

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Состояние и перспективы укрытия аварийного блока Чернобыльской АЭС. — Бюллетень общественной информации (НИКИЭТ), 1992, № 1.
2. Описание объекта «Укрытие» и требования к его преобразованию. Киев: Наукова думка, 1992.
3. Коновалов Э.Е., Ластов А.И., Старков О.В. и др. Имобилизация РАО отверждением в устойчивые минералоподобные геоцементные камни. XV Менделеевский съезд по общей прикладной химии. Реф. докладов. Обнинск, 1993, т. 2, с. 89—90.

УДК 66.063.2

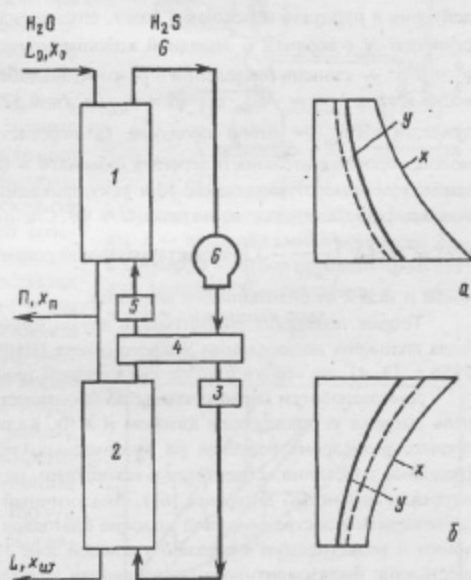
ПЕРВЫЙ В МИРЕ ЗАВОД ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ТЯЖЕЛОЙ ВОДЫ МЕТОДОМ ДВУХТЕМПЕРАТУРНОГО ИЗОТОПНОГО ОБМЕНА ВОДА—СЕРОВОДОРОД

Розен А.М. (ВНИИМ им. А.А. Бочвара)

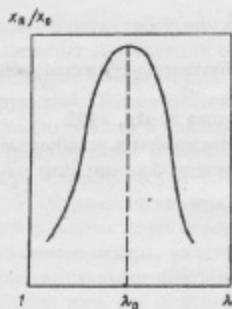
Метод двухтемпературного изотопного обмена вода—сероводород является экономичным и широко применяется для крупномасштабного производства тяжелой воды [1]. Известны установки производительностью 400 т/год [2] в Канаде. Вместе с тем в отечественной печати сообщалось, что в промышленном масштабе метод двухтемпературного обмена между водой и сероводородом впервые был осуществлен в Советском Союзе. В течение 1946—1949 гг. была построена крупная промышленная установка, которая успешно эксплуатируется и в настоящее время. Однако в мировой литературе ссылок на это сообщение нет, вероятно, потому, что оно не подкреплено какими-либо конкретными данными. Задача настоящей статьи такой материал представить и тем самым подтвердить приоритет СССР в разработке и промышленном осуществлении метода.

История вопроса такова. В 1945 г. М.И. Корнфельд предложил трем специалистам по процессам и аппаратам химической технологии А.Д. Домашневу, В.Ф. Калинин и автору настоящей статьи проработать на уровне проектного задания три способа производства тяжелой воды, основанные на изотопном обмене: ступенчатый двухтемпературный обмен вода—водород, ступенчатый же двухтемпературный обмен вода—сероводород и, наконец, двухколонный двухтемпературный обмен вода—сероводород. В первых двух способах одна ступень, состоящая из двух обменников и теплообменной аппаратуры, дает лишь один коэффициент разделения; для создания значительного разделения нужное число ступеней соединяется в многоступенчатый каскад. В двухколонном варианте (рис. 1) многоступенчатое разделение достигается в двух массообменных аппаратах, схема кардинально упрощается. Неудивительно, что выполненное нами проектное задание показало значительное преимущество двухколонного метода. Разработанная схема процесса предусматривала частичную рекуперацию тепла, подводимого к газу, и проведение процесса под давлением 10 атм, что снижало энергетические затраты на циркуляцию газа (напомним, если перепад давления на установке ΔP , то расход энергии на перекачку газа пропорционален $\Delta P/P$).

