

УДК 621.565:621.59

В.Л. Бондаренко

Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана, Лефортовская наб., д.1, факультет «Энергомашиностроение», г. Москва, РФ, 105005
e-mail: nadia@iceblick.com

Ю.М. Симоненко

Одесская государственная академия холода, ул. Дворянская, 1/3, г. Одесса, Украина, 65082
e-mail: ysim1@yandex.ru

О.В. Дьяченко, А.М. Емельянов

ООО «Айсблик», ул. Пастера, 29, г. Одесса, Украина, 65026
e-mail: diachenko-ov@yandex.ru

ПОЛУЧЕНИЕ СТАБИЛЬНЫХ ИЗОТОПОВ НЕОНА В КАСКАДЕ РЕКТИФИКАЦИОННЫХ КОЛОНН

В ряде высоких технологий и соответствующем оборудовании находят применение стабильные изотопы неона ^{20}Ne и ^{22}Ne . Для их получения из природного неона предлагается создавать установку с каскадом ректификационных колонн. Приводятся основные теоретические положения. Рассмотрены закономерности разделения неона на изотопные компоненты методом дистилляции. Рассчитано число единиц переноса верхней и нижней секций колонны при различных нагрузках. Представлены экспериментальные характеристики насадочных ректификационных колонн и даны примеры построения каскадных схем. Обоснована необходимость формирования начальных ступеней каскада на базе параллельно включаемых ректификационных аппаратов. Сообщается о рекордных результатах по обогащению ^{21}Ne , а также получению ^{20}Ne и ^{22}Ne с изотопной концентрацией более 99,999 %.

Ключевые слова: Криогеника. Неон. Изотопы. Ректификационная колонна. Теоретическая тарелка. Фактор разделения. Каскадная криогенная установка.

V.L. Bondarenko, Yu.M. Simonenko, O.V. Diachenko, A.M. Yemelyanov

OBTAINING STABLE NEON ISOTOPES IN THE CASCADE RECTIFICATION COLUMNS

In a number of high tech and related equipment the stable isotopes of neon ^{20}Ne and ^{22}Ne find applications. To obtain them from natural neon are invited to establish installation with a cascade of rectification columns. The basic theoretical concepts are provides. The mechanism of neon separation into isotope components by distillation method is considered. It is calculated a number of transfer units in the upper and lower section of the column with various loads. The experimental characteristics of packed rectification columns are presented and examples of the construction of cascade schemes are given. The necessity of formation the initial steps of the cascade on the basis in parallel included rectification apparatus is proved. It is reported about record results for the enriching ^{21}Ne , as well as obtaining ^{20}Ne and ^{22}Ne with isotopic concentration of more than 99,999 %.

Keywords: Cryogenics. Neon. Isotopes. Rectification column. Theoretical plate. Separation factor. Cascade cryogenic unit.

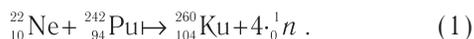
1. ВВЕДЕНИЕ

В 1898 г. в результате исследования летучей фракции жидкого воздуха Уильям Рамзай и Моррис Трэверс обнаружили очередной элемент из семейства инертных газов. Он получил имя «неон», что в переводе с греческого значит «новый». Оказалось, что Ne мог переходить в жидкое состояние при температурах ниже минус 229 °С! (рис. 1).

Открытие неона послужило толчком для изучения

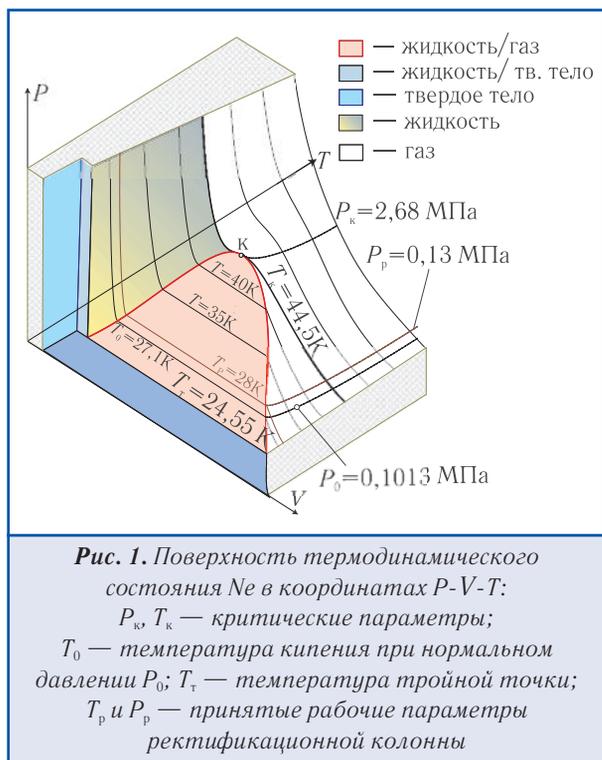
явления изотопии. Анализ данного вещества показал, что, по существу, Ne является смесью нескольких газов с близкими физическими свойствами. Именно на примере ^{20}Ne и ^{22}Ne Дж. Томсон впервые установил существование изотопов стабильных элементов [1]. В 20-х годах был обнаружен также ^{21}Ne . Во второй половине XX-го века изотопы элемента с атомным номером 10 стали объектом исследования физиков в лабораториях Стокгольма, Беркли и Дубны. В 1964 г. с по-

мощью неона был открыт 104-ый элемент — курчатовий. Советские учёные впервые получили это вещество в результате синтеза изотопов неона и плутония

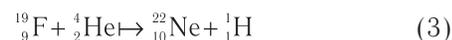
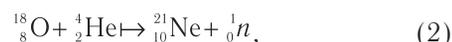


В результате ядерных реакций на основе ${}^{22}\text{Ne}$ могут быть синтезированы также нобелий, франций и астат [1]. Изотопные аномалии способствуют раскрытию тайн образования нашей планетной системы. В частности, астрономы обнаружили, что при нагревании некоторых метеоритов выделяется практически моноизотоп — ${}^{22}\text{Ne}$, в то время как суммарное содержание ${}^{21}\text{Ne}$ и ${}^{20}\text{Ne}$ не превышает 1%, что на два порядка ниже, чем в неоне, получаемом из земной атмосферы.

Газовая смесь изотопов неона (${}^{20}\text{Ne}$ - ${}^{22}\text{Ne}$) является активной средой гироскопов, работа которых базируется на эффекте Зеемана [2]. Они нечувствительны к механическим воздействиям и имеют стабильный масштабный коэффициент. Помимо навигации, изотопные лазеры также востребованы при исследованиях в фундаментальных областях физики. Весьма перспективной представляется сфера применения ${}^{21}\text{Ne}$ — наиболее редкого из неоновых изотопов. Медики возлагают на него большие надежды, так как атомные и физические свойства этого элемента допускают использование его в качестве альтернативы изотопу ${}^3\text{He}$ при MRI-диагностике вентиляции лёгких.



Инертность неона исключает применение химических реакций для выделения его изотопных элементов. Использование для этих целей ядерных реакций



можно признать малопродуктивным.

Для получения образцов изотопов неона в 1913 г. Дж. Томсон использовал первый масс-спектрометр, который был изобретен всего годом ранее. Разделение изотопной пары ${}^{20}\text{Ne}$ и ${}^{22}\text{Ne}$ в лабораторных и промышленных целях также возможно методами термодиффузии и хроматографии [1, 3]. Неон находится на пределе применения дистилляционного метода, который считается эффективным при молекулярных массах менее 20 [4]. Несмотря на это утверждение, дистилляция находит практическое применение в получении ${}^{20}\text{Ne}$ и ${}^{22}\text{Ne}$ [5]. Если же целевым продуктом является ${}^{21}\text{Ne}$, то этому методу практически нет альтернативы.

2. ПРЕДЕЛЬНЫЕ ВОЗМОЖНОСТИ РЕКТИФИКАЦИИ БИНАРНЫХ СМЕСЕЙ

Разделение смесей методом дистилляции основано, как известно, на различиях в составе равновесных жидкой и паровой фаз. Эффект разделения, получаемый на элементарной «ступеньке», в y-x-координатах многократно увеличивается на протяжении колонны за счёт непрерывного массообмена между фазами. При одной и той же температуре различия в давлениях кипения изотопных компонентов едва уловимы. С учётом этого раствор разделяемых изотопов можно считать идеальным, а коэффициентом разделения α при дистилляции будет отношение упругостей насыщенных паров изотопов при температуре раствора. По данным [6] для изотопной пары ${}^{20}\text{Ne}$ - ${}^{22}\text{Ne}$

$$\alpha = P_{20\text{Ne}} / P_{22\text{Ne}} = 1,032 \dots 1,047, \quad (4)$$

что следует из рис. 2.

