

позволяют без дополнительных мероприятий применять сорбенты на основе ZnO при температурах до 650 °С.

Литература

1. Giuffrida A., Romano M., Lozza G. Thermodynamic analysis of air blown gasification for IGCC plants // *Applied Energy*. 2011. Vol. 88. P. 3949–3958.
 2. Woolcock P., Brown R. A review of cleaning technologies for biomass-derived syngas // *Biomass&Bioenergy*. 2013. Vol. 52. P. 54–84.
 3. Meng X., Jong W., Pal R., Verkooijen A. In bed and downstream hot gas desulphurization during solid fuel gasification: A review // *Fuel Proc. Tech.* 2010. Vol. 91. P. 964–981.
 4. Girard V., Baudot A., Chiche D., Bazer-Bachi D., Bounie C., Geantet C. Rational selection of single oxide sorbents for syngas desulfurization regenerable at reduced temperature: Thermochemical calculations and experimental study // *Fuel*. 2014. Vol. 128. P. 220–230.
 5. Ko T., Chu H., Chaung L. The sorption of hydrogen sulfide from hot syngas by metal oxides over supports // *Chemosphere*. 2005. Vol. 58. P. 467–474.
 6. Sun J., Modi S., Liu K., Lesieur R., Buglass J. Kinetics of zinc oxide sulfidation for packed-bed desulfurizer modeling // *Energy&Fuels*. 2007. Vol. 21. P. 1863–1871.
 7. Jun H., Jung S., Lee T., Kim J. The effect of HCl and H₂O on the H₂S removing capacities of Zn-Ti-based desulfurization sorbents promoted by cobalt and nickel oxide // *Korean J. Chem. Eng.* 2004. Vol. 21, Iss. 2. P. 425–429.
 8. Fan H., Li C., Guo H., Xie K. Microkinetics of H₂S removal by zinc oxide in the presence of moist gas atmosphere // *J. Natural Gas Chem.* 2003. Vol. 12. P. 43–48.
-

УДК 661.937.2

СНИЖЕНИЕ ПРИМЕСЕЙ В ТЕХНИЧЕСКОМ ЖИДКОМ КИСЛОРОДЕ ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ ТОНКОПЛЕНОЧНОЙ РЕКТИФИКАЦИИ

В. Н. Павлечко¹, В. С. Францкевич¹, Ю. И. Шалухо², М. В. Филиппов²

¹*Белорусский государственный технологический университет, г. Минск*

²*Общество с ограниченной ответственностью «Крион», г. Минск, Республика Беларусь*

В настоящее время кислород в ОАО «Крион» получают с высокой концентрацией, достигающей 99,5% и более. Однако для отдельных потребителей требуется более высокая чистота продукта и для ее достижения требуется значительное количество ступеней контакта и соответствующие затраты энергии.

Разделение воздуха на составляющие (азот, кислород, аргон и др.) осуществляется в ректификационных колоннах с ситчатыми тарелками. Эффективность тарелок невысока и составляет ориентировочно 30%, а их количество в укрепляющей части колонны достигает несколько десятков.

Главными особенностями массообменных аппаратов пленочного типа являются практическое отсутствие перепада давления по высоте аппарата и малый объем жидкости в аппарате. Первый фактор способствует отсутствию в аппаратах этого типа гидростатической депрессии, а второй – малому времени пребывания жидкости в аппарате по сравнению со вре-

менем пребывания продукта в аппаратах объемного заполнения. Эти факторы обуславливают область их применения: ректификация или дистилляция под вакуумом термически нестойких продуктов, теряющих свои потребительские свойства в результате длительного пребывания под воздействием высоких температур [1].

Проведение массообменных процессов в тонком слое жидкости всегда связано с высокой интенсивностью, малым временем пребывания жидкости в аппарате, низким сопротивлением по газовой (паровой) фазе и хорошо развитой поверхностью смеси пар (газ)–жидкость. Пленочные аппараты применяются для проведения химических превращений в системах (пар) газ–жидкость, если реакция протекает быстро с выделением (поглощением) большого количества теплоты.

Наиболее благоприятные возможности, обусловленные низким гидравлическим сопротивлением пленочной аппаратуры, имеются в процессах вакуумной дистилляции термически нестойких веществ, особенно обладающих близкими температурами кипения, в том числе изомеров. Возможность обеспечения удельного гидравлического сопротивления не более 13–40 Па на одну теоретическую ступень разделения позволяет создавать ректификационные колонны с эффективностью 10–30 теоретических ступеней разделения при остаточном давлении в испарителе в пределах 15–40 Па. При разделении циклогексана использована плоскопараллельная насадка, при разделении продуктов получения адипатгексаметилендиамина и выпаривании растворов аммиачной селитры – трубчатые аппараты [1].