Однако с пониманием физической химии процесса в то время не все было благополучно. М.И. Корнфельд располагал коэффициентами распределения дейтерия между газовой и жидкой фазами при двух значениях температуры (измерения М.Я. Каца, Л.Я. Суворова и П.В. Шестикина), отношение кото-



Р и с. 1. Принципиальная схема установки для концентрирования тяжелой воды методом двухтемпературного изотопного обмена сероводород—вода: 1, 2 — холодная (25 °С) и горячая колонна (100 °С) соответственно; 3 — паровой подогреватель; 4 — теплообменник; 5 — холодильник; 6 — газодувка; П — выводимый продукт, x_n , x_w — концентрация дейтерия в продукте и отвале соответственно; а, б — распределение концентрации дейтерия в жидкости (х) и газе (у) соответственно; — — — равновесная концентрация дейтерия в газе y_p , в холодной колонне $y > y_p$, происходит изотопная абсорбция (переход дейтерия из газа в жидкость). В горячей колонне $y < y_p$, идет десорбция изотопа в газ

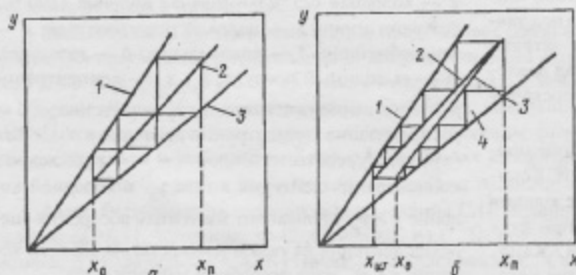


Р и с. 2. Характер зависимости степени разделения в двухтемпературном агрегате от отношения потоков жидкости и газа λ по Ландау и уравнениям [1, 3, 4]

диаграммы стала понятной сильная зависимость обогащения от отношения потоков λ : рабочая линия процесса (тангенс угла наклона которой равен λ) оказалась «зажатой» между равновесными линиями, особенно при отборе продукта. Изменение λ , т.е. поворот рабочей линии, приводит к снижению концентрационного напора и снижению обогащения. Было найдено, что степень разделения $q = x_n/x_0$ (где x_n и x_0 — концентрация дейтерия в продукте и исходной воде), создаваемая двухтемпературным агрегатом, при одинаковом числе ступеней N в горячей и холодной колоннах описывается уравнением $q - 1 = [(q^0 - 1)(1 - \theta)] \psi(\lambda)$, где $q^0 = \beta^{N/2}$ — степень разделения в режиме без отбора продукта при оптимальном отношении потоков жидкости и газа $\lambda_{\text{опт}} = \sqrt{a_{100} \cdot a_{25}}$ ($\beta = a_{100}/a_{25} = 0,522/0,427 = 1,22$); $\theta = j/j_0$ — относительный отбор продукта; $j = P x_n$ — отбор продукта (в пересчете на 100%-ный), $j_0 = L x_0 (\beta - 1) / \beta$ — предельно возможная производительность агрегата (обычно $\theta = 0,8 \pm 0,05$). Нетрудно видеть, что выражение в квадратных скобках описывает разделение при ректификации и любых других противоточных методах разделения, если коэффициент разделения равен $\alpha = \sqrt{\beta}$. Специфику двухтемпературного процесса отражает множитель $\psi(\lambda) = 1 / chN \left(\frac{\lambda}{\lambda_{\text{опт}}} - 1 \right)$, характеризующий снижение обогащения при отклонении отношения потока жидкости и газа λ от оптимального значения.

Теория позволяла рассчитывать двухколонный процесс как аналитически, так и графически. Она была доложена на заседании Ученого совета НИФХИ им. Л.Я. Карпова в 1947 г., а опубликована лишь в 1956 г. [3, 4], но все же раньше аналогичной теории за рубежом [5].