Важнейшим конструктивным параметром колонны является высота контактного массообменного пространства. Задача определения высоты аппарата сводится к нахождению количества элементарных ступеней изменения концентрации n_r, называемых также теоретическими тарелками или единицами переноса. В частном случае при отсутствии отбора продукта, фактор разделения колонны q и число теоретических единиц переноса n_r связаны формулой Фенске [7]:

$$q = \frac{x_R}{x_D} \left(\frac{1-x_D}{1-x_R} \right) = \alpha^{n_r}, \quad (5)$$

где x_R и x_D — концентрации высококипящего компонента в нижнем и верхнем сечениях контактного пространства; (1-x_R) и (1-x_D) — то же для второго компонента (рис. 3).

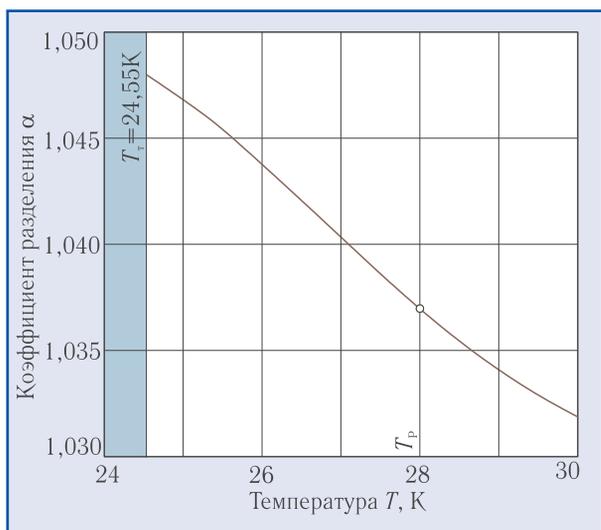


Рис. 2. Влияние температуры на коэффициент разделения при равновесии жидкость-пар смеси изотопных компонентов неона ^{20}Ne - ^{22}Ne [5]

При известных концентрациях на концах колонны x_D и x_R соотношение (5) позволяет в первом приближе-

нии определить фактор разделения q , а также оценить необходимое число теоретических тарелок (ЧТТ) n_T . В качестве исходных данных были приняты условия работы колонны, приведенные в табл. 1. Для сравнения в ряде примеров будет рассмотрена система N_2 -Ar. Как показано ниже, в отличие от пары ^{20}Ne - ^{22}Ne , данная модельная смесь допускает наглядную графическую интерпретацию процесса сепарации в колонне.

Таблица 1. Рабочие параметры, используемые в расчётных примерах (концентрации x_R и x_D даны по высококипящим компонентам)

Разделяемая смесь	^{20}Ne - ^{22}Ne	N_2 -Ar
Целевой продукт	Изотоп ^{22}Ne	Аргон
Концентрация целевого продукта в кубе	$x_R=0,9999$ (99,99%)	
Концентрация целевого продукта в дистилляте	$x_D=0,015$ (1,5%)	
Рабочее давление в колонне (рис. 1)	$P_p=0,13\text{МПа}$; ($T_p=28\text{ К}$)	$P_p=0,2\text{МПа}$ ($T_p=84...94\text{ К}$)
Коэффициент разделения бинарной системы	$\alpha=1,037$ (рис. 2)	$\alpha_{cp}=2,72$

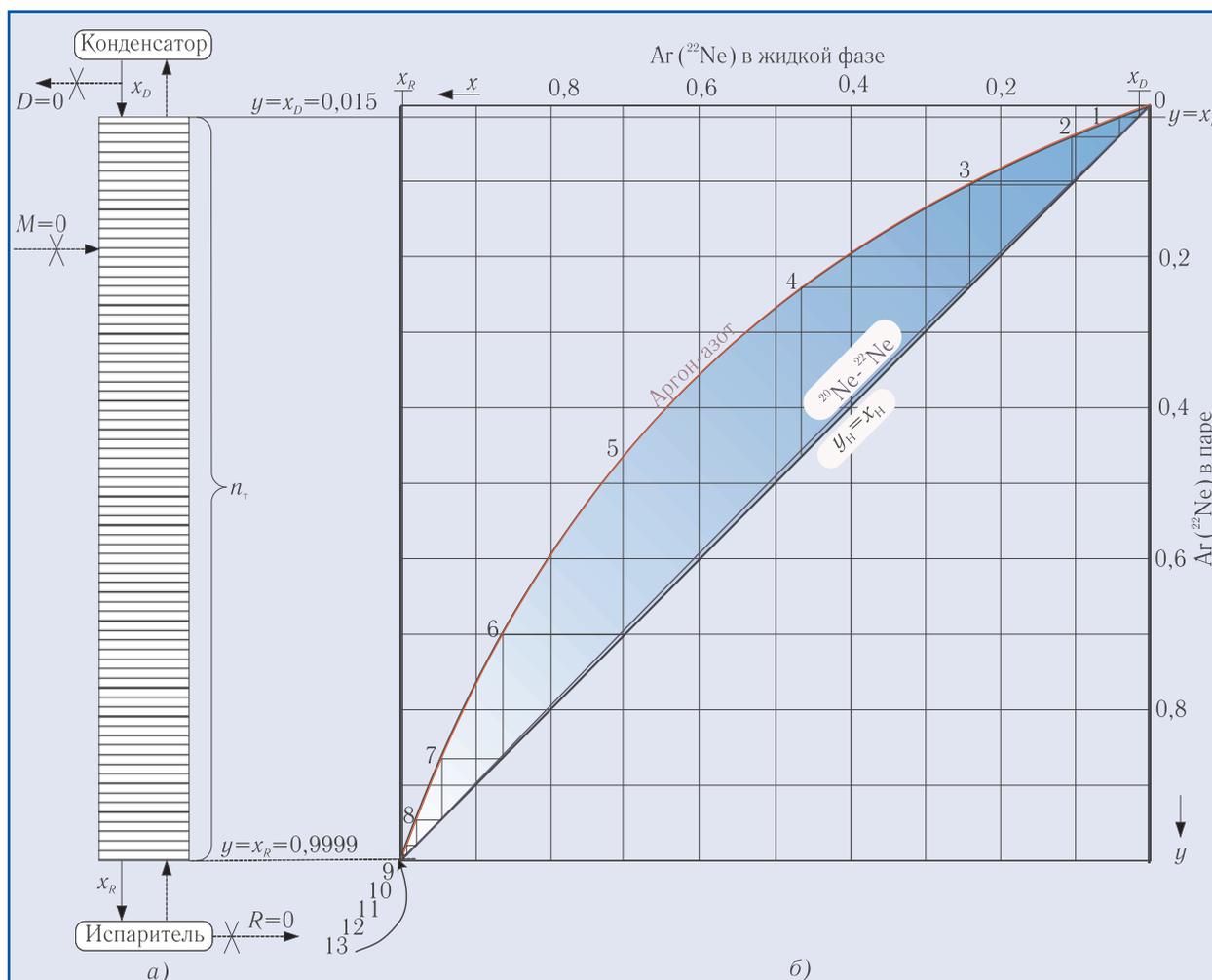


Рис. 3. Схема ректификационной колонны (а) при отсутствии отбора продуктов с обозначениями концентраций в соответствии с формулой (5) и изменения концентраций высококипящих компонентов при фазовом равновесии бинарных смесей ^{20}Ne - ^{22}Ne ($\alpha=1,037$) и N_2 -Ar ($\alpha'=2,72$) в диаграмме y - x (б). Для смеси N_2 -Ar выполнено построение для определения числа теоретических тарелок 1...13 в процессе ректификации при отсутствии отбора продуктов при $x_D=0,015$ и $x_R=0,9999$

В соответствии с (5) и данными табл. 1, для выполнения принятых условий необходимо располагать достаточно высоким значением фактора разделения:

$$q = \frac{0,9999}{0,015} \frac{0,985}{0,0001} = 656600.$$

Для обеспечения такого q в случае изотопной смеси потребуется значительное число теоретических тарелок. Из (4) и (5) следует, что

$$n_T = \log_{\alpha} q = \frac{\ln q}{\ln \alpha} = \frac{13,39}{0,3633} \approx 368,7. \quad (6-a)$$

Сопоставим полученные данные с результатами расчетов q и n_T для случая разделения смеси азот-аргон. Среднеквадратичное значение относительной летучести в указанном интервале температур $\alpha = 2,72$ [8]. Для получения таких же концентраций аргона в кубе $x_R = 99,99\%$ и в дистилляте $x_D = 1,5\%$ при разделении системы N_2 -Ar на компоненты потребуется всего теоретические тарелок

$$n'_T = \log_{\alpha} q = \frac{\ln q}{\ln \alpha'} = \frac{13,39}{1,0006} = 13,4. \quad (6-b)$$

Очевидно, что значительная разница в количестве необходимых единиц переноса ($n_T \gg n'_T$) обусловлена отличиями в относительных летучестях ($\alpha' > \alpha$). Этот факт иллюстрирует рис. 3-б, на котором показано, как графическими построениями определить значение теоретических единиц переноса n'_T . Каждая «ступенька» при построении располагается между линией равновесия пар-жидкость (для N_2 -Ar — линия красного цвета) и диагональю $y_H = x_H$.