Пленочные аппараты со свободно стекающей пленкой, как правило, оснащаются контуром циркуляции продукта по аппарату, что сразу же позволяет использовать греющие камеры с относительно короткими (2–3 м) теплообменными трубами для обеспечения равномерности линейной плотности орошения и снижения скорости вторичных паров в теплообменных трубах. При этом внешний контур предпочтительнее внутреннего, поскольку позволяет устанавливать циркуляционный насос стандартных конструкций и использовать этот насос для перекачки отводимого из аппарата продукта, в том числе, находящегося под вакуумом в сборник под атмосферным давлением.

Для проведения процессов с большим тепловым эффектом применяются аппараты с развитой теплообменной поверхностью. Наиболее совершенной конструкцией этого типа является кожухотрубный аппарат. Жидкость, подаваемая на верхнюю трубную решетку, равномерно распределяется по трубам и в виде тонкой пленки, образованной оросителем, стекает вниз по внутренней поверхности труб. Пар отводится из верхней части аппарата.

Основными конструктивными требованиями для аппаратов с тонкой пленкой жидкости является равномерное распределение пара и жидкости по трубкам, которое не должно превышать 5–10%, а также предотвращение вредного обратного перемешивания по направлению движения взаимодействующих потоков.

Высокая эффективность пленочной ректификации в трубчатых колоннах подтверждена на некоторых бинарных смесях: метанол–вода, этанол–вода, метанол–этанол, хлорбензол–этилбензол, н-гептан–толуол, ацетон–четырёххлористый углерод, ацетон–бензол, четырёххлористый углерод–толуол и др. [1].

Предварительно гидродинамика двухфазного потока была исследована авторами на бинарной смеси вода–воздух в трубке внутренним диаметром 40 мм. Эксперименты показали, что равномерное распределение воды по периметру трубки достигается при расходе воды 80 кг/час. Предельная скорость воздуха, при которой достигается режим эмульгирования, составляет 3–4 м/с. Использование вставок, закручивающих поток воздуха, значительно снижает его предельную скорость.

Для повышения эффективности разделения компонентов воздуха при криогенных температурах, снижения материальных и энергетических затрат предложена экспериментальная тонкопленочная ректификационная установка, схема которой приведена на рисунке.

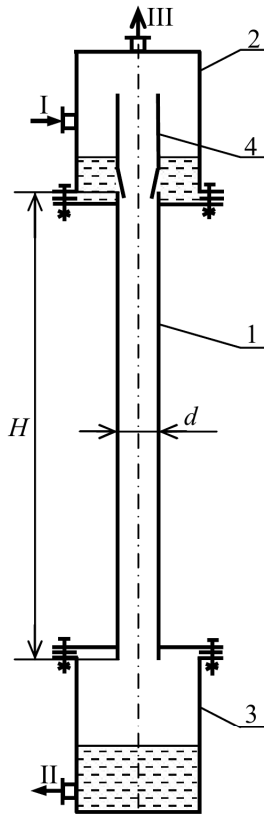


Схема экспериментальной установки: I – ввод исходного кислорода; II – вывод очищенного кислорода; III – вывод пара; 1 – массообменная трубка; 2 – верхний сборник; 3 – нижний сборник; 4 – распределительное устройство

Исходный жидкий кислород поступает в верхний сборник 2, из которого с помощью устройства 4 равномерно распределяется по периметру внутренней поверхности трубки 1. Толщина щели между трубкой 1 и распределительным устройством 4 равна 1 мм. Угол при вершине конусов нижней части устройства 4 и верхней части трубки 1 составляет 16° , благодаря чему жидкий кислород под действием гидростатического столба жидкости поступает в трубку 1 практически вертикально.

Жидкий кислород стекает по внутренней поверхности трубки 1 тонкой пленкой. При взаимодействии с поднимающимся паром жидкость обогащается кислородом, а пар – азотом. Из стекающей пленки частично испаряется кислород с примесями, образуются мелкие капли жидкости, что увеличивает поверхность массообмена и интенсифицирует процесс. Пар образуется также при кипении жидкого кислорода в нижнем сборнике 3 за счет подвода тепла от окружающего воздуха. Очищенный жидкий кислород собирается в сборнике 3 и выводится наружу. Образующийся в трубке и нижнем сборнике пар поднимается вверх и выводится наружу через патрубков, расположенный в верхней части сборника 2.