Для разработки первого завода по производству тяжелой воды двухтемпературным методом большую роль сыграла установленная автором и В.Ф. Калининским возможность моделировать двухтемпературный процесс разделения изотопов на неизотопных системах как сочетание обычных абсорбции и десорбции (подобное сочетание встречается в технологии, например, С.Е. Калинин и др., таким способом концентрировали сернистый ангидрид [6]). Аналогичный процесс — внутреннее накопление плутония — может происходить в экстракционной колонне благодаря сочетанию экстракции в безурановой нижней зоне колонны и рекстракции в верхней урановой зоне [7]. В январе—марте 1946 г. эта возможность была осуществлена: была смонтирована стеклянная двухтемпературная двухколонная установка (рис. 4), которая концентрировала аммиачную воду, в качестве циркуляционного агента был выбран воздух (для этой системы были известны необходимые физико-химические данные). Температура абсорбционной колонны составляла 20 °С, десорбционной 50 °С. Основной трудностью при наладке процесса была неплотность газодувки. Контактное устройство — пленочная спиральная колонна — характеризовалась невысокой эффективностью,



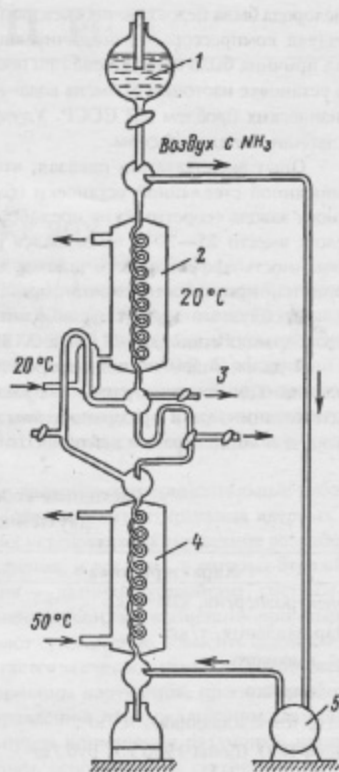
Р и с. 3. $y-x$ -Диаграмма процесса в отсутствие отбора продукта (а) и при отборе в виде жидкости (б): 1, 3 — $y_{\text{р.}}$, $y_{\text{р.к}} = 0,52x$ и $0,43x$ соответственно — линии равновесия горячей (100 °С) и холодной колонны (25 °С) для системы $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{S}$; 2 — рабочая линия; 1, 4 — линии равновесия горячей и холодной колонн; 2, 3 — соответствующие им рабочие линии

но все же после уплотнения газодувки и наладки режима на каждой из колонн длиной 700 мм удалось достигнуть около трех теоретических ступеней (см. $y-x$ -диаграмму, рис. 5). В результате степень концентрирования с учетом отбора продукта в виде проб приблизительно в 3 раза превзошла однократный эффект, что было убедительным доказательством правильности и работоспособности двухтемпературной схемы.

