па	α	λ _{пот}	λ _{конц}	Рассчитано по λ _{конц}					$\frac{\Sigma T_{LH_2O}}{\Sigma T_{GH_2O}}$
							ЧТСР	ВЭТС, См	ВЕР, см	K _G , МОЛЬ H ₂ O/(м ³ ·с)	DF _{эксп}	
1	208	6,0	935,9	1,122	0,831	0,879	28,0	7,43	6,59	7,0	4233	1,06
2	112	7,9	1073,5	1,118	0,915	0,844	13,7	8,21	7,15	7,3	188	0,92
3		12,0	1403,4	1,111	0,931	0,851	15,1	7,40	6,50	10,6	240	0,91
4		18,2	2065,4	1,101	1,010	0,931	15,7	7,12	6,56	15,8	86	0,92
5	208	20,3	2340,0	1,099	0,996	0,910	28,6	7,27	6,63	17,9	1258	0,91
6	96	25,0	3170,6	1,092	1,037	1,035	12,1	7,91	7,70	20,7	18,6	1,00

Как видно из приведенных в табл. 5.2 данных, при увеличении температуры процесса происходит рост коэффициента массопередачи. Наблюдаемая зависимость может быть объяснена увеличением количества обменивающегося пара в воздухе и, следовательно, улучшением кинетики процесса. На рис. 5.1 сопоставлены зависимости коэффициента массопередачи и давления насыщенных паров воды от температуры. Из рисунка видно, что в исследованном диапазоне температур экспериментально измеренные значения коэффициента массопередачи и табличные величины парциального давления паров воды изменяются симбатно. При изменении температуры от 6 до 25°C парциальное давление изменяется в 3,38 раза, а коэффициент массопередачи – в 2,95 раза.

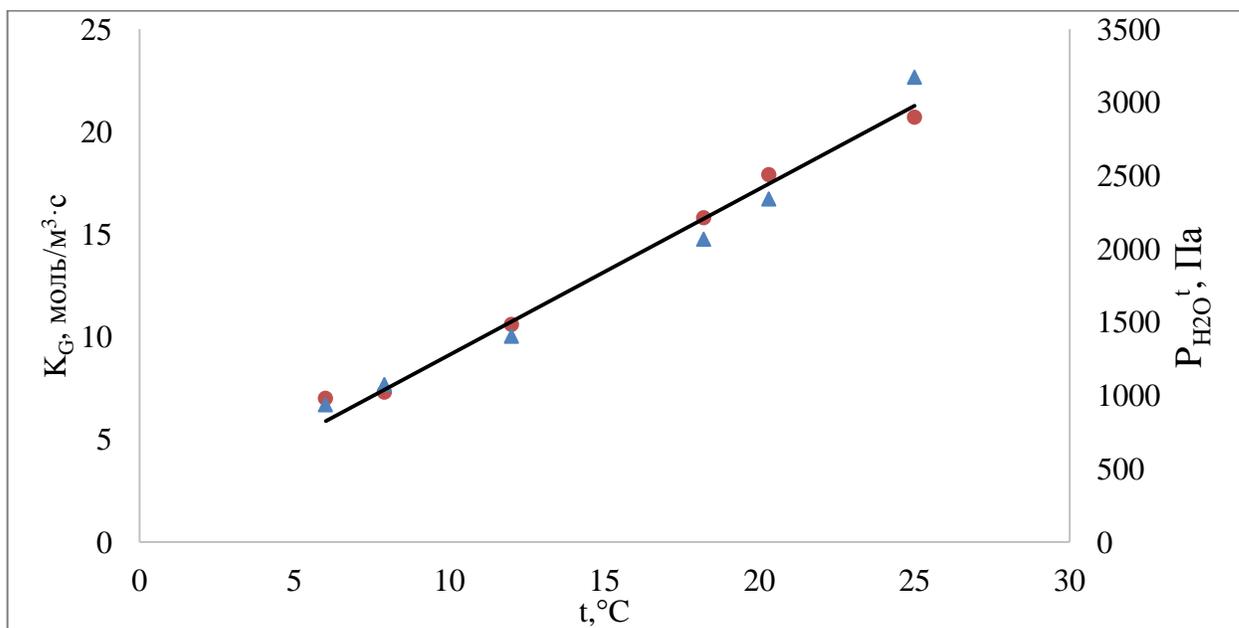


Рис. 5.1. Зависимость объемного коэффициента массопередачи и давления насыщенных паров от температуры ($G=12 \text{ м}^3/\text{ч}$)

При анализе зависимости ВЭТС и ВЕП от температуры следует принять во внимание, что в экспериментах изменялась не только величина λ , от которой, как показано в [63] они зависят, но и общая высота насадки в колонне. Учитывая, что целевой характеристикой процесса является степень

детритизации очищаемого газа, для выявления ее зависимости от температуры, полученные данные необходимо проанализировать более подробно.

В опытах 1 и 5 использовалась колонна, состоящая из двух царг, причем на орошение нижней царги (7 блоков насадки, общая ее высота 112 см) поступает тритированная вода из верхней царги (6 блоков насадки, общая ее высота 96 см). Для расчета величины DF в ней уравнение 2.32, справедливое при природной концентрации трития в орошающей колонну воде ($X_U=0$), применять нельзя. В тоже время, уравнение 2.22 для расчета ЧТСР в колонне справедливо для всей ее высоты. С использованием уравнения 2.32 и полученных значений ВЭТС для этих экспериментов можно рассчитать величину DF_U для верхней царги, орошаемой водой без трития. Расчетные значения составили $DF_{U1}=104$ для опыта 1 и $DF_{U5}=65,4$ для опыта 5. Аналогичным образом, с использованием приведенных в табл. 5.2 величин ВЭТС можно рассчитать значения DF для опытов 2-4 в условиях, если бы высота колонны составляла не 112, а 96 см. Полученные величины приведены ниже: $DF_2=96,4$, $DF_3=132$, $DF_4=56,5$.

На рис. 5.2 приведена зависимость DF от рабочей температуры в колонне при высоте насадки в ней 96 см, но разных величинах λ .

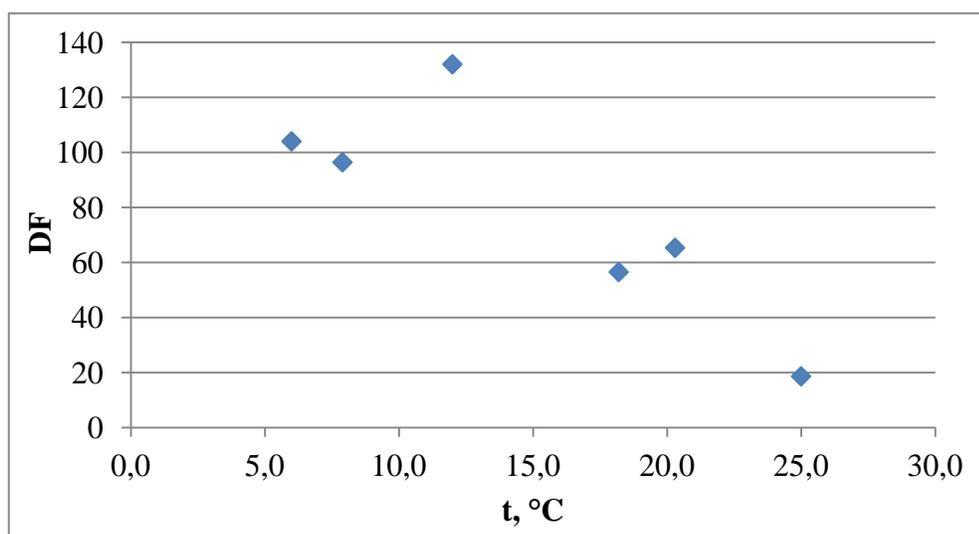


Рис. 5.2. Зависимость значения DF от температуры при равной высоте насадки в колонне (96 см), но разных значениях λ .