Выполнены расчеты гидродинамики, тепло- и массообмена в трубке из стали 12X18H10T внутренним диаметром $d = 40$ мм, толщиной стенки 2,5 мм и высотой $H = 1500$ мм с гладкими стенками, тепло к которой подводится от атмосферного воздуха. Сверху в трубку подается жидкий кислород с концентрацией 99,5% и температурой 90 К при атмосферном давлении.

В работе использована общепринятая методика расчета тепло- и массообмена, приведенная в [2–5]. Теплофизические свойства компонентов воздуха при криогенных температурах заимствованы из [6].

Расчеты выполнены для расхода поступающего жидкого кислорода 80 кг/ч. В результате расчета определены основные гидродинамические параметры: массовая скорость жидкого кислорода составляет $w = 0,177$ кг/(с·м); толщина пленки жидкости для ламинарного режима $\delta = 0,194$ мм, что почти в 20 раз меньше расстояния между осями отверстий ситчатой тарелки; приведенная толщина пленки $\delta_{пр} = 0,0134$ мм; средняя скорость пленки жидкости $w_{ж,ср} = 0,804$ м/с; эквивалентный диаметр пленки $d_{эжв} = 0,776$ мм.

Скорость пара в трубке (толщина пленки жидкости не учитывалась ввиду незначительности) $w_{п} = 0,592$ м/с. Необходимо отметить, что указанную скорость пар приобретает в верхней части трубки. Поскольку предельная скорость пара составляет величину 3–4 м/с, то определенная величина скорости пара показывает возможность ее повышения путем увеличения высоты трубки и, соответственно, поверхности тепло- и массообмена.

Величины критериев Рейнольдса для жидкой пленки $Re_{ж} = 2979$ и для пара $Re_{п} = 14336$ указывают на турбулентный характер движения обеих фаз.

Расчет показателей теплообмена установки с окружающим воздухом: коэффициент теплоотдачи с наружной стороны трубки $\alpha_{н} = 10,4$ Вт/(м·К), для кипящего кислорода внутри трубки $\alpha_{вн} = 8720$ Вт/(м·К), коэффициент теплопередачи $K = 10,25$ Вт/(м·К). При этом учтено термическое сопротивление стекающей пленки жидкого кислорода.

При расчете поверхности теплообмена помимо трубки учитывали также сборник очищенного кислорода, и суммарная поверхность теплообмена составила $F = 0,335 \text{ м}^2$. Количество подводимого тепла $Q = 672 \text{ Вт}$; расход испаряемого кислорода $G_{\text{исп}} = 12 \text{ кг/ч}$, что составляет 15% исходного жидкого кислорода.

При расчете массообмена получены следующие параметры: коэффициенты диффузии в жидкости $D_{\text{ж}} = 0,526 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2/\text{с}$, в паровой фазе $D_{\text{п}} = 2,2 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2/\text{с}$; критерии Шмидта $Sc_{\text{ж}} = 0,293$, $Sc_{\text{п}} = 0,0075$; коэффициент массоотдачи $\beta_{\text{ж}} = 4,87 \cdot 10^{-3} \text{ м/с} = 5,53 \text{ кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{мас.доля})$, $\beta_{\text{п}} = 0,0642 \text{ м/с} = 0,288 \text{ кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{мас.доля})$; коэффициент массопередачи по параметрам жидкой фазы $k_{\text{ж}} = 0,275 \text{ кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{мас.доля})$, по параметрам паровой фазы $k_{\text{п}} = 0,274 \text{ кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{мас.доля})$.

Расход легколетучих компонентов (в пересчете на азот), переносимых из жидкости в пар, находили по формуле

$$M = k_{\text{ж}} F_{\text{тр}} \Delta c,$$

где $F_{\text{тр}}$ – поверхность массообмена (определялась по внутренней поверхности трубки $F_{\text{тр}} = 0,188 \text{ м}^2$), Δc – движущая сила процесса массообмена, мас.доли.

Величина движущей силы Δc принята из следующих соображений. В равновесном состоянии начальное содержание кислорода в жидкости 99,5% соответствует его содержанию в паре 99,85% и коэффициент распределения составляет $m = 99,85/99,5 = 1,00352$. При испарении некоторого количества кислорода в пар переходит в m раз больше легколетучих примесей, чем их содержалось в исходном жидком кислороде, а в оставшемся неспаренном кислороде на столько же снижается их количество. Например, если 12 кг жидкости до испарения содержат $12 \cdot (100 - 99,5) / 100 = 0,06 \text{ кг}$ примесей, то после испарения она включает $12 \cdot (100 - 99,5 \cdot 1,00352) / 100 = 0,018 \text{ кг}$. На величину $(0,06 - 0,018) = 0,042 \text{ кг}$ снижается содержание примесей в жидкости. Начальный расход примесей в неиспаряющейся части жидкости $(80 - 12) \cdot (100 - 99,5) / 100 = 0,34 \text{ кг/ч}$. В конечном кислороде содержание примесей составляет $(0,34 - 0,042) = 0,298 \text{ кг/ч}$, концентрация примесей – $[100 - 100 \cdot (0,34 - 0,042) / (80 - 12)] = 99,562\%$. Следовательно, движущая сила, выраженная параметрами жидкости, составляет $(99,562 - 99,5) / 100 = 0,00062 \text{ мас.долей}$.