Равновесная кривая изотопной пары ^{20}Ne - ^{22}Ne практически сливается с диагональю и в пределах одной «ступеньки» изменение концентрации почти незаметно. Поэтому таких «ступенек» для решения изотопной задачи требуются сотни. Представленный пример наглядно показывает сложность получения изотопных компонентов высокой чистоты. Неслучайно физики и инженеры применительно к данным смесям употребляют понятие «трудноразделимые вещества».

3. РАБОТА РЕКТИФИКАЦИОННОЙ КОЛОННЫ С РАЗЛИЧНЫМИ НАГРУЗОЧНЫМИ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ

Результаты расчётов n_T с использованием (5) и табл. 1 показали, что для достижения заданных концентраций изотопов $x_D = 0,015$ и $x_R = 0,9999$ на концах контактного пространства колонны требуются, как минимум, 369 теоретических тарелок. Напомним, что формула (5) применима только для одного из случаев работы колонны, который характеризуется равенством потоков пара G и жидкости g . Переход к продуктивным режимам, сопровождаемым отбором дис-

тиллята D и кубовой фракции R , приводит к увеличению числа единиц переноса n_T [8]. Как отмечалось ранее, наглядная графическая интерпретация этого явления, применительно к рассматриваемой изотопной смеси, затруднена из-за малых значений коэффициента разделения, как следует из (4) и рис. 2. По этой причине нужно ещё раз прибегнуть к системе N_2 -Ar для иллюстрации режимов работы колонны при различных расходах отбираемых продуктов. Полученные соотношения затем будут использованы при моделировании сепарации изотопной пары ^{20}Ne - ^{22}Ne .

Переходя к анализу продуктивных режимов, отметим, что степень извлечения целевого продукта C (в частности, ^{22}Ne) однозначно определяется концентрациями потоков на входе x_M в колонну и на выходе из неё:

$$C = \frac{(x_M - x_D)x_R}{(x_R - x_D)x_M}. \quad (7-a)$$

В случае получения в кубе целевого продукта высокой чистоты $x_R \rightarrow 1$ формула (7-a) упрощается и принимает вид:

$$C = \frac{x_M - x_D}{(1 - x_D)x_M}. \quad (7-b)$$

При заданном составе исходной смеси x_M коэффициент извлечения C зависит только от концентрации высококипящего (целевого) продукта в дистилляте x_D (рис. 4). С учётом данных табл. 1 ($x_D = 0,015$) можно заключить, что разделение в колонне исходной смеси с $x_M = 0,0925$ обеспечит степень извлечения $C = 0,85$, т.е. в составе дистиллята D будет потеряно $(1 - C) = 0,15 = 15\%$ целевого продукта.

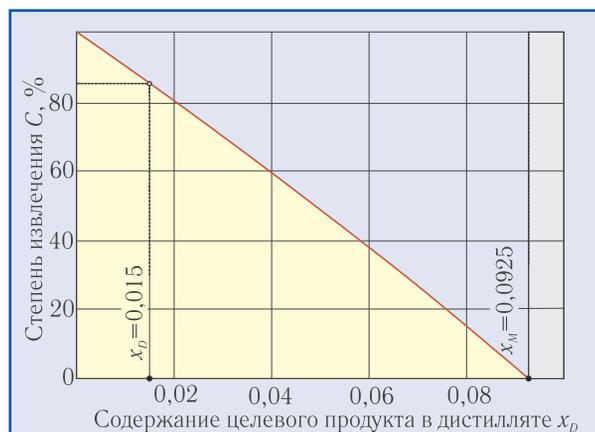


Рис. 4. Степень извлечения C высококипящего целевого продукта ^{22}Ne в зависимости от его концентрации в дистилляте x_D при разделении в колонне природного неона с исходной концентрацией $x_M \approx 0,0925$ и отборе кубовой фракции с $x_R = 0,9999$ (зависимость справедлива и в случае разделения любой смеси, в том числе N_2 -Ar, с указанными параметрами x_M и x_R)

Вывод уравнения рабочей линии для верхней секции с использованием [8] базируется на материальном

балансе элемента колонны выше точки ввода смеси x_M (рис. 5-а). На границах каждого из контуров, обозначенных штриховыми линиями, встречаются жидкость N -ной тарелки x_N и пар y_{N+1} , поступающий из расположенной ниже тарелки с номером $N+1$. Тогда, для любого сечения верхней секции справедливы соотношения:

$$yG = xg + x_D D = xg + (G - g)x_D.$$

Из предыдущего получаем, что

$$y = \frac{g}{G}(x - x_D) + x_D. \quad (8)$$

Как следует из (8), геометрическим местом множества точек пересечения линий, характеризующих составы пара y_{N+1} и жидкости x_N , будет прямая с угловым коэффициентом $\lambda^B = g/G$, называемым флегмовым отношением [8,9]. При подстановке в (8) $x_N = x_D$ получаем $y_{N+1} = x_D$. Таким образом, в точке d (см. рис. 5-б) с такими координатами данная прямая, называемая рабочей линией, пересекает диагональ $y=x$. Другой определяющей точкой рабочей линии принимаем место пересечения ее с вертикалью x_M . В зависимости от величины $\lambda^B = g/G$ угол наклона линии будет меняться. В принципе, допустимо множество режимов работы колонны, которые характеризуются семейством рабочих линий (рис. 6), проходящих через полюс $d(x_D = y_D)$ и точку i с координатами $x_M > y_N > y_M$. Этот интервал очерчен на рисунках 5-б и 6 фигурной скобкой. Соотношение между расходами флегмы g и пара G в сечениях верхней секции колонны опреде-

ляется количеством отбираемого дистиллята D . Этот эксплуатационный параметр принято представлять в виде безразмерной величины — флегмового числа

$$f = \frac{g}{D} = \frac{g}{G-g} = \frac{\lambda^B}{1-\lambda^B}. \quad (9)$$

Относительные расходные характеристики и концентрации потоков связаны соотношениями:

$$\lambda^B = \frac{g}{G} = \frac{y_N - y_D}{x_M - x_D} = \frac{y_N - x_D}{x_M - x_D}; \quad (10)$$

$$f = \frac{\frac{y_N - x_D}{x_M - x_D}}{1 - \frac{y_N - y_D}{x_M - x_D}} = \frac{y_N - x_D}{x_M - x_N}, \quad (11)$$

где x_M и x_D соответствуют концентрациям исходной смеси и отводимого в жидком виде дистиллята; y_i — ордината пересечения рабочей линии и вертикального отрезка $x = x_M$ (рисунки 5-б; 6).

Максимумы флегмового числа f и отношения $\lambda^B = g/G$ соответствуют точке 0. Тогда в соответствии с (9)-(11) $y_i = x_M$ и $\lambda^B_{\max} = 1$, а f_{\max} равно бесконечности. Минимальные значения λ^B и f характерны для рабочей линии, проходящей через точку e , когда $y_i = y_M$. В рассматриваемом примере

$$\lambda^B_{\min} = \frac{y_M - x_D}{x_M - x_D} = \frac{0,0361 - 0,015}{0,0925 - 0,015} = 0,0272; \quad (12)$$