Как видно из рисунка, при понижении температуры величина DF , во всяком случае, не уменьшается. Полученная зависимость не учитывает, однако, то обстоятельство, что опыты проведены при разных значениях λ . Воспользуемся зависимостью ВЭТС от λ [63], сделав допущение о том, что она справедлива во всем исследованном диапазоне температур, рассчитаем значения ВЭТС при $\lambda=1$ для всех экспериментов в табл. 5.3 и $DF_{\lambda=1}$ при всех температурах (высота насадки 96 см). Полученные данные приведены в табл. 5.3 и на рис. 5.3.

Таблица 5.3.

Расчетные значения ВЭТС* и $DF_{\lambda=1}$ при $\lambda=1$ для опытов, приведенных в табл. 5.2

t, °C	6,0	7,9	12,0	18,2	20,3	25,0
ВЭТС _{эксп.} , см	7,43	8,21	7,40	7,12	7,27	7,91
$\lambda_{\text{эксп}}$	0,879	0,844	0,851	0,931	0,910	1,035
$G_{\text{H}_2\text{O, уд.}}, \text{моль H}_2\text{O}/\text{м}^2\text{с}$	0,458	0,520	0,688	1,035	1,183	1,586
ВЭТС _{расч., $\lambda=1$} , см	6,41	6,78	6,17	6,54	6,51	8,25
ЧЭП _{$\lambda=1$}	15,0	14,2	15,6	14,7	14,7	11,6
ВЕП, см	6,5	7,1	6,5	6,6	6,6	7,7
A	1,122	1,118	1,111	1,101	1,099	1,092
$DF_{\lambda=1}$	43,5	37,7	42,7	34,9	34,4	22,1

*- расчет $ВЭТС_{\lambda=1}$ проводился по уравнению: $ВЭТС_{\lambda=1} = ВЭТС_{\text{эксп.}} \cdot e^{-1,225(1-\lambda_{\text{эксп}})}$ [63] см. литературный обзор.

Из рис. 5.7 видно, что полученная зависимость имеет тенденцию к увеличению DF при понижении температуры в колонне.

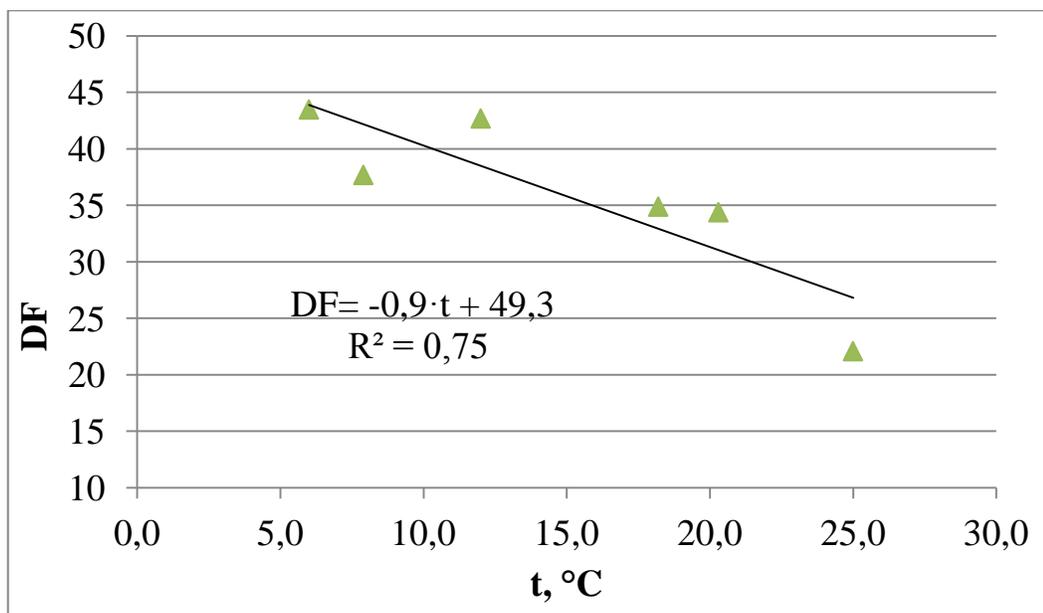


Рис. 5.3. Зависимость расчетных значений DF от температуры при равной высоте насадки в колонне (96 см) и фиксированном значении $\lambda=1$

Причина наблюдаемой зависимости DF от температуры заключается в том, что ее характер определяется независимыми друг от друга температурными зависимостями двух параметров: коэффициента массопередачи и парциального давления паров воды в очищаемом газе. Исходя из общих физико-химических соображений, в сопоставимых условиях (при одинаковом влагосодержании газа) зависимость удельной скорости массопереноса при понижении температуры должна определяться температурной зависимостью коэффициентов диффузии. Учитывая слабую температурную зависимость коэффициентов диффузии и узкий диапазон рабочих температур нет оснований ожидать резкой зависимости скорости массопереноса от температуры. Из табл. 5.3 видно, что значения ВЕП во всем изученном диапазоне температур изменяются не более чем на 15% ($6,8 \pm 0,9$ см). Отсюда следует, что приведенная к одному и тому же значению парциальных давлений воды величина K_G практически не зависит от температуры. Таким образом, тенденция к

увеличению DF при понижении температуры связана, в основном, с увеличением коэффициента разделения.

Основной вывод, который следует сделать из результатов исследования зависимости эффективности процесса детритизации газа с RH=100% от температуры, заключается в том, что в случае детритизации газа с RH<100% снижение температуры в колонне за счет насыщения газа парами воды в нижней ее части не приведет к ухудшению эффективности процесса детритизации. Остальная часть высоты колонны, в которой будет проходить детритизация газа с RH=100%, будет обеспечивать величину DF даже более высокую, чем в колонне с комнатной температурой. *Этот вывод еще раз подтверждает правильность выбора опции 1 (колонна, работающая в адиабатических условиях, раздел 4.2) как оптимальной для детритизации газа с любой величиной RH.*

5.2. Влияние соотношения потоков на эффективность процесса детритизации

Раннее исследование зависимости массообменных характеристик от величины λ при детритизации насыщенного воздуха ($D_{\text{кол}}=62$ мм, $H_{\text{нас}}=96$ см) [63] показало, что увеличение плотности орошения насадочного слоя (уменьшение λ) приводит к ухудшению эффективности массообмена. Значения ВЭТС и ВЕП при этом являются функцией от λ и при нагрузке по жидкости от 121 до 570 г/ч могут быть рассчитаны следующим образом:

$$\text{ВЕП} = -3,799 \cdot \lambda + 11,444 \quad (5.1)$$

$$\text{ВЭТС} = 26,669 \cdot e^{-1,22 \cdot \lambda} \quad (5.2),$$

а изменение степени детритизации от λ удовлетворительно описывается уравнением:

$$DF = \frac{\lambda}{\alpha - \lambda} \left[\left(\frac{\alpha}{\lambda} \right)^{n+1} - 1 \right] \quad (2.29).$$

Уменьшение ВЕП может происходить за счет увеличения толщины пленки воды на насадке в случае, если процесс массопереноса лимитируется жидкой фазой. Однако при определении лимитирующей стадии дистилляционных процессов при низкой плотности орошения на регулярной насадке Sulzer ВХ-типа [95] было обнаружено, что благодаря развитой поверхности, капиллярному режиму течения жидкости и наличию эффекта Марангони вклад жидкой фазы в сопротивление массопереносу является незначительным. Полученные результаты не могут быть объяснены и изменением времени контакта фаз, так скорость движения жидкости составляет не более процента ($8 \cdot 10^{-5} - 0,01$ м/с) от аналогичной величины для газа (1,1 м/с). Т.е. при увеличении потока жидкости в 5-10 раз время контакта уменьшится не более чем на 1%. Полученные результаты можно объяснить изменением характера течения жидкости по поверхности насадки. В условиях экстремально малых плотностей орошения, характерных при детритизации газов методом ФИО, можно предположить, что поверхность контакта имеет волнистую структуру, обусловленную течением по образующей насадку металлической проволоке. При увеличении потока воды толщина пленки увеличивается, ее волнистая структура исчезает, что уменьшает активную поверхность контакта.