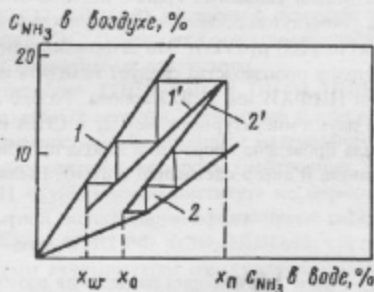
Успех опытов был одним из наиболее важных оснований для принятого затем решения не проверять технологию на полупромышленной установке и строить сразу промышленный агрегат производительностью около 4 т в год. Проектное задание, разработанное В.Ф. Калининским и автором, предусматривало схему, отличающуюся от представленной на рис. 1 наличием теплообменников не только на газовой, но и жидкостной линии, дублированием газодувок, наличием сборников, насосов, газового хозяйства и т.д. После утверждения техзаданием Техсоветом Министерства (оно называлось тогда Первым Главным Управлением при Совмине СССР) в 1946 г. технический и рабочий проекты разрабатывались Нефтезаводпроектотом (научный руководитель М.И. Корнфельд, гл. инженер проекта Т.Ф. Слепуха при участии В.Ф. Калининна, автора и Р.Л. Сердюка). Была доработана технологическая схема, проведены подробные расчеты колонн, теплообменников и прочей аппаратуры. Колонны рассчитывались по формулам [1, 3, 4], теплообменники — известным рекомендациям по теплопередаче. (Формулы для определения теплопередачи при движении газа перпендикулярно трубкам вызвали у меня сомнение, я принял изрядный запас. Пуск показал, что запас 20% был достаточен.) Были выполнены также расчеты оптимальной с экономической точки зрения рекуперации тепла (Р.Л. Сердюк). Температура холодной колонны принята равной 25 °С, горячей 100—120 °С, давление 10 атм. В качестве насадки обеих колонн приняты провальные тарелки с направленным движением жидкости, известные как тарелки Киттля [1, 8]. Нас привлекло сочетание высокой производительности, соответствовавшей кольцам Рашига диаметром 50 мм, и эффективности (к.п.д. тарелок, располагавшихся на расстоянии 100 мм одна от другой, составлял 30%, что соответствовало высоте ступени 300 мм вместо 1 м для колец Рашига). Проведенная под руководством автора настоящей статьи проверка эффективности тарелок этой конструкции диаметром 800 мм, к.п.д. подтвердила — получено 27%. При заданных потоках газа 100 т/ч, сырьевой воды 25 т/ч и числе теоретических ступеней около 70 диаметр колонн был принят равным 2800 мм, высота — 30 м, но все же втрое ниже, чем при производстве D_2O ректификацией аммиака [8]. Для циркуляции газа была разработана газодувка производительностью около 100 т/ч при давлении 10 атм и перепада давления 1,8 атм. Завод был автоматизирован.

Пуск завода (начальник С.Л. Кукуреченко) затруднялся механическими неполадками. В частности, неоднократно разрывались болты, крепящие крышку корпуса газодувки, что вызывалось комбинированным действием механических напряжений и коррозионной активности газа. После устранения механических неполадок и поставки всех необходимых приборов завод был успешно пущен.

Основные технологические неполадки были связаны с выпадением элементарной серы и забивкой ею тарелок холодной колонны. Выпадение серы объяснялось попаданием кислорода воздуха, окислявшего сероводород. Одной из причин попадания



Р и с. 4. Двухтемпературная установка для концентрирования аммиачной воды: 1 — исходная аммиачная вода; 2 — абсорбер; 3 — отбор проб или продукта; 4 — десорбер; 5 — газодувка; 6 — обедненная аммиачная вода



Р и с. 5. $y-x$ -Диаграмма установки для концентрирования аммиачной воды двухтемпературным методом: 1 (50 °С), 2 (20 °С) — кривые равновесия горячей и холодной колонны; 1', 2' — соответствующие им рабочие линии; x_0 , x_w , x_n — концентрация аммиака в исходной воде, отвале и продукте

* Выдающиеся ученые-физики, привлеченные к решению атомной проблемы, подчас были далеки от инженерной стороны дела. Так, когда автору довелось докладывать техпроект на секции Техсовета Министерства и, естественно, были упомянуты две колонны, председательствовавший академик А.И. Алиханов прервал доклад и всерьез сказал, что все остальное — канализация.

кислорода была недостаточная деаэрация подаваемой в процесс сырьевой воды. Другой причиной был подсос воздуха компрессорами, подкачивавшими сероводород: при всасывании в цилиндрах создавался вакуум. Эта причина была обнаружена при посещении завода в 1950 г. на основании опыта с подобным же подсосом на установке изотопного обмена вода—водород, созданной и пущенной под руководством автора в Институте физических проблем АН СССР. Улучшение деаэрации воды и ликвидация подсосов в значительной мере ослабили выпадение серы.