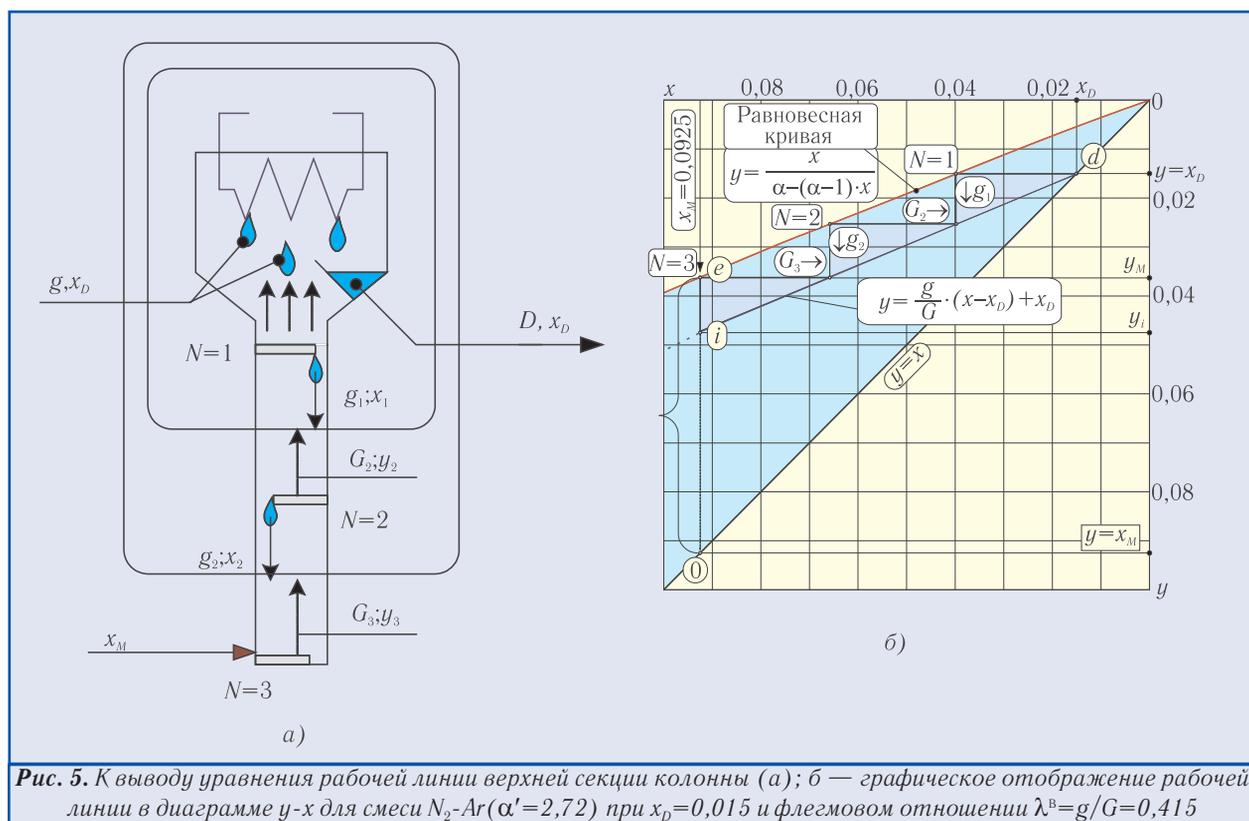


Рис. 5. К выводу уравнения рабочей линии верхней секции колонны (а); б — графическое отображение рабочей линии в диаграмме $y-x$ для смеси N_2-Ar ($\alpha' = 2,72$) при $x_D = 0,015$ и флегмовом отношении $\lambda^B = g/G = 0,415$

$$f_{\min} = \frac{y_M - x_D}{x_M - y_M} = \frac{0,0361 - 0,015}{0,0925 - 0,0361} = 0,374. \quad (13)$$

По мере увеличения продуктивности (увеличения расхода отбираемого дистиллята) в колонне остается все меньше флегмы $g = G - D$, и рабочая линия в точке ввода смеси x_M приближается к равновесной кривой. На тарелках, близких к левому краю рабочей линии, разница концентраций противоточных пара y_{N+1} и жидкости x_N стремится к нулю. Именно эта разница ($y_{N+1} - x_N$) в каждом из сечений колонны и является движущей силой процесса дистилляции. От тарелки к тарелке концентрация изменяется не так значительно; «ступеньки» становятся все меньше, и их количество стремится к бесконечности.

Использованные выше эксплуатационные параметры λ^B и f являются достаточно распространенными. Однако для сопоставления колонн, в которых

разделяют различные типы смесей, они не вполне пригодны. Более универсальным для определения рабочих линий в «располагаемом пространстве» — треугольнике $o-e-d$, по нашему мнению, является обобщенный фактор E (рис. 6). По своей сути, он представляет собой величину продуктивности колонны и показывает, насколько близко от равновесной кривой находится точка i , в которой рабочая линия пересекается с отрезком $x = x_M$. Обозначим ординаты точек пересечений линий с вертикалью $x = x_M$ в виде букв Y , присвоив им индекс, соответствующий удалению (в %) точки i от полюса o относительно всего отрезка $o-e$. Для произвольной рабочей линии с характерной координатой y_i величина E численно равна отношению

$$E = \frac{Y_0 - Y_i}{Y_0 - Y_{100}} = \frac{x_M - Y_i}{x_M - y_M}. \quad (14)$$

Таблица 2. Характеристики рабочих режимов в верхней секции колонны при исходной концентрации азотноаргоновой смеси $x_M = 9,25\%$ (Ar) и составе отбираемого дистиллята $x_D = 1,5\%$ (рисунки 5-а; 6)

Характеристика режима, степень продуктивности колонны (14)		Y_i — координата пересечения с вертикалью $x = x_M$	Флегмовое отношение (угловой коэффициент линий на участке $x_M - x_D$) $\lambda^B = g/G$	Флегмовое число $f = g/D = g/(G-g)$
Миним. флегма при $E=1$ (равновесная кривая)		$Y_{100} = 0,0361$	$\lambda^B_{\min} = 0,272$	$f_{\min} = 0,375$
Промежуточные режимы	$E=0,8$	$Y_{80} = 0,0474$	0,418	0,718
	$E=0,6$	$Y_{60} = 0,0587$	0,564	1,29
	$E=0,4$	$Y_{40} = 0,0699$	0,709	2,44
	$E=0,2$	$Y_{20} = 0,0812$	0,855	5,87
Нулевая нагрузка; $E=0$		$Y_0 = x_M = 0,0925$	1,0	∞

На рис. 6 показано семейство рабочих линий, которые иллюстрируют дискретное изменение нагрузки E верхней секции колонны. Индексы в обозначениях характерных координат $Y_0 \dots Y_{100}$ соответствуют величине продуктивности E в %. В таблицах 2 и 3 представлены численные значения λ^B и f для одних и тех же нагрузок колонны при разделении смесей N_2 -Ar и ^{20}Ne - ^{22}Ne .

Таблица 3. Характеристики рабочих режимов в верхней секции колонны при разделении изотопной смеси ^{20}Ne - ^{22}Ne с концентрацией высококипящего компонента $x_M = 9,25\%$ (^{22}Ne) и составе дистиллята $x_D = 1,5\%$ (рисунки 5-а; 6)

Характеристика режима, степень продуктивности колонны (14)		Y_i — координата пересечения с вертикалью $x = x_M$	Флегмовое отношение (угловой коэффициент линий на участке $x_M - x_D$) $\lambda^B = g/G$	Флегмовое число $f = g/D = g/(G-g)$
Миним. флегма при $E=1$ (равновесная кривая)		$Y_{100} = 0,0895$	$\lambda^B_{\min} = 0,961$	$f_{\min} = 24,8$
Промежуточные режимы	$E=0,8$	$Y_{80} = 0,0901$	0,969	32,1
	$E=0,6$	$Y_{60} = 0,0907$	0,977	42,0
	$E=0,4$	$Y_{40} = 0,0913$	0,984	63,5
	$E=0,2$	$Y_{20} = 0,0919$	0,992	128,0
Нулевая нагрузка; $E=0$		$Y_0 = x_M = 0,0925$	1,0	∞

Из таблиц 2 и 3 следует, что продуктивность E и флегмовое число f взаимосвязаны и однозначно определяют угловые коэффициенты $\lambda^B = g/G$. С учётом этого, уравнения рабочей линии для верхней части колонны могут быть представлены в различной форме (табл. 4).

Как уже отмечалось, последний вариант (18) уравнения рабочей линии более предпочтителен. В качестве аргумента в нём использован универсальный фактор E , с помощью которого могут быть представлены рабочие линии нижней секции колонны (табл. 5). В случае ввода в колонну исходной смеси в виде жидкости точки пересечения рабочих линий будут расположены на вертикали $x_0 = 0,0925$ в пределах отрезка $o-e$.