Величина ВЭТС (уравн. 2.31) для колонн с непрерывным контактом фаз является искусственной математической конструкцией, на значение которой сильное влияние оказывает λ (угол наклона рабочей линии) и α (угол наклона равновесной линии):

$$\text{ВЕП} = \text{ВЭТС} \cdot \frac{\left(\frac{\alpha - \lambda}{\alpha} \right)}{\ln \frac{\alpha}{\lambda}} \quad (2.31)$$

Наличие зависимости ВЭТС (ЧТСР) от λ (уравн. 5.2) оказывает заметное влияние на достигаемую степень детритизации. Анализируя уравнение 2.29,

получаем, что при постоянном потоке пара λ соответствует количеству жидкой фазы, а ЧТСР (n) характеризует эффективность взаимодействия фаз. Т.е., чем больше мы подаем в колонну чистой воды, тем выше степень детритизации, но меньше коэффициент использования жидкости. Если предположить, что ВЭТС не зависит от λ , то характер функции $DF(\lambda)$ позволил бы ожидать более резкого роста степени очистки газа при уменьшении λ .

При детритизации воздуха с $RH < 100\%$ на участке колонны, где происходит насыщение газа, изменяются температура и величины потоков газа и жидкости. В этих условиях определение ЧТСР невозможно. Изучение температурной зависимости (см. разд. 5.1.) показало, что при варьировании температуры газа в пределах от 6 до 20°C ВЭП остаются постоянными. Поэтому, для определения зависимости эффективности детритизации ненасыщенного воздуха от λ воспользуемся результатами экспериментов, представленными в табл. 4.2 и 4.4., так как температура газа на основной части колонны соответствует исследованному диапазону.

Таблица 5.4.

Зависимость степени детритизации ненасыщенного воздуха от величины мольного соотношения потоков ($H=0,96$ м, $RH_{вх}=45-50\%$)

№	$L_{H_2O_{вх.}}$ г/ч	$L_{H_2O_{вых.}}$ г/ч	$\lambda_{пот,верх}$	$\lambda_{пот,низ}$	$\lambda_{ср}$	DF	DF _{VUD}
1	230	190	0,63	0,53	0,58	10900	7500
2	155	117	0,93	0,87	0,9	242	169
3	231	190	0,64	0,54	0,59	4400	3100
4	168	123	0,88	0,84	0,86	197	137
5	315	148	0,86	0,70	0,78	920	353
6	317	199	0,69	0,51	0,6	5600	2590
7	315	95	1,01	1,03	1,02	49	15

Из представленных данных видно (табл. 5.4), что при насыщении воздуха не происходит значительного изменения λ по высоте колонны, т.е. соотношение между паром и жидкостью в каждом сечении остается приблизительно

постоянным. Диапазон изменения нагрузок по жидкости соответствует ранее исследованному [63], т.е. можно предположить, что при детритизации ненасыщенного воздуха характер изменения движения жидкости по поверхности насадки будет аналогичен случаю с $RH=100\%$. Основным отличием между процессами массообмена при $RH<100\%$ и $RH=100\%$ будет дополнительный неравновесный перенос жидкости в газовую фазу. Для сравнения эффективности детритизации в скрубберной колонне при различной исходной влажности воздуха рассмотрим зависимость DF от λ для насыщенного [63] и DF_{VUD} от λ_{cp} для ненасыщенного воздуха (рис. 5.4). Отметим, что для ненасыщенного воздуха полученные данные удовлетворительно описываются одной зависимостью независимо от условий проведения процесса детритизации (табл. 4.2 – адиабатические условия, табл. 4.4 – нагрев рубашки колонны или входящего в нее газа).

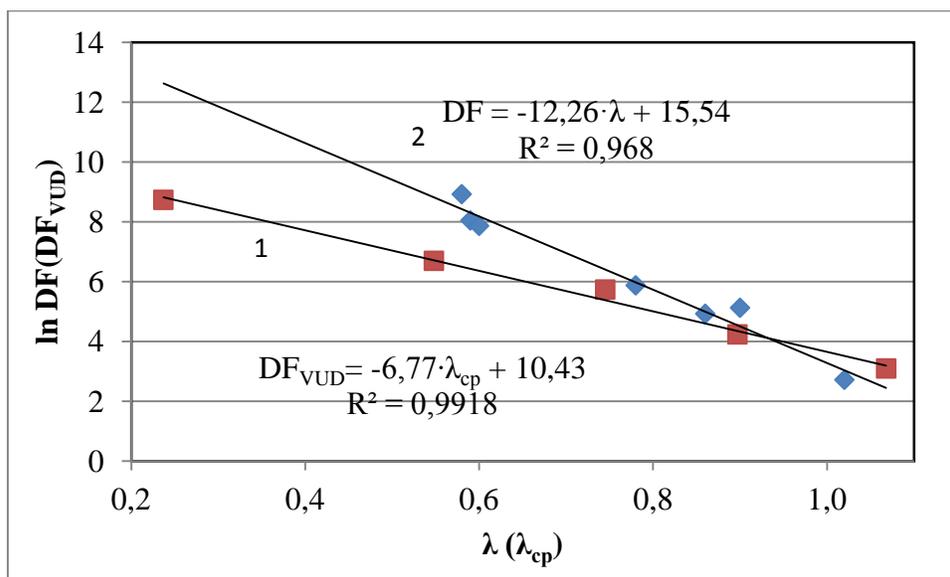


Рис. 5.4. Зависимости степени детритизации воздуха от отношения потоков для воздуха с $RH=100\%$ (1) и $RH\approx 50\%$ (2)

Из рис. 5.4. видно, что степень детритизации ненасыщенного газа при сопоставимых λ и λ_{cp} превышает аналогичную величину для газа с $RH=100\%$. Этот положительный с точки зрения практики эффект можно объяснить тем,

что проходящий при детритизации ненасыщенного газа межфазный перенос воды из жидкой фазы в парогазовую повышает эффективность процесса детритизации, в частности, за счет разбавления тритированных паров воды парами воды природного изотопного состава. Следовательно, для минимизации количества вторичных отходов на орошение колонны необходимо подавать поток жидкости, исходя из значения $\lambda=1\pm 0,1$ в расчете на количество пара на выходе из колонны. При этом степень очистки в насытительной части можно будет рассчитать по уравнению (2.29) для насыщенного воздуха.

5.3. Зависимость эффективности детритизации от величины газового потока

Эксперименты по определению эффективности массообмена от скорости потока газа проводились с использованием воздуха с $RH=100\%$ при температуре процесса 12 и 20°C. Поток жидкости для каждого эксперимента поддерживали таким образом, чтобы величина $\lambda_{пот}$ оставалась приблизительно равной 1 В колонну ФИО диаметром 62 мм было загружено 7 блоков насадки, а общая высота насадочного слоя составила 112 см. Результаты экспериментов представлены в табл. 5.5.

Таблица 5.5.

Влияние потока газа и температуры колонны на эффективность процесса детритизации.