Опыт эксплуатации показал, что, несмотря на большой масштаб перехода от лабораторной модели (описанной стеклянной установки обмена вода—воздух) к заводу (по потокам ~ 10 тыс.), положенные в основу завода теоретические предпосылки количественно подтвердились. Исключением оказался к.п.д. тарелок: вместо 25—30% он оказался равным 12%*. Причиной оказался масштабный эффект — сильная зависимость эффективности тарелок данной конструкции от их диаметра. Однако запас по числу тарелок, принятый при проектировании, позволил получить в агрегате восьмикратное обогащение.

Эксплуатация решила еще один вопрос, вызывавший опасения при проектировании: оказалось, что нержавеющая сталь ЭЯ1-Т (ныне X18H10T) устойчива в среде сероводорода и корродирует незначительно.

В дальнейшем по некоторым причинам завод работал при пониженном давлении 7 атм в горячей колонне. Тем не менее расходные коэффициенты на 1 кг тяжелой воды, рассчитанные на основе данных эксплуатации, но в предположении, что данный агрегат является первой ступенью двухтемпературного каскада и концентрация дейтерия этим методом повышается в 50—100 раз, превосходят (см. таблицу).

Расходные коэффициенты при производстве тяжелой воды
двухтемпературным методом вода—сероводород

| Характеристика | На первом заводе | На заводе большой производительности |
|---|------------------|--------------------------------------|
| Электроэнергия, кВт·ч/кг | 2000 | 1500—800* |
| Пар давления, т/кг: | | |
| высокого | 17 | 8,3 |
| низкого | — | 1 |
| Вода (охлаждающая), м ³ /кг | 300 | 200 |
| Цена D ₂ O (цены 1950 г.), руб./кг | 1200 | 800—600* |

* При работе под давлением 20 атм.

К сожалению, последующие ступени двухтемпературного каскада на заводе не были построены. По случайной причине на той же площадке в г. Алексине Тульской области была ранее построена опытная установка для получения тяжелой воды методом ректификации воды, в качестве второй ступени была присоединена указанная крайне неэкономичная установка, потреблявшая большое количество пара, дорогого на упомянутой площадке. В результате тяжелая вода удорожалась почти в 10 раз (в ценах 1950 г. до 8000 вместо 1200 руб./кг). Это затормозило переход к крупным двухтемпературным заводам — при сравнении методов производства следует исходить из реальных цен, считали члены Ученого совета по тяжелой воде при НИИФХИ им. Л.Я. Карпова. Только после появления публикаций, например [2], о крупных заводах по двухтемпературному методу в США и Канаде эта позиция была пересмотрена. На уровне техпроекта была проведена проработка завода производительностью 50 т/год (руководители И.И. Гельперин, С.Е. Калинин и автор настоящей статьи). Была показана высокая экономичность метода.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Розен А.М. Теория разделения изотопов в колоннах. М.: Атомиздат, 1960. 440 с.
2. Spreckel J. — Chem. Engng, 1959, № 21.
3. Розен А.М. Аналогия между изотопным обменом и абсорбцией. — Докл. АН СССР, 1956, т. 108, № 1, с. 122.
4. Розен А.М. — В кн.: Труды Всес. конф. по применению изотопов. М.: Изд. АН СССР, 1958.
5. Bier K. — Chem Engng Techn., 1956, Bd 28, S. 625.
6. Калинин С.Е., Кузьминых Н.А. — Журн. прикл. хим., 1953, т. 26, с. 258.
7. Розен А.М. — Атомная энергия, 1959, т. 7, вып. 3, с. 277—281.
8. Розен А.М. Производство тяжелой воды методом ректификации аммиака с тепловым насосом. — Теорет. основы хим. технологии, 1993, т. 27, № 3, с. 224—233.

* В дальнейшем коллектив завода заменил тарелки на ситчатые. К.п.д. повысился до 40% в холодной колонне и до 60% в горячей. Однако поскольку число тарелок уменьшилось втрое (межтарелчатое расстояние было увеличено до 300 мм), суммарный выигрыш оказался скромным — 1,2 и 1,8 ступени на метр высоты, далеко до проектных трех ступеней.