Таблица 4. Варианты уравнений рабочих линий верхней секции колонны

Формула	Определяющий фактор
$y = \lambda^B (x - x_D) + x_D$ (15)	Флегмовое отношение — количество флегмы g , отнесенное к расходу пара G , поднимающемуся в сечении колонны $\lambda^B = g/G$
$y = \frac{f}{1+f} (x - x_D) + x_D$ (16)	Флегмовое число f — отношение количества отбираемого в верхней части дистиллята D к расходу остающейся в колонне флегмы g
$y = \frac{Y_i - x_D}{x_M - x_D} (x - x_D) + x_D$ (17)	Координата Y_i точки пересечения рабочих линий с вертикалью $x = x_M$ (x_M — концентрация питающего потока)
$y = \left[1 - \frac{E(x_M - y_M)}{x_M - x_D} \right] \times (x - x_D) + x_D$ (18)	Продуктивность колонны E ; y_M — концентрация пара, равновесного питающей жидкости x_M в точке ввода

Таблица 5. Варианты уравнений рабочих линий нижней секции колонны

Формула	Определяющий фактор
$y = x_R - \lambda^H (x_R - x)$ (19)	Флегмовое отношение $\lambda^H = (M + g)/G$
$y = x_R - \frac{m+f}{1+f} (x_R - x)$ (20)	Флегмовое число f ; относительный расход подаваемого продукта $m = M/D$
$y = x_R - \frac{x_R - Y_i}{x_R - x_M} (x_R - x)$ (21)	Координата Y_i точки пересечения рабочих линий
$y = x_R - \left[1 - \frac{E(x_M - y_M)}{x_R - x_M} \right] (x_R - x)$ (22)	Продуктивность колонны E

Общим для рабочих линий нижней колонны является полюс на диагонали $x=y$ с координатами $x_R=y_R$. Для подтверждения этого факта следует подставить в (19) концентрацию кубового продукта $x=x_R$. Семейство рабочих линий на участках (x_M-x_R) и (x_M-x_D) показано на рис. 7.

После апробации на смеси N_2 -Ar расчётная модель использована для определения числа теоретических тарелок, требуемых для разделения неона на изотопы (рис. 7, табл. 6). При этом для параметров, соответствующих табл. 1, были выбраны те же нагрузочные характеристики: от нулевой продуктивности $E=0$ при отсутствии отбора продукта ($R=0$; $D=0$) до

предельно возможного отбора $E=100\%$ в условиях минимальной флегмы f_{\min} (13). В табл. 6 показаны также данные о промежуточных режимах $E=20 \dots 80\%$ (14), которые характерны для первичного обогащения и окончательной очистки изотопных компонентов. Подтверждением корректности используемых моделей является совпадение результатов вычислений для $E=0$ с данными, полученными по формулам (5) и (6-а).

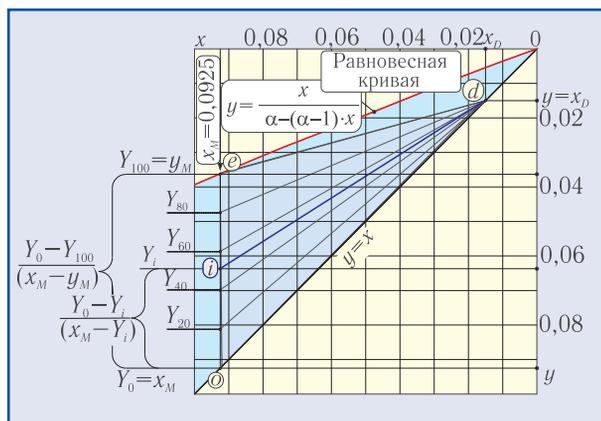


Рис. 6. Семейство рабочих линий верхней секции колонны в зависимости от продуктивности E (к таблицам 2 и 3)

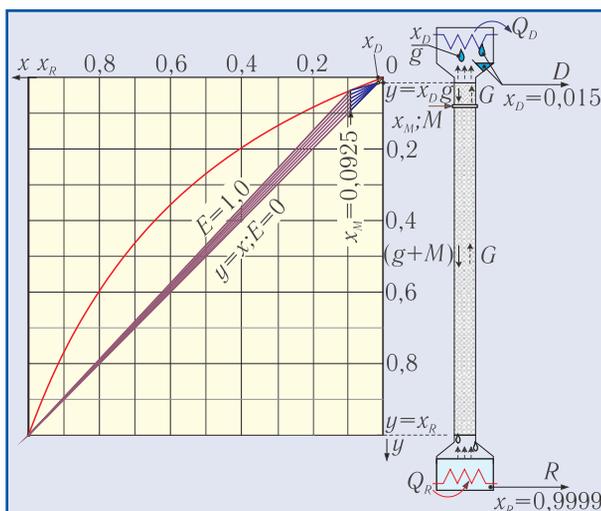


Рис. 7. Семейство рабочих линий нижней и верхней секций колонны в диаграмме $x-y$ при разделении азотноаргоновой смеси (x и y отнесены к высококипящему компоненту — Ar)

Анализ результатов расчёта (табл. 6) показывает, что количество теоретических тарелок, требуемых для получения ^{22}Ne с изотопным содержанием 99,99 %, исчисляется сотнями единиц. Поскольку высота ТТ при используемых типах насадки составляет десятки миллиметров (табл. 7), высота только массообменной части проектируемой колонны будет достигать 15...20 м. Протяженность контактного пространства в таком аппарате в 500 и более раз превышает диаметр. На рис. 8 показан вариант компоновочного решения по одиночной колонне для получения изотопных компонентов неона. Элементы установки размещены в кожухе 1, верхняя и нижняя секции которого соединены

с помощью фланца 2. Это позволяет получить доступ для монтажа группы теплообменников 3 и ванн 4, 6 холодильного цикла. Для снижения теплопритоков колонна 10 закреплена в единственной точке — узле 11, снабжена двумя охлаждаемыми экранами ($T_1=80\dots110\text{ К}$; $T_2=30\dots35\text{ К}$) и 80-ю слоями экранной изоляции. В кожухе 1 требуется поддерживать глубокий вакуум на уровне 10^{-5} торр. Для обеспечения ректификации охлаждение контактного пространства 10 необходимо осуществлять с помощью конденсатора 8, который расположен на расстоянии 18 м от куба.

Таблица 6. Число теоретических тарелок и характеристики рабочих режимов в верхней и нижней секциях при жидкостном питании ректификационной колонны неона с «природной» концентрацией высококипящего компонента (^{22}Ne) $x_0=0,0925$ и концентрациями выходящих потоков $x_D=0,015$ и $x_R=0,9999$

Продуктивность колонны, %	Верхняя секция			Нижняя секция		Всего n_T , шт.	
	Флегмовое отношение на участке (x_D-x_M) $\lambda^B=g/G$	ЧТТ n_T^B , шт.	Y_i — координата точек пересечения рабочих линий при $x=x_M$ (рис. 6)	Флегмовое отношение на участке (x_M-x_R) $\lambda^H = \frac{M+g}{G}$	ЧТТ n_T^H , шт.		
Минимальная флегма при $E=1$	0,961 (равновесная кривая)	∞	$y_{0E}=0,0895$	1,00331	∞		
Промежуточные режимы	$E=0,8$	0,969	125,6	$y_{08}=0,0901$	1,00265	384	510
	$E=0,6$	0,977	88,3	$y_{06}=0,0907$	1,00199	357	445
	$E=0,4$	0,984	70,6	$y_{04}=0,0913$	1,00132	340	411
	$E=0,2$	0,992	59,8	$y_{02}=0,0919$	1,00066	327	387
Нулевая нагрузка; $E=0$	1,0 (диагональ)	52,3	$y_{0D}=x_0=0,0925$	1,0	316	368	

Таблица 7. Сравнительные характеристики насадочных ректификационных колонн, использованных авторами для разделения неона на изотопы в режиме нулевой продуктивности $E=0$ (СП — спирально-призматическая насадка; СЦ — спирально-цилиндрическая [8])

Диаметр, мм	x_D	x_R	ЧТТ n_T , шт. (6-а)	Высота ТТ, мм	q — фактор разделения (5)	Удельная поверхность слоя насадки, $\text{м}^2/\text{м}^3$
22	0,003	0,985	275	28,7	21800	5300-СП
25	0,004	0,983	264	30,0	14600	5200-СП
25	0,02	0,98	214	30,5	2380	5000-СП
32	0,06	0,92	143	42,0	180	4000-СЦ
35	0,05	0,95	162	40,1	360	3500-СЦ
50	0,01	0,5	127	50,4	100	3500-СП
50	0,015	0,4	105	61,0	45	1900-СЦ

Очевидно, что криогенное обеспечение данного объекта на уровне $T=28\text{ К}$ представляет значительные технические сложности. Даже в условиях эффективной вакуумной изоляции и экранирования внешних теплопритоков, достигнуть адиабатных условий на всей длине колонны не всегда удастся. Из-за этого существует вероятность возникновения «паровых пробок», которые исключают часть работающего контактного пространства и сокращают число реальных единиц переноса. При конструировании масштабных изотопных колонн следует принимать меры для компенсации тепловых деформаций. В представленной на рис. 8 модели изменение протяженности элементов (трубопроводов, экранов и колонны) достигают $\delta_i=0,2\%$ от их длины, т.е. могут превысить 30 мм!