 $H_{\text{нас.}}=112$ см, $RH_{\text{возд}}=100\%$ при температуре эксперимента

№	$G_{\text{возд.}}$ м ³ /ч	$t_{\text{кол.}}$ °С	α	$L_{\text{H}_2\text{O}}$ г/ч	$G_{\text{H}_2\text{O}}$ г/ч	Концентрация третия, МБк/кг			ΣL г, (кг/м ³)	$\frac{\Sigma T_{\text{LH}_2\text{O}}}{\Sigma T_{\text{GH}_2\text{O}}}$	$\lambda_{\text{пот.}}$	$\lambda_{\text{конц}}$	Рассчитано по $\lambda_{\text{конц}}$			
						Воздух		Вода					ВЭТС см	ВЕП см	K_G , мольН ₂ О/ (м ³ ·с)	DF _{экс}
						Z _B	Z _U	X _B								
1	1	20,0	1,099	17,6	19,0	34,57	0,013	29,03	33,0 (9,8)	0,779	1,078	0,840	4,68	4,10	2,36	2625
2	3	20,1		53,0	57,3	33,90	0,130	31,53	52,9 (15,6)	0,864	1,081	0,934	4,95	4,56	6,42	261
3	12	20,0		216,5	227,7	34,67	1,437	33,50	87,8 (26,0)	0,959	1,052	1,008	9,05	8,67	13,4	24,1
4	1	12,0	1,111	10,5	11,3	32,13	0,006	27,17	28,2 (8,3)	0,788	1,074	0,846	4,31	3,77	1,53	5047
5	3	12,0		32,0	33,8	31,83	0,078	28,67	47,3 (14,0)	0,854	1,057	0,903	5,36	4,84	3,57	406
6	12	12,0		132,0	135,3	37,73	0,913	35,60	80,0 (23,7)	0,943	1,025	0,967	8,52	7,95	8,70	41,3

Как видно из представленных данных, материальный баланс для экспериментов с потоком воздуха 1-3 м/с сильно расходится. Можно предположить, что это происходит потому, что при малых плотностях орошения количество статической задержки воды на насадке значительно превосходит объем динамической. Из данных работы [63] известно, что объем статической задержки для данного типа насадки составляет 6,3 г/блок, т.е. на 7 блоках насадки в колонне содержится 44,1 г статической задержки. При потоке питания 10,5 г/час (опыт 4) необходимо 4 часа для того чтобы один раз обновить статическую задержку. В большинстве проведенных массообменных экспериментах, которые обсуждались выше, расхождение материального баланса составляет 5%. При потоках газа 1-3 м³/ч и продолжительности опыта 8-10 ч, как видно из табл. 5.5, степень приближения к стационарному состоянию составляет 78-86%. Поэтому приведенные в таблице массообменные характеристики процесса могут значительно отличаться от тех, которые были бы получены при условии достижения стационара. Для проверки возможной степени их расхождения был проведен контрольный эксперимент продолжительностью 26 ч. Условия его проведения были аналогичны условиям эксперимента 1 в табл. 5.5: потоке воздуха 1 м³/ч, температура в колонне 20°C, поток воды на орошение колонны составлял 18,1 г/ч. Результаты изотопного анализа проб, отобранных в конце эксперимента, и значения массообменных представлены в табл. 5.6.

Таблица 5.6

Результаты длительно контрольного эксперимента ($G_{\text{возд}}=1 \text{ м}^3/\text{ч}$, $t_{\text{кол}}=20^\circ\text{C}$)

$L_{\text{H}_2\text{O}}$ г/ч	$G_{\text{H}_2\text{O}}$ г/ч	Концентрация третия, МБк/кг			$\sum L \Gamma_3$ (кг/м ³)	$\frac{\sum T_{\text{LH}_2\text{O}}}{\sum T_{\text{GH}_2\text{O}}}$	λ	Рассчитано по $\lambda_{\text{конц}}$			
		Z_B	Z_U	X_B				ВЭТС, см	ВЕП, см	K_G , мольН ₂ О/ (м ³ ·с)	DF
18,1	19,0	17,05	0,052	17,4	30,7 (10,6)	1,00	1,05	4,89	4,78	2,03	329

Сравнение полученных данных с результатами менее продолжительного эксперимента (табл. 5.5) показывает, что изменение степени приближения к стационарному распределению трития по высоте колонны от 78% до 100% приводит к увеличению значений ВЭП и K_G примерно на 15%. Так как в большинстве экспериментов сходимость материального баланса обычно лежит в пределах 92-95%, неполное достижение стационарного состояния колонны из-за недостаточного времени эксперимента не должно приводить к погрешности в измерения массообменных характеристик, превышающей 5-8%.

На рис. 5.8 и 5.9 приведены зависимости ВЭТС и K_G от потока воздуха при двух исследованных температурах.

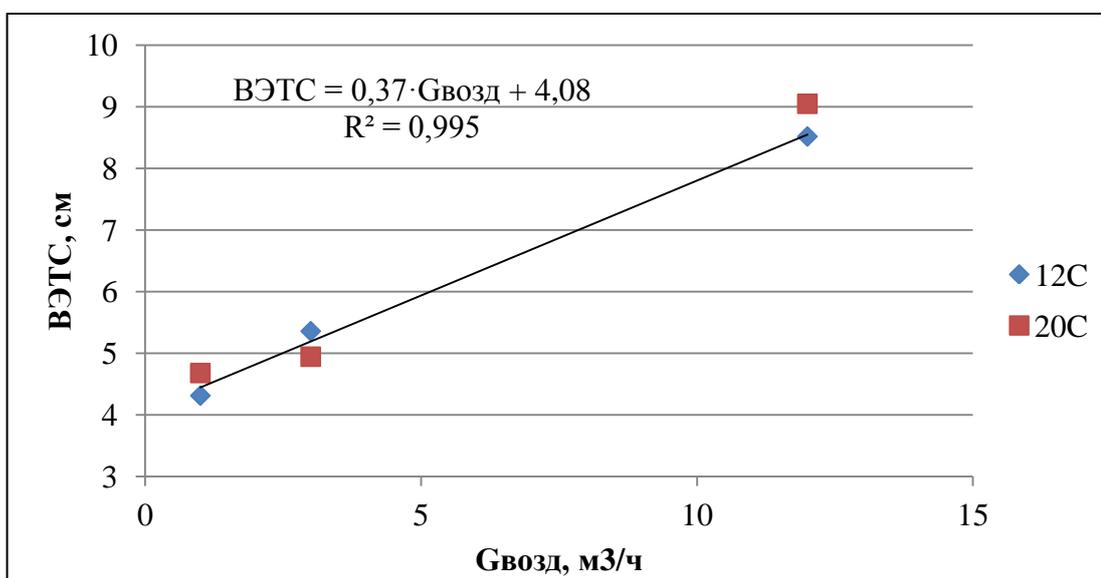


Рис. 5.8. Зависимость ВЭТС от потока газа и температуры процесса при детритизации насыщенного воздуха

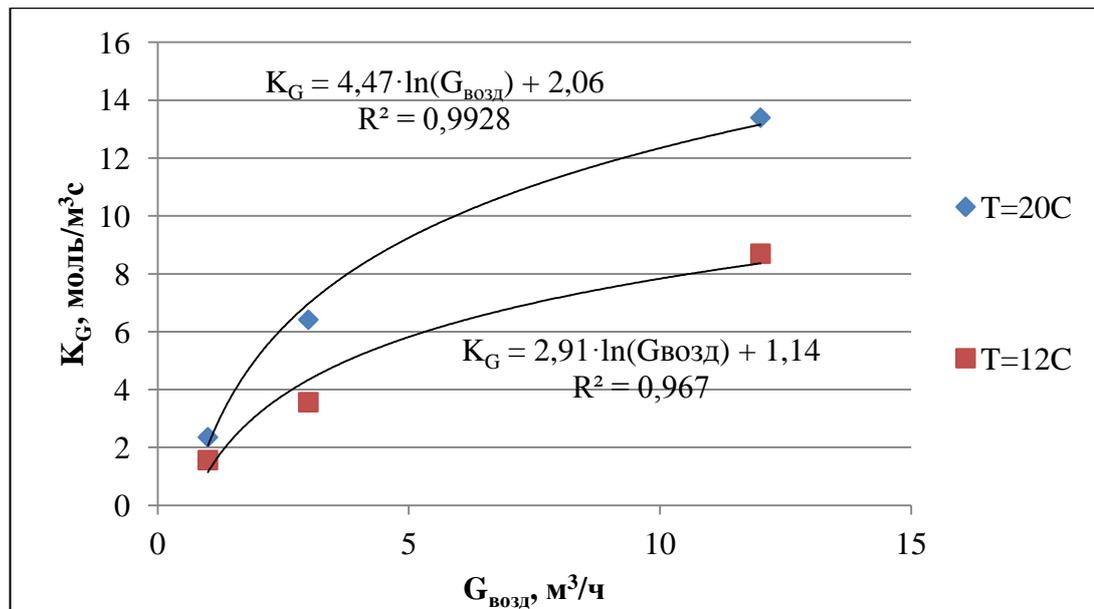


Рис.5.9. Зависимость коэффициента массопередачи от потока воздуха при температурах в скруббере 20 и 12°C

Как видно из рис. 5.8-5.9, при обеих исследованных температурах уменьшение потока воздуха приводит к уменьшению ВЭТС и K_G . Обратим внимание на то, что при уменьшении потока воздуха в 12 раз пропорционально уменьшается поток пара, поступающего в колонну. Коэффициент массопередачи, прямо пропорциональный потоку пара, при обеих температурах уменьшается всего в 5,5-5,6 раза (без учета его зависимости от λ). Качественно это означает, что условно приведенный к одному и тому же потоку пара коэффициент массопередачи при уменьшении потока воздуха даже увеличивается. Заметим, что уменьшение потока воздуха в колонне фиксированного диаметра приводит к увеличению времени контакта парогазовой смеси со смоченной поверхностью насадки. Так для потока 1 м³/час время контакта увеличилось до 9,99 с по сравнению с 12 м³/ч, для которого время контакта составляло 0,83 с. В этом смысле полученный эффект можно рассматривать как суммарное действие двух параметров: увеличение активной (смоченной) поверхности и увеличение времени контакта фаз.