Отмеченная величина движущей силы характерна только для начала процесса очистки жидкости. По мере повышения концентрации кислорода она снижается и при концентрации 99,95% составляет только десятую часть величины, рассчитанной выше. Вследствие этого движущая сила в вышеприведенной формуле взята в промежутке между максимальной и минимальной величинами (три четверти максимального значения).

Расчетная концентрация кислорода после массообмена составила 99,63%.

Следует отметить, что расчеты массообмена выполнены для бинарной смеси кислород–азот. Кислород является основным (высококипящим) компонентом, азот – примесью (низкокипящим). Фактический состав примесей определяется не только азотом, но и другими газами и их жидкостями с другими теплофизическими свойствами, чем у азота. Учесть влияние этих примесей на процесс массообмена весьма сложно. Кроме того, в расчетах использованы формулы, относящиеся к движущимся без фазового превращения жидкости и пара. Фактически массообмен в экспериментальной установке, осуществляемый между кипящей жидкостью и паром, предполагается более интенсивным по сравнению с тем, что использовано в расчетах, так как кипение жидкого кислорода обеспечивает интенсивное обновление поверхности массообмена и частично повышает поверхность контакта между фазами за счет образования волнообразной поверхности и брызг.

Расчеты выполнены по формулам, полученным и справедливым для обычных температур. Криогенные продукты накладывают специфические особенности на процессы при их использовании, в том числе и на массообмен. Поэтому проведенные расчеты следует считать

ориентировочными, а их результаты надлежит уточнить в процессе проведения экспериментальных исследований.

Литература

1. Пленочная тепло- и массообменная аппаратура (процессы и аппараты химической и нефтехимической технологии) / Под ред. В. М. Олевского. М.: Химия, 1988. – 240 с.
2. Кафаров В. В. Основы массопередачи. М.: Высшая школа, 1979. – 439 с.
3. Касаткин А. Г. Основные процессы и аппараты химической технологии. М.: Альянс, 2004. – 753 с.
4. Павлов К. Ф., Романков П. Г., Носков А. А. Примеры и задачи по курсу процессов и аппаратов химической технологии. Л.: Химия, 1987. – 576 с.
5. Новый справочник химика и технолога. Процессы и аппараты химических технологий. Ч. 1. С.-Пб: АНО НПО «Профессионал», 2004. – 848 с.
6. Разделение воздуха методом глубокого охлаждения. Технология и оборудование. В 2 т. Т. 1. Термодинамические основы разделения воздуха, схемы и аппараты воздухоразделительных установок / Под ред. В. И. Епифанова, Е. С. Аксельрод. М.: Машиностроение, 1973. – 468 с.

УДК 544.3:544.45:536.7:661.487

ПОЛУЧЕНИЕ ФТОРИДА ВОДОРОДА ИЗ ГЕКСАФТОРИДА УРАНА В РЕЖИМЕ ГОРЕНИЯ

Д. С. Пашкевич¹, Ю. И. Алексеев², Д. А. Мухортов³, П. С. Камбур³,
В. Б. Петров³, Д. А. Баженов⁴, А. Р. Зимин², В. В. Капустин³

¹Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого,
г. Санкт-Петербург, Россия

²ООО «Новые химические продукты», г. Санкт-Петербург, Россия

³Российский научный центр «Прикладная химия», г. Санкт-Петербург, Россия

⁴Акционерное общество «Сибирский химический комбинат», г. Северск, Россия

Гексафторид урана UF₆ используют при изотопном обогащении урана в ядерном топливном цикле. В этом процессе в качестве побочного продукта образуется гексафторид урана, обеднённого по изотопу ²³⁵U (ОГФУ). В настоящее время в мире накоплено более 2 млн. т ОГФУ, поэтому разработка методов его конверсии с получением коммерчески значимых соединений является актуальной задачей.

Авторами предложен способ переработки ОГФУ в пламени водородсодержащего топлива и кислорода с получением оксидов урана и фторида водорода, например:



Фторид водорода используют при производстве фторидов природного урана, и промышленная реализация предложенного метода может позволить замкнуть ядерный топливный цикл по фтору.