4. РАЗДЕЛЕНИЕ ИЗОТОПОВ НЕОНА В КАСКАДЕ РЕКТИФИКАЦИОННЫХ КОЛОНН

Высота лабораторных установок для получения изотопных компонентов обычно ограничена несколькими метрами [5]. В этих условиях в одиночной колонне получить продукт высокого качества с x_R (^{22}Ne) невозможно. По этой же причине в дистилляте повышается содержание целевого продукта, а это приводит к снижению степени извлечения в соответствии с (7).

При недостаточном числе располагаемых единиц переноса разделение изотопных компонентов вынужденно проводят в несколько стадий. На рис. 9 показаны схемы, в которых последовательно осуществляется концентрирование высококипящего изотопного компонента (^{22}Ne) в смеси (^{21}Ne - ^{22}Ne).

В процессе обогащения из контура выводятся в виде дистиллята смеси с x_D , обогащенные низкокипящим ^{20}Ne . Первая схема (рис. 9-а) предусматривает многократную переработку промежуточных фракций в одной и той же колонне [5]. Очевидно, что производительность такого метода невелика, и для повышения продуктивности целесообразно использовать каскад из нескольких колонн, включенных последовательно (рис. 9-б). Особенностью второй схемы является возврат дистиллята x_{DII} и x_{DIII} в предыдущие секции $I_{(I)}$ и $I_{(II)}$, соответственно, для повторной переработки. Для этого в каждой следующей ступени необходимо поддерживать повышенное относительно предыдущей ступени давление ($P_I < P_{II} < P_{III}$).

И в первом, и во втором случаях (рисунки 9-а, 9-б) подача кубового продукта с x_R в колонну для повтор-

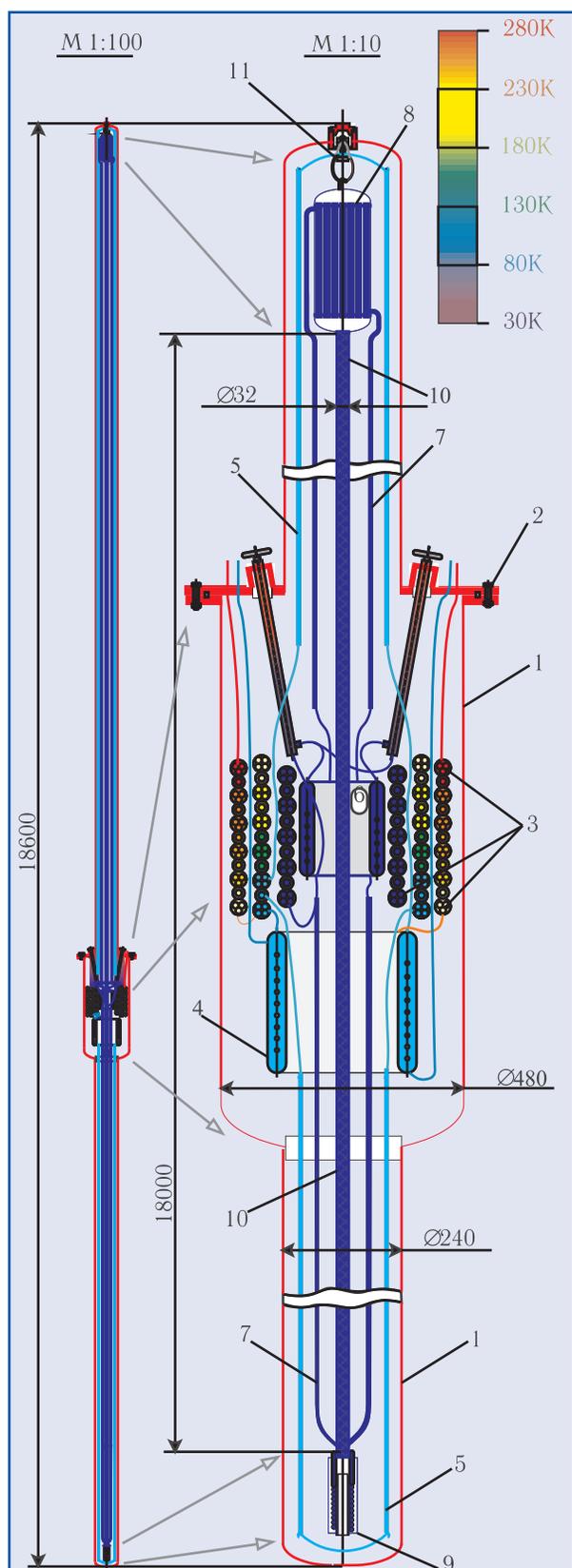


Рис. 8. Колонна для получения изотопов неона и распределение температур в её криогенной секции:
 1 — вакуумный кожух; 2 — фланцевый разтём;
 3 — блок рекуперативных теплообменников дроссельного цикла; 4 — азотная ванна;
 5 — азотный экран; 6 — неоновая ванна;
 7 — неоновый экран; 8 — конденсатор; 9 — куб;
 10 — контактное пространство колонны;
 11 — узел подвески

ного разделения сопровождается рядом непродуктивных процессов. Получаемые в кубах промежуточные фракции x_R вынужденно отогревают до температуры окружающей среды, собирают в газгольдерах, компримируют, очищают от примесей, охлаждают и направляют в очередную колонну (вариант б) или в эту же колонну (вариант а). К сожалению, эти процедуры приводят к потерям ценных изотопных компонентов смеси ($^{21}\text{Ne} + ^{22}\text{Ne}$).

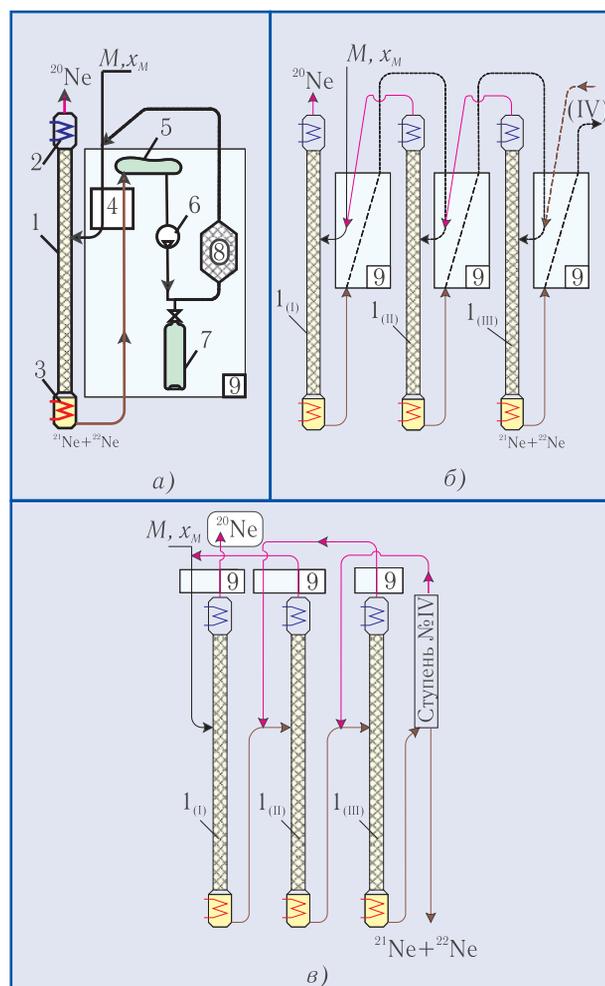


Рис. 9. Варианты многостадийного разделения изотопных соединений: а — на основе одной и той же ректификационной колонны; б — в каскаде последовательно включённых колонн с отогревом промежуточных фракций, обогащенных целевыми продуктами; в — в каскаде последовательно включённых колонн с отогревом промежуточных фракций, обедненных целевыми продуктами:
 1 — ректификационные колонны; (I) - (III) — номер ступеней; 2 — конденсатор; 3 — испаритель куба;
 4 — теплообменник; 5 — газгольдер;
 6 — компрессор; 7 — ресивер; 8 — адсорбер;
 9 — блок сбора, хранения и очистки фракций

Перспективным, по нашему мнению, представляется третий вариант (рис. 9-в), так как в нем ценные продукты поступают непосредственно в последующие ступени каскада в холодном виде: x_{R1} — в колонну $I_{(II)}$; x_{R11} — в колонну $I_{(III)}$ и т.д. При этом в блоки 9 (сбора, хранения и очистки фракций) подаются менее ценные

продукты, обогащаемые преобладающим компонентом ^{20}Ne . Схема (рис. 9-в) способна функционировать и без возврата потоков дистиллята. В этом случае фракции x_D собираются и используются, например, для приготовления смесей с изменённым (отличающимся от природного) изотопным соотношением.