С учетом этого, приведенные на рис. 5.8 и 5.9 данные свидетельствуют о высокой степени смачиваемости поверхности насадки водой. Обратим

внимание на то, что для колонны диаметром 62 мм при потоке воздуха $1 \text{ м}^3/\text{ч}$ и температуре 12°C (опыт 4 в табл. 5.5) поток жидкости составляет всего 3-4 капли в минуту, и при этом ВЭТС в 2 раза меньше, чем при потоке в 13 раз большем. В расчете на плотность орошения получаем, что насадка остается эффективной и при потоке $3,5 \text{ кг}/\text{м}^2\cdot\text{ч}$. Следовательно, это свидетельствует в пользу того, что в процессе детритизации ненасыщенного воздуха с $\text{RH} \ll 100\%$ при малых плотностях орошения в нижней части колонны, где будет происходить процесс испарения воды для насыщения газа, не произойдет разрыва тонкой пленки воды на насадке, и поверхность контакта, во всяком случае, не уменьшится.

5.4. Зависимость эффективности процесса детритизации от диаметра колонны ФИО

Исследование оптимальных режимов детритизации ненасыщенного воздуха методом ФИО показало, что проведение процесса в адиабатических условиях позволяет достичь минимального количества вторичных отходов при большей степени детритизации. Высокая эффективность скрубберной колонны в условиях минимальных плотностей орошения достигается за счет используемых контактных элементов с высокой степенью их гидрофильности. Стоит отметить, что минимальные значения $\text{ВЭП}=6 \text{ см}$ (см. табл. 3.7) достигаются только при условии предварительной подготовки насадочного слоя. Изменение режима запуска колонны с «затопление» на «смачивание» уменьшает активную поверхность контакта фаз, а значения ВЭТС увеличиваются в 1,5 раза при постоянстве других параметров процесса. Разумно предположить, что изменение диаметра колонны может привести к образованию неоднородностей в структуре жидкостных и газовых потоков по сечению насадки. При уменьшении диаметра колонны заметное влияние будут оказывать пристеночные эффекты, а увеличение диаметра приведет к необходимости организации многоточечного орошения.

Целью данной серии экспериментов стало определение коэффициента масштабного перехода для регулярной насадки Sulzer CY-типа. Для исследования были отобраны блоки насадки высотой 16 см и диаметром: 32, 62 и 110 мм. Для равномерного орошения колонны диаметром 110 мм в ней был установлен восьми точечный распределитель потока (рис. 5.10). Визуальное наблюдение за работой распределителя орошения показало, что в условиях противотока постоянное стекание жидкости происходит с 4-5 направляющих, что является достаточным для эффективной работы верхнего блока насадки из расчета 250 точек орошения на 1 м^2 поперечного сечения колонны [96].

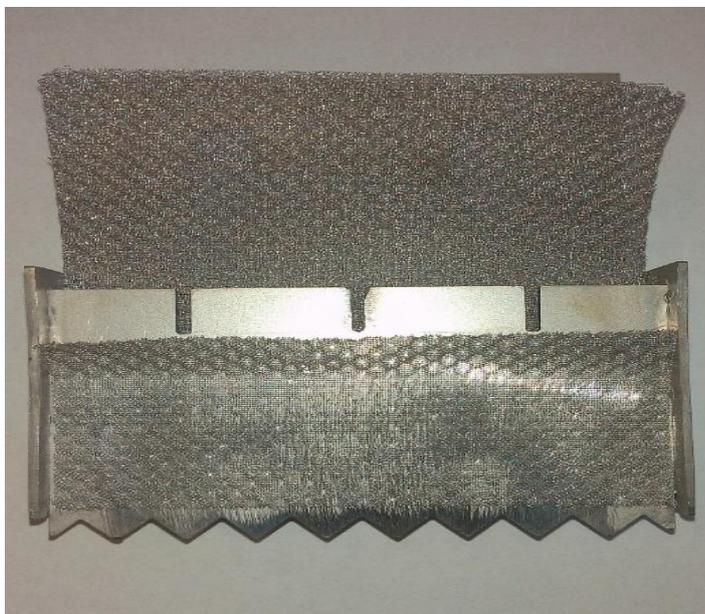


Рис. 5.10. Восьми точечный распределитель орошения фирмы Sulzer для колонн диаметром 110 мм.

Для организации равномерного движения жидкости по высоте колонны использовалось перекрестное расположение соседних блоков насадки (см. разд. 3.2). Поток газа для каждого диаметра подбирался таким образом, что его линейная скорость составила приблизительно 1,1 м/с. Исследование эффективности массообмена проводилось без предварительного затопления насадок. Результаты экспериментов представлены в табл. 5.7.

Таблица 5.7.

Сравнение данных по эффективности массообмена в колоннах разного диаметра. Температура 20°C, поток воздуха 12 м³/ч

Параметр	Диаметр колонны 32 мм	Диаметр колонны 62 мм	Диаметр колонны 110 мм
$G_{\text{возд}}$, м ³ /ч	3,2	12	37,1
$v_{\text{газ}}$, м/с	1,106	1,104	1,085
$G_{\text{пар}}$, см ³ /ч	61,3	228	705
$L_{\text{H}_2\text{O}}$, см ³ /ч	62,5	217	704
$\lambda_{\text{конц}}$	0,981	1,008	0,854
ВЭТС, см	9,2	9,0	10,3
ВЕТС _{$\lambda=1$} , см	9,0	9,0	8,6
ВЕР, см	8,8	8,6	9,1
K_G , моль/м ³ с	13,3	13,5	12,6
$K_{G\lambda=1}$, моль/м ³ с	13,6	13,5	15,1

Из представленных данных видно, что при увеличении диаметра колонны в 3,4 раза коэффициент масштабного перехода для исследуемой регулярной насадки близок к 1, а незначительное изменение массообменных характеристик в пределах экспериментальной погрешности укладывается в их зависимость от мольного соотношения потоков и времени контакта фаз. Например, исходя из предположения, что зависимость от соотношения потоков является одинаковой для исследованных диаметров, в табл. 5.7 приведены расчетные значения ВЭТС и K_G при $\lambda=1$. Из полученных значений следует, что ВЭТС не зависит от диаметра, коэффициента массопередачи даже несколько возрастает при увеличении диаметра колонны. Этот факт хорошо согласуется с эксплуатационными характеристиками для насадки данного типа, представленной фирмой Sulzer [78].

Заключение

Проведенное исследование продемонстрировало высокую эффективность процесса удаления паров тритированной воды из газов методом фазового изотопного обмена воды при любой его исходной относительной влажности. При этом несомненным достоинством разработанного метода является обоснованная в работе возможность эффективного его осуществления в адиабатическом режиме работы колонны. С практической точки зрения это предельно упрощает технологическую схему и систему управления и регулировки технологическими параметрами процесса, т.к. приемлемым является любой температурный режим работы колонны, устанавливающийся в зависимости от параметров газа, поступающего на очистку. Изученные закономерности изменения массообменных характеристик процесса при варьировании различных параметров, включая результаты, полученные в колоннах ФИО разного диаметра, составляют базу физико-химических данных, достаточных для проектирования установок в широком диапазоне их производительности. Высокая оценка процесса ФИО как более простого и безопасного метода по сравнению с адсорбционным, данная специалистами ITER [97], позволяет рекомендовать разработанную технологию удаления паров тритированной воды для внедрения на строящихся тритий опасных производствах.

ВЫВОДЫ

На основании проведенного исследования, направленного на разработку оптимальных условий удаления тритированных паров воды из воздуха с относительной влажностью $RH \leq 100\%$ методом фазового изотопного обмена воды в противоточной колоннах, заполненной регулярной медной оксидированной насадкой Sulzer CY-типа, можно сделать следующие выводы:

1. Показано, что при детритизации газов с относительной влажностью $RH < 100\%$ методом фазового изотопного обмена воды оптимальным с точки зрения достигаемой степени детритизации, энергозатрат и количества вторичных радиоактивных отходов является адиабатический режим работы колонны.
2. Найдено, что при значениях относительной влажности RH ненасыщенного пара воды газа $\geq 10\%$ при температуре 20°C и его линейной скорости в сечении колонны $1,1 \text{ м/с}$ насыщение газа до равновесного давления паров воды происходит на высоте колонны не более 1 м .
3. Обнаружено, что при детритизации газа с $RH = 100\%$ в колонне ФИО, работающей в изотермическом режиме, при изменении температуры в диапазоне от 6 до 20°C значения ВЭТС и ВЕП в пределах погрешности эксперимента не изменяются и при линейной скорости газа в сечении колонны $1,1 \text{ м/с}$ и $\lambda = 1$ составили $\text{ВЭТС} = 6,5 \pm 0,3 \text{ см}$, $\text{ВЕП} = 6,7 \pm 0,4 \text{ см}$.
4. Показано, что значения ВЕП не зависят от диаметра колонны при его изменении в $3,4$ раза (от 32 мм до 110 мм).
5. Продемонстрирована высокая эффективность использования регулярной медной оксидированной насадки CY типа для детритизации газов в условиях экстремально малых плотностей орошения колонны ФИО водой. Так, при уменьшении плотности орошения в 12 раз (с 72 до $5,8 \text{ кг/м}^2 \cdot \text{ч}$) происходит монотонное уменьшение ВЭТС примерно в 2 раза.

6. В широком диапазоне плотностей орошения измерена динамическая задержка ΣL регулярной медной оксидированной насадки СУ типа. Показано, что эта величина описывается уравнением:
 $\Sigma L [\text{кг/м}^3] = 5,45 \cdot L^{0,37} [\text{кг/м}^2 \cdot \text{ч}]$.

Список литературы:

1. Лукьянов С.Ю., Ковальский Н.Г. Горячая плазма и управляемый ядерный синтез. Изд-во МИФИ, 1999. – 424 с.
2. DOE HandBook: Tritium Handling and Safe Storage. DOE-HDBK-1129-YR. U. S. Department of Energy, Washington, D.C. 20585, 1999 – 149 p.
3. Беловодский Л. Ф., Гаевой В. К., Гришмановский В.И. Тритий. М.: Энергоатомиздат, 1985. – 248 с.
4. Pierre Le Goff, Michel Fromm, Laurent Vichot, Pierre-Marie Badot, Philippe Guétat. Isotopic fractionation of tritium in biological systems // Environment International, Vol. 65, 2014. –116-126 p.
5. Ichimasa M, Ichimasa Y, Azuma Y, Komuro M, Fujita K, Akita Y. Oxidation of molecular tritium by surface soils // J Radiat Res. Vol. 29 (2), 1988. – p. 144-151.
6. Momoshima N., Nagasato Y., Takashima. Kinetic studies on oxidation of molecular tritium by soils // International Journal of Radiation Applications and Instrumentation. Vol. 41, 1990. –655–660 p.
7. Ichimasa M, Ichimasa Y, Yagi Y, Ko R, Suzuki M, Akita Y. Oxidation of atmospheric molecular tritium in plant leaves, lichens and mosses // J Radiat Res. Vol. 30 (4), 1989. –323-329 p.
8. Moghissi A, Carter M, Lieberman R. Long-term evaluation of the biological half-life of tritium // Health Physics. Vol. 21, 1971. –57–60 p.
9. Богданов К.М., Романовская Л. Л., Биофизические закономерности обмена тритиевой воды в организме. М.: Энергоатомиздат, 1981. – 136 с.
10. FoY, J. M. The biological half-life of tritiated water in the mouse, rat, guinea pig and rabbit under tropical conditions and the effect of climate and saline drinking on the biological half-life of tritiated water in the rat // J. cell. comp. Physiol. Vol. 64, 1964. –279-82 p.

11. Baumgärtner F, Donhaerl W. Non-exchangeable organically bound tritium (OBT) // Its real nature. *Anal Bioanal Chem.* Vol. 37, 2004. –204-209 p.
12. Quisenberry Dan R. Environmental aspects of tritium // *Environmental Pollution.* Vol. 20, 1979. – 33–43 p.
13. Нормы радиационной безопасности (НРБ/99-2009). М.: Минздрав России, 2009. – 72 с.
14. Standards and Guidelines for Tritium in Drinking Water. Minister of Public Works and Government Services Canada, 2008. – 79 p.
15. By Dr. Ian Fairlie. Tritium Hazard Report: Pollution and Radiation Risk from Canadian Nuclear Facilities, 2007. – 92 p.
16. Bekris N., Coad J.P., Sugiyama K., Caldwell-Nichols C., Tanabe T., Kloppe B., Rolli R. Ex-situ tritium removal from JET tiles using RF inductive heating // *Fusion Engineering and Design.* Vol. 83, 2008. – 1137-1141 p.
17. Federici G., Wuerz H., Janeschitz G., Tivey R. Erosion of plasma-facing components in ITER. *Fusion Eng Design.* Vol. 61–62, 2002. – 81–94 p.
18. Federici G., Andrew P., Barabaschi P., Brooks J., Doerner R., Geier A., Herrmann A., Janeschitz G., Krieger K., Kukushkin A., Loarte A., Neu R., Saibene G., Shimada M., Strohmayer G., Sugihara M. Key ITER plasma edge and plasma–material interaction issues // *J Nuclear Mater.* Vol. 313–316, 2003. – 11–22 p.
19. Glugla M., Antipenkov A., Beloglazov S., Caldwell-Nichols C., Cristescu I.R., Cristescu I., Day C., Doerr L., Girard J.-P., Tada E. The ITER tritium systems // *Fusion Engineering and Design.* Vol.82, 2007. – 472-487 p.
20. Michling R., Bekris N., Cristescu I., Lohr N., Plusczyk C., Welte S., Wendel J. Water detritiation processing of JET purified waste water using the TRENTA facility at Tritium Laboratory Karlsruhe // *Fusion Engineering and Design.* Vol. 88, 2013. – 2361–2365 p.
21. Iwai Y., Yamanishi T., O'hira S., Suzuki T., Shu W.M., Nishi M. H-D-T cryogenic distillation experiments at TPL/JAERI in support of ITER // *Fusion Engineering and Design.* Vol. 61-62, 2002. – 553-560 p.