Для обеспечения работы схемы, показанной на рис. 9-в, следует поддерживать необходимую разность давлений между ступенями, исходя из условия $P_I > P_{II} > P_{III}$. Такой перепад давлений можно создать при помощи различных тепловых нагрузок $Q_I, Q_{II}, Q_{III} \dots$ в кубовых испарителях 3 (рисунки 10, 12). Важным эксплуатационным преимуществом схемы, показанной на рисунках 9-в и 10, является пониженное давление в финишной колонне $1_{(III)}$. Как следует из рис. 2, с уменьшением рабочего давления и температуры коэффициент относительной летучести (фактор разделения) изотопной пары ^{20}Ne - ^{22}Ne повышается.

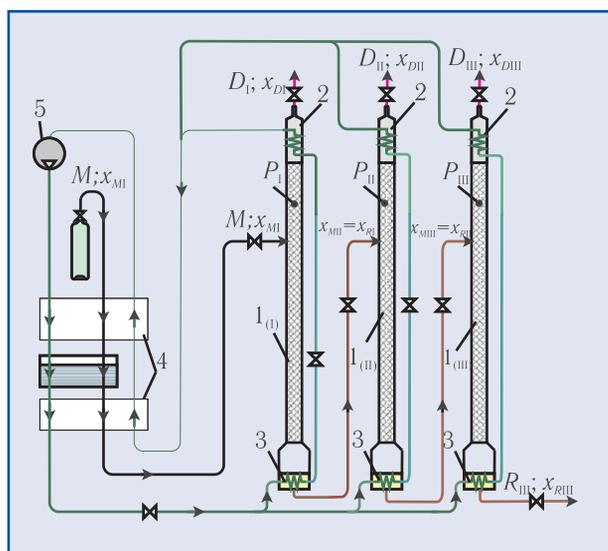


Рис. 10. Схема криогенного обеспечения каскадной установки, идентичной рис. 9-в: 1-4 — позиции, соответствующие рис. 9; 5 — компрессор неоновый дроссельного цикла с азотным предварительным охлаждением

Охлаждение колонн от температуры окружающей среды до появления жидкого неона в кубах колонн занимает около 2-х суток. Но это не значит, что после этого установка будет готова производить изотопы с заданной концентрацией. Чтобы получить чистые ^{22}Ne или ^{21}Ne необходимо постепенно изменить состав вещества в колоннах в сторону соответствующих изотопных компонентов. Напомним, что в разделяемой смеси преобладает как раз другой изотоп — ^{20}Ne , который в природном неоне содержится в количестве 90,48 % (^{22}Ne и ^{21}Ne , соответственно, 9,25 и 0,27 %).

Если принять линейный закон изменения концентрации по высоте колонн, то минимальное время, необходимое для концентрирования в флегме искомым продуктом, можно найти из следующего соотношения:

$$\tau = \frac{x_{cp} V_{\Sigma}}{M x_{MI}} = \frac{x_{DI} + x_{RI}}{2} \frac{k \phi J v_j}{M x_{MI}} \approx \frac{k \phi J v_j}{2 M x_{MI}}, \quad (23)$$

где J — количество однотипных колонн в каскаде; x_{DI} , x_{RI} и x_{cp} — концентрации целевого продукта в дистилляте первой ступени I, кубовом продукте последней ступени j и средняя концентрация; M — расход перерабатываемого продукта, ндм³/ч; V_{Σ} — объём газобразной изотопной смеси, которая образуется при испарении и отогретье до нормальных условий содержимого всех J колонн каскада; $v_i = v_1 = v_2 = \dots = v_j$ — гидравлический объём одной колонны, дм³; $\phi = 0,16 \dots 0,18$ — доля заполнения объёма жидким неона; $k = \rho_G / \rho_L \approx 1450$ соответствует объёму неона, ндм³, который образуется при испарении 1 дм³ жидкости; ($\rho_G = 0,829$ г/дм³ — плотность газобразного неона при $P = 0,1013$ МПа и $T = 293$ К; $\rho_L = 1206$ г/дм³ — плотность жидкого неона).

Если сформировать каскад, например, из 4-х одинаковых колонок с $v_j = 1000$ дм³ и $M = 100$ дм³/ч [5], то расчёты по формуле (23) дают следующие результаты: время получения ^{22}Ne $\tau_{22} = (0,5 \cdot 4000) / (100 \cdot 0,0925) = 217$ ч ≈ 9 суток; время получения ^{21}Ne $\tau_{21} = 20 / 0,0027 = 7400$ ч ≈ 10 месяцев! Рис. 11-а наглядно иллюстрирует сложности, которые сопутствуют получению изотопных компонентов криогенными методами.

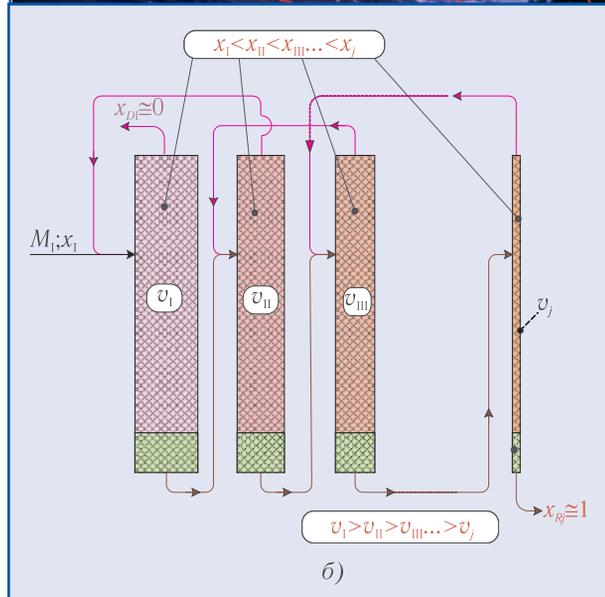


Рис. 11. Иллюстрация существенного различия в продолжительности обогащения флегмы целевыми продуктами (а) и упрощенная схема каскада ректификационных колонн (б)

Можно ли как-то сократить периоды замещения продуктов в флегме? В формуле (23) большинство параметров зависят от свойств и технологий. Остаются две степени свободы v и M (это — вместимость колонок, которую надо уменьшать, и расход подаваемой смеси, который следует увеличивать). На первый взгляд, их достаточно для влияния на τ с целью его минимизации. Но, к сожалению, эти величины оказываются достаточно жестко связанными. Ведь если, например, удвоим расход M , то придется эквивалентно увеличить сечение колонки, а, значит, и её объём и вместимость по газу V .

Пожалуй, единственным выходом из ситуации является переход к колоннам с различными объёмами $v_I > v_{II} > v_{III} \dots > v_{IV}$ колонок [10]. Иными словами, в качестве начальной ступени используем высокопроизводительную и объемную колонну (она находится в начале цепочки, и концентрация целевого продукта в ней минимальна). Последние ступени каскада, наоборот, формируем из малых колонок, так как в них концентрация близка к 100 %.

Воплощение на практике такого очевидного и известного решения не всегда обеспечивает ожидаемый результат. Попытка повышения расхода начальной колонны $I_{(I)}$ за счёт увеличения сечения (диаметра) контактного пространства приводит к резкому падению фактора разделения q (табл. 7). При этом снижается степень извлечения целевых продуктов согласно (7), которые должны накапливаться в насадке в виде флегмы. Это отрицательное явление можно сгладить путем разделения начальных ступеней каскада на несколько маломасштабных колонок [10]. В идеале, все колонны каскада могут быть унифицированы, а их количество в составе ступеней должно постепенно уменьшаться (рис. 12-а).

На диаграмме (рис. 12-б) показаны рабочие линии четырехступенчатой установки с убывающим числом колонок. Дискретное снижение расхода по ступеням приводит к скачкообразному изменению наклона рабочих линий. Из-за приближения этих линий к равновесной кривой суммарное число идеальных тарелок в колоннах $I_{(I)} \dots I_{(IV)}$, естественно, будет превышать ЧТТ для одиночной колонны. Однако такая вынужденная мера позволяет в несколько раз уменьшить вертикальный габарит установки и, в конечном счёте, снизить затраты на её криогенное обеспечение.