22. Perevezentsev A. N., Bell A. C. Development of water detritiation facility for JET // *Fusion Science and Technology*. Vol. 53, 2007. – 816-829 p.
23. Перевезенцев А.Н., Андреев Б.М., Капышев В.К., Ривкис Л.А., Малек М.П., Быстрицкий В.М., Столупин В.А. Гидриды интерметаллических соединений и сплавов, их свойства и применение в атомной технике // *Физика элементарных частиц и атомного ядра*. № 19, 1988. – 1386-1439 с.
24. Edwards R.A.H. Issues in Tritiated Waste Management for Fusion Power Reactors // *Fusion Science and Technology*. Vol. 28, 1995. – 1472-1477 p.
25. Edwards R.A.H., Pacenti P. Apparatus for Studying Tritium Recovery from Hard Waste // *Fusion Science and Technology*. Vol. 28. 1995. – 1478-1484 p.
26. Bekris N., Caldwell-Nichols C., Doerr L., Glugla M., Penzhorn R.-D., Ziegler H. Possible techniques for the detritiation of first wall materials from fusion machines // *Journal of Nuclear Materials*. Vol. 307–311, 2002. – 1649–1654 p.
27. Skinner C.H., Bekris N., Coad J.P., Gentile C.A., Glugla M. Tritium Removal from JET and TFTR Tiles by a Scanning Laser // 15th PSI Conference (Japan). 2002. – 7 p.
28. Penzhorn R.-D., Bekris N., Hemmerich. Methode zur Detritierung von Erste Wand Materialien eines Fusions reaktors. Deutsche Patent. Nr. 19944776.4.
29. Perevezentsev A.N., Bell A.C., Rivkis L.A., Filin V.M., Gushin V.V., Belyakov M.I., Bulkin V.I., Prykina I.G., Kravchenko I.M., Semenov A.A., Davidov A.I., Eliseev S.P., Titov D.V. Experimental trials of methods for metals detritiation for JET // *Fusion Science and Technology*. Vol. 52, 2007. – 84-99 p.
30. Миронова Е.В., Сазонов А.Б. Адсорбция тритий содержащих компонентов вакуумных масел и конверсия трития // *Успехи в химии и химической технологии*. № 8 (76), 2007. – 112-116 с.

- 31.Sazonov A. B., Magomedbekov E. P., Veretennikova G. V., Samoilov S. A., Zharkov A. V. Method for extracting tritium from tritium-containing vacuum-oil wastes // *Atomnaya Energiya*, Vol. 98, 2005. – 134–143 p.
- 32.Braet J., Bruggeman A. Oxidation of Tritiated Organic Liquid Waste // *Fusion Science and Technology*. Vol. 48, 2005. – 188-193 p.
- 33.Zhitong Yao, Jinhui Li, Xiangyang Zhao. Molten salt oxidation: A versatile and promising technology for the destruction of organic-containing wastes. *Chemosphere*, Vol. 84, 2011 – 1167-1174 p.
- 34.Saber J.M., Kester K.B., Falconer J.L., Brown L.F. A mechanism for sodium oxide catalyzed CO₂ gasification of carbon // *J. Catal.* Vol. 109, 1988. – 329–346 p.
- 35.Iwasawa K., Maeda M. Phase diagram study for the alkali metal-oxychloride system // *Metall. Mater. Trans.* Vol. 31, 2000. – 795-799 p.
- 36.Hayashi T., Itoh T., Kobayashi K., Isobe K., Nishi M. Safety handling characteristics of high-level tritiated water // *Fusion Engineering and Design*. Vol. 81, 2006. – 1365-1369 p.
- 37.Bornschein B., et al., Successful experimental verification of the tokamak exhaust processing concept of ITER with the CAPER facility // *Fusion Science and Technology*. Vol. 48, 2005. – 11-16 p.
- 38.Tosti S. Overview of Pd-based membranes for producing pure hydrogen and state of art at ENEA laboratories // *International journal of hydrogen energy*. Vol. 35, 2010. – 12650-12659 p.
- 39.Demange D., Welte S., Glugla M. Experimental validation of upgraded designs for PERMCAT reactors considering mechanical behavior of Pd/Ag membranes under H₂ atmosphere // *Fusion Engineering and Design*. Vol. 82, 2007. – 2383–2389 p.
- 40.Anderson J. L., Bartli J. R. Tritium Technology Studies at the Tritium Systems Test Assembly // *Fusion Science and Technology*. Vol. 10, 1986. – 1329-1333 p.

41. Luo D., Song J., Huang G., Chen C.-A., Huang Z., Deng X., Qin C., Qian X., Zhang G. Progress of China's TBM tritium technology // Fusion Engineering and Design. Vol. 87, 2012. – 1261-1267 p.
42. Sessions K.L. Processing tritiated water at the Savannah River Site: A production-scale demonstration of a Palladium Membrane Reactor // Fusion Science and Technology. Vol. 48, 2005. – 91-96 p.
43. Bornschein B., Corneli D., Glugla M., Gunther K., Le T.L., Simon K.H. Experimental validation of a method for performance monitoring of the impurity processing stage in the TEP system of ITER // Fusion Engineering and Design. Vol. 82, 2007. – 2133-2139 p.
44. Konishi S., Maruyama T., Okuno K., Inoue M., Yamashita. Development of electrolytic reactor for processing of gaseous tritiated compounds // Fusion Engineering and Design. Vol. 39–40, 1998. – 1033-1039 p.
45. Welte S., Demange D., Wagner R. Mechanical design and first experimental results of an upgraded technical PERMCAT reactor for tritium recovery in the fuel cycle of a fusion machine // Fusion Engineering and Design. Vol. 85, 2010. – 1320-1325 p.
46. Lefebvre X., Liger K., M. Troulay, Ghirelli N. Limitation of tritium outgassing from fusion reactors waste drums: Theoretical aspects of hydrogen oxidation. Fusion Engineering and Design. Vol. 86, 2011. – 2398–2402 p.
47. Андерсон Дж. Структура металлических катализаторов. Под редакцией академика Борескова Г.К. Изд. «Мир». 1978. – 482 с.
48. Iwai Y., Sato K., Taniuchi J., Noguchi H., Kubo H., Harada N., Oshima Y., Yamanishi T. Room-Temperature Reactor Packed with Hydrophobic Catalysts for the Oxidation of Hydrogen Isotopes Released in a Nuclear Facility // Journal of Nuclear Science and Technology. Vol. 48, 2011. – 1184-1192 p.
49. Hara K., Munakata K., Nagane J., Fukuda M., Wada K., Sugiyama T., Tanaka M., Uda T. Study on oxidation of hydrogen over commercial

- catalyst for tritium recovery system // Fusion Engineering and Design. Vol. 87, 2012. – 1118– 1122 p.
- 50.Способ приготовления платинового гидрофобного катализатора изотопного обмена водорода с водой: пат. 2307708 Рос. Федерация. № 2006102805/04; заявл. 31.01.2006; опубл. 10.10.2007, Бюл. № 28. 8 с.
- 51.Каталог продукции компании Johnson Matthey Process Technologies [электронный ресурс]. URL: <http://www.jmprotech.com/> (дата обращения 21.04.2014)
- 52.Borgognoni F., Rizzello C., Silvano Tosti. Experimental study of detritiation system catalyst poisoning // Fusion Engineering and Design. Vol. 83, 2008. – 1375–1379 p.
- 53.Uda T., Asakura Y., Sugiyama T., Tanaka M., Munakata K. Development of high performance catalyst for oxidation of tritiated hydrogen and methane gases // Fusion Science and Technology. Vol. 48, 2005. – 480-483 p.
- 54.Karakaya C., Deutschmann O. Kinetics of hydrogen oxidation on Rh/Al₂O₃ catalysts studied in a stagnation-flow reactor // Chemical Engineering Science. Vol. 89, 2013. – 171-184 p.
- 55.Lisnyak V.V., Ischenko E.V., Stratiichuk D.A., Zaderko A.N., Boldyrieva O.Yu., Safonova V.V., Yatsymyrskiy A.V. Pt, Pd Supported on Niobium Phosphates as Catalysts for the Hydrogen Oxidation // Research Journal of Chemical Sciences. Vol. 3 (3), 2013. – 30-33 p.
- 56.Uda T., Tanaka M., Munakata K. Characteristics of honeycomb catalysts for oxidation of tritiated hydrogen and methane gases // Fusion Engineering and Design. Vol. 83, 2008 – 1715–1720 p.
- 57.Uda T., Tanaka M., Munakata K. Scaling up experiments of honeycomb catalysts for oxidation of hydrogen and methane gases // Fusion Engineering and Design. Vol. 87, 2012. – 900–904 p.
- 58.Tanaka M., Uda T., Shinozaki Y., Munakata K. Hydrogen and methane oxidation performances of hybrid honeycomb catalyst for tritium removal system // Fusion Engineering and Design. Vol. 84. 2009. – 1818–1822 p.

59. Iwai Y., Sato K., Yamanishi T. Change in activity of catalysts for the oxidation of tritium during a fire event // *Fusion Engineering and Design*. Vol. 87, 2012 p. – 946-950 p.
60. Hydrogen Combustion Catalyst and Method for Producing Thereof, and Method For Combusting Hydrogen: pat. US 20120263636 A1; заявл. 7.01.2011; опубл. 18.10.2012.
61. Iwai Y., Sato K., Yamanishi T. Development of Pt/ASDBC catalyst for room temperature recombiner of atmosphere detritiation system // *Fusion Engineering and Design*. Vol. 86, 2011. – 2164-2167 p.
62. Chuang K. T., Quaiattini R. J., Thatcher DRP, Puissant L. J. Development of a wetproofed catalyst recombiner for removal of airborne tritium. *Applied Catalysis*, Vol. 30, 1987. – 215-224 p.
63. Марунич С.А. Фазовый изотопный обмен как метод очистки воздуха от паров тритированной воды: дис. канд. тех. наук: 05.17.02. М., 2012. – 115 с.
64. Bolto B., Hoang M., Xie Z. A review of water recovery by vapour permeation through membranes. *Water Research*. Vol. 46, 2012. – 259-266 p.
65. Sijbesma H., Nymeijer K., Marwijk R., Heijboer R., Potreck J., Wessling M. Flue gas dehydration using polymer membranes // *Journal of Membrane Science*. Vol. 313, 2008. – 263-276 p.
66. Liu, S., Wang, F., Chen, T., Synthesis of poly(ether ether ketone)s with high content of sodium sulfonate groups as gas dehumidification membrane materials // *Macromolecular Rapid Communications*. Vol. 22, 2001. – 579-582 p.
67. Cha J.S., Li R., Sirkar K.K. Removal of water vapor and VOCs from nitrogen in a hydrophilic hollow fiber gel membrane permeator // *Journal of Membrane Science*. Vol. 119, 1996. – 139-153 p.

68. Clark E.A., Shanahan K. L. Effects of Tritium on UHMW-PE, PTFE, and Vespel® polyimide // *Fusion Science and Technology*. Vol. 52, 2007. – 1007-1011 p.
69. Рейхсфельд, В. О. Оборудование производств основного органического синтеза и синтетических каучуков: учеб. пособ. для вузов. - 2-е изд., перераб. - Ленинград: Химия, 1974. - 438 с.
70. Toci F., Viola A., Edward R.A.H.s, Mencarelli T., Forcina V. Sorbent materials for fusion reactor tritium processing // *Fusion Engineering and Design*. Vol. 28, 1995. – 373-377 p.
71. Kotoh K., Kudo K. Multi-column Adsorption Systems with Condenser for Tritiated Water Vapor Removal // *Journal of Nuclear Science and Technology*. Vol. 33, 1996. – 993-1002 p.
72. Bekris N., Coad J.P., Grisolia C., Likonen J., Semerok A., Dylst K., Widdowson A. Fusion Technology related studies at JET: Post-mortem tile analysis with MKII-HD geometry, in situ laser detritiation and Molecular Sieve Bed detritiation // *Journal of Nuclear Materials*. Vol. 417, 2011. – 1356-1360 p.
73. Alberti A., Vezzalini G. Topological changes in dehydrated zeolites: breaking of T–O–T oxygen bridges, in: D. Olson, A. Bisio (Eds.) // *Proceedings of the 6-th International Zeolite Conference*, Reno, Butterworth, Guildford, UK, 1984. – 834–841 p.
74. Perevezentsev A. N., Bell A. C., Andreev B. M., Rozenkevich M. B., Pak Yu. S., Ovcharov A. V. Wet Scrubber Column for Air Detritiation // *Fusion Science and Technology*. Vol. 56, 2009. – 1455-1461 p.
75. Perevezentsev A.N.; 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*. Vol. 85, 2010. – 1206-1210 p.

76. Андреев Б. М., Зельвенский Я. Д., Кательников С.Г. Тяжелые изотопы водорода в ядерной технике: Учебное пособие для вузов - М.: ИздАТ, 2000. – 344 с.
77. Holden B. S., Pilling M. Choosing Trays and Packings for Distillation. CEP: September 2009. 2009. – 44-50 p.
78. Официальный сайт компании «Sulzer» [электронный ресурс]. URL: <https://www.sulzer.com/ru> (дата обращения 25.04.2014)
79. Проволочная спиральная насадка для ректификационных колонн: а.с. СССР № 375479; заявл.: 8.03.1948; опубл.: 30.09.1949, Бюл. № 75115. 2 с.
80. Vapor-liquid contactor, cryogenic air separation unit and method of gas separation: US 6565629 B1; заявл: 22.12.1999; опубл.: 20.05.2003, Бюл. US 09/470,578. 35 с.
81. Официальный сайт компании «Koch-Glitsch» [электронный ресурс]. URL: <http://www.koch-glitsch.com/> (дата обращения 25.04.2014).
82. Spiegel L. A new method to assess liquid distributor quality // Chemical Engineering and Processing. Vol. 45, 2006. – 1011-1017 p.
83. Андреев Б. М., Магомедбеков Э. П., Райтман А. А., Розенкевич М. Б., Сахаровский Ю. А., Хорошилов А.В. Разделение изотопов биогенных элементов в двухфазных системах. Под общей редакцией д.х.н., проф. Андреева Б.М. М.: ИздАТ, 2003. – 376 с.
84. Environmental protection note №28: Background Levels of Tritium/ Cossairt J. Donald. 2012. – 4 p.
85. Психрометрический онлайн калькулятор [электронный ресурс]. URL: <http://www.sugartech.co.za/psychro/> (дата обращения 25.04.2014).
86. ASHRAE Handbook Fundamentals. American Society of Heating, Refrigerating and Air-Conditioning Engineers, Atlanta. 1989.
87. Зельвенский Я.Д., Титов А.А., Шалыгин В.А. Ректификация разбавленных растворов. Л.: «Химия», 1974. – 216 с.

88. Extrand C. W. Model for Contact Angles and Hysteresis on Rough and Ultraphobic Surfaces. *Langmuir*. Vol. 18, 2002. – 7991-7999 p.
89. Бойнович Л.Б., А.М. Емельяненко. Гидрофобные материалы и покрытия: принципы создания, свойства и применение // *Успехи химии*. № 77, 2008. – 619-638 с.
90. Дубов А. Л. «Интеллектуальный» дизайн супергидрофобных поверхностей для микрофлюидики: маг. дис. – М., 2011. – 83 с.
91. Quere D. Wetting and roughness. *Annu. Rev. Mater. Res.* Vol. 38, 2008. – 71–99 p.
92. Vinogradova O. I., Belyaev A. V. Wetting, roughness and flow boundary conditions // *J. Phys.: Cond. Matter*. Vol. 23, 2011 – 15 p.
93. Volker E. *Fluiddynamik in Packungskolonnen für Gas-Flüssig-Systeme*. VDI-Verlag, 1999. – 108 p.
94. Mackowiak J. *Fluid Dynamics of Packed Columns. Principles of the Fluid Dynamic Design of Columns for Gas/Liquid and Liquid/Liquid Systems*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg. 2010, - 355 p.
95. Rocha J. A., Bravo J. L., Fair J. R. Distillation Columns Containing Structured Packings: A Comprehensive Model for Their Performance. 2. Mass-Transfer Model // *Ind. Eng. Chem. Res.* Vol. 35, 1996. – 1660-1667 p.
96. Розен А. М., Мартюшин Е.И., Олевский В.М. Масштабный переход в химической технологии: разработка промышленных аппаратов методом гидродинамического моделирования. Под ред. докт. хим. наук А. М. Розена. – М.: Химия, 1980. – 320 с.
97. ITER ORGANIZATION. Annual Report 2012. 2012, – 26 p.