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Развертывание комплекса изотопных технологий является актуальным и логично вписывается в единую технологическую последовательность неоновой промышленности [8,11]. Многолетние исследования позволили создать серию каскадных установок для разделения Ne на изотопы и образования смесей с заданным изотопным соотношением компонентов (рис. 13). В условиях ограниченной располагаемой высоты ректификационных колонок получены рекордные результаты по обогащению ^{21}Ne , а также произведены ^{20}Ne и ^{22}Ne с изотопной концентрацией более 99,999 % (табл. 8).

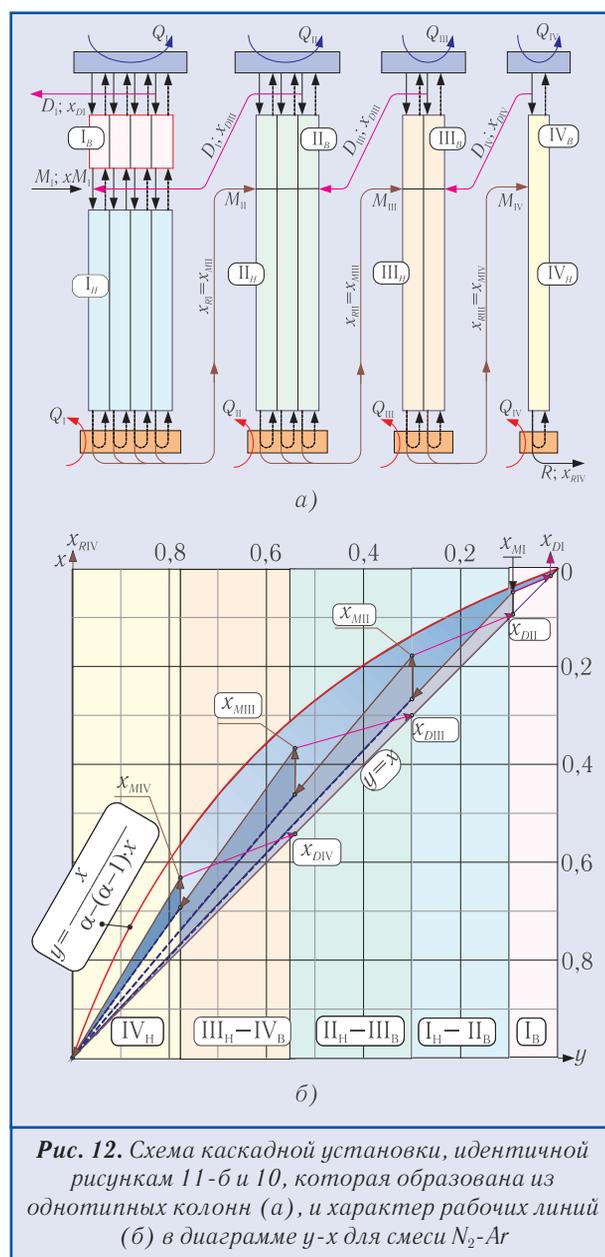


Рис. 12. Схема каскадной установки, идентичной рисункам 11-б и 10, которая образована из однотипных колонок (а), и характер рабочих линий (б) в диаграмме $y-x$ для смеси N_2-Ar

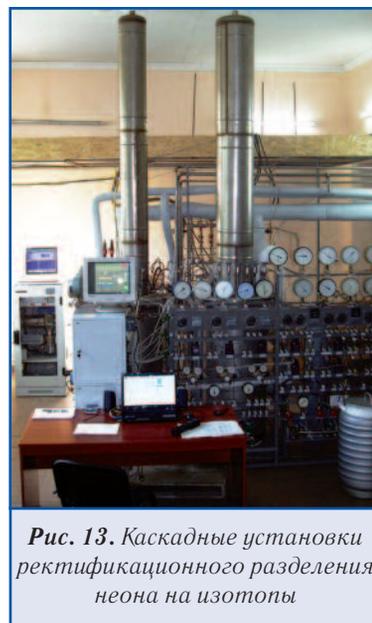


Рис. 13. Каскадные установки ректификационного разделения неона на изотопы

Таблица 8. Образцы сертификатов на изотопные компоненты неона ^{20}Ne (а); ^{22}Ne (б) и смесь $^{20}\text{Ne}+^{22}\text{Ne}$ заданного состава (в)

Изотопное соотношение, %			Примеси, ppm (0,0001 %)								Неон в сумме, %
^{20}Ne	^{21}Ne	^{22}Ne	He	H ₂	N ₂	O ₂	CO	CO ₂	H ₂ O	C _m H _n	хим. чистота
99,999	0,0007	0,0003	1,0	0,5	5,0	2,0	0,2	0,1	1,0	0,2	99,999

а)

Изотопное соотношение, %			Примеси, ppm (0,0001 %)								Неон в сумме, %
^{20}Ne	^{21}Ne	^{22}Ne	He	H ₂	N ₂	O ₂	CO	CO ₂	H ₂ O	C _m H _n	хим. чистота
0,0003	0,0007	99,999	0,5	0,5	5,0	2,0	0,2	0,1	1,0	0,2	99,999

б)

Изотопное соотношение, %			Объёмная доля примесей									
^{20}Ne		^{21}Ne	^{22}Ne		N ₂	O ₂	H ₂ O	He	CO	CO ₂	H ₂	C _m H _n
min	max		min	max	ppm (не более)							
52,3	52,7	<0,1	47,7	47,3	5,0	2,0	1,0	1,0	0,2	0,1	0,5	0,2

в)

ЛИТЕРАТУРА

1. Бродский А.И. Стабильные изотопы легких элементов // Успехи физических наук. — 1988. — Вып. 2. — Т. XX. — С. 153-182.
 2. Бычков С.И., Лукьянов Д.П., Бакаляр А.И. Лазерный гироскоп. — М.: Советское радио, 1975. — 424 с.
 3. Nonconventional production engineering for isotope ^{20}Ne concentrates obtaining/ А.М. Arkharov, I.A. Arkharov, V.L.

Bondarenko et al. // Proc. 8 Int. Conf. «Cryogenics 2004», Prague. — P. 175-183.

4. Бенедикт М., Пигфорд Т. Химическая технология ядерных материалов. — М.: Атомиздат, 1960. — 529 с.

5. Bewilogua L., Verges P., Vinzelberg H. Gewinnung der Isotope Ne22 und Ne20 sowie Anreicherung von Ne21 durch Gegenstromdestillation bei 28 °K // Isotopenpraxis. — 1973. — № 9. — S. 97-100.

6. Андреев Б.М., Зельвенский Я.Д., Котальников С.Г. Разделение стабильных изотопов физико-химическими методами. — М. Энергоатомиздат, 1982. — 208 с.

7. Багатуров С.А. Теория и расчёт перегонки и ректификации. — М.: Госстоптехиздат, 1961. — 436 с.

8. Бондаренко В.Л., Симоненко Ю.М. Криогенные технологии извлечения редких газов. — Одесса: ПО «Изд. центр», 2009. — 232 с.

9. Головкин Г.А. Установки для производства инертных газов. — Л.: Машиностроение, Ленингр. отд., 1974. — 383 с.

10. Розен А.М. Теория разделения изотопов в колоннах. — М.: Атомиздат, 1960. — 439 с.

11. Бондаренко В.Л., Симоненко Ю.М. Установка для разделения газовых смесей в ректификационных колоннах // Положительное решение по заявке на патент РФ № 2012110459/05(015665) от 20.03.2012. МПК B01D53/00(2006.01).



Одиннадцатая международная специализированная выставка

Криоген-Экспо

6-8 ноября 2012, Москва, ЦВК «ЭКСПОЦЕНТР», пав. 5

Организатор:



Проводится при содействии:

- Международного института холода
- Международной академии холода
- Украинской ассоциации «УА-СИГМА»

Специальный раздел «Промышленные газы»

- Оборудование для хранения, транспортировки и использования газов

ДЕЛОВАЯ ПРОГРАММА

Для международной научно-практической конференции «Криогенная технология и оборудование. Перспективы» приглашен докладчик в рамках выставки 7 ноября 2012 года.

КРИОГЕН-ЭКСПО НА РУССКОМ:
www.cryogen-expo.ru
 CRYOGEN-EXPO IN ENGLISH:
www.cryogen-expo.com



Дирекция выставки: 115533, Москва, пр. Андропова, 22. Тел./факс: 8 499 618-05-65, 8 499 618-35-88
 E-mail: info@cryogen-expo.ru | Сайт: www.cryogen-expo.ru