

# "Ректификация воды как метод разделения изотопов водорода и кислорода"

*Андреев Б.М., Селиваненко И.Л.*

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева  
125047, Москва, Миусская пл., 9

e-mail: [selivanenko@mail.ru](mailto:selivanenko@mail.ru), тел/факс (095) 490-84-84

При разделении изотопов легких элементов наибольшие значения коэффициента разделения  $\alpha$  характерны для реакций химического изотопного обмена (ХИО), которые используются в крупномасштабных промышленных процессах получения тяжелой воды, очистки водных потоков от трития и извлечения последнего из тяжеловодного замедлителя. Однако при получении тяжелых изотопов кислорода из-за отсутствия рабочих систем с большим значением  $\alpha$  и высокой скоростью изотопного обмена основным процессом является ректификация.

Наибольший изотопный эффект наблюдается при низкотемпературной ректификации оксида азота: при атмосферном давлении для изотопов O-16 и O-18 коэффициент разделения  $\alpha=1,037$ . Такое аномально высокое значение изотопного эффекта связано с димеризацией NO в жидкой фазе. Ассоциат из более тяжелых молекул прочнее, чем из легких. Этот эффект накладывается на изотопный эффект в давлении пара мономерных форм. Ректификация NO для разделения изотопов кислорода наиболее широко развита США. Однако, из-за экологической опасности масштабная эксплуатация таких установок была прекращена. В СССР в НИИ стабильных изотопов (г. Тбилиси) ректификация оксида азота осуществлялась для получения тяжелого изотопа кислорода O-18 в каскаде производительностью 3,5 кг/год. Из-за целого ряда недостатков этот процесс не получил дальнейшего распространения и расширение мирового производства тяжелых изотопов кислорода осуществляется методом ректификации воды.

В последнее время, в связи с перспективой медико-биологического применения встала задача очистки воды от дейтерия и тяжелых изотопов кислорода, которая наиболее эффективно может быть решена также методом ректификации воды.

Несмотря на развитие в последние годы весьма эффективного способа разделения изотопов водорода в системе вода-водород, метод ректификации воды, из-за своей простоты, может быть с успехом использован и для доконцентрирования до продукта тяжеловодных отходов, а также очистки их от трития.

При решении всех этих задач общими являются не только вопросы обращения потоков (путем испарения и конденсации воды), но и закономерности гидродинамики и массопереноса в разделительной колонне, засыпанной высокоэффективной насадкой.

Для увеличения коэффициента разделения ректификацию воды проводят, как правило, при пониженном давлении, оптимальное значение которого зависит от влияния температуры на  $\alpha$ , от влияния давления на пропускную способность насадки, ее гидравлическое сопротивление и величину ВЭТС. Кроме того, при концентрировании тяжелых изотопов кислорода из-за большого периода накопления в каскаде, состоящем из целого ряда ступеней, необходимо учитывать влияние давления и нагрузки в колонне на общую задержку жидкости на насадке.

Таким образом, для выбора оптимальных условий при решении конкретных задач разделения изотопов кислорода и водорода методом ректификации воды (рабочее давление, тип насадки, размеры и количество разделительного оборудования), необходимо знание указанных выше зависимостей в широком диапазоне рабочего давления и нагрузки для различных типов и размеров насадок. Весьма важное значение для создания эффективного процесса разделения играют также такие факторы, как предварительная подготовка поверхности насадки и организация межступенчатых потоков в каскаде.

В настоящем докладе мы попытались обобщить литературные данные по ректификации воды, а также привести наши собственные экспериментальные данные по закономерностям гидродинамики и массообмена при использовании спирально-призматической насадки разного размера собственного производства (на кафедре технологии изотопов и особо чистых веществ РХТУ им. Д.И. Менделеева организовано производство насадки Левина размером от 1x1 до 4x4

мм, производительностью до 80 л/день по насадке 4x4).

В табл. 1 приведены значения коэффициента разделения изотопов водорода и кислорода в зависимости от температуры по данным различных авторов.

Таблица 1

Система	T, К	$\alpha$	Уравнение	Литература
H <sub>2</sub> O-D <sub>2</sub> O	293 - 443		$\ln\alpha = 26398,8/T^2 - 89,6065/T + 0,075802$	[1]
H <sub>2</sub> <sup>16</sup> O- H <sub>2</sub> <sup>18</sup> O	323	1,0078		[2]
	333	1,0068		
	343	1,0063		
353	1,0058			
363	1,0053			
	293 - 443		$\ln \alpha = 5,869/T - 0,0108$	[3]
	273 - 403		$\ln \alpha = 1991,1 / T^2 - 4,1887/T + 0,001197$ $\ln \alpha = 1037 / T^2 - 0,4156 / T - 0,00207$	[4]

Значения коэффициентов разделения изотопов кислорода для ректификации воды, полученные разными авторами [2, 3], удовлетворительно согласуются - между собой, а также с расчетными данными [4] при температуре 343 К.

При замещении в воде протия дейтерием коэффициент разделения по кислороду уменьшается [3]:

$$\frac{(\alpha_D - 1)}{(\alpha_H - 1)} = 0,825 \pm 0,022 \quad (1),$$

где  $\alpha_D$  - коэффициент разделения системы D<sub>2</sub><sup>16</sup>O - D<sub>2</sub><sup>18</sup>O;

$\alpha_H$  - коэффициент разделения системы H<sub>2</sub><sup>16</sup>O - H<sub>2</sub><sup>18</sup>O

Для воды со средним изотопом кислорода <sup>17</sup>O коэффициент разделения естественно меньше, чем для H<sub>2</sub><sup>18</sup>O. По данным [3] можно принять:

$$\frac{(\alpha_{17} - 1)}{(\alpha_{18} - 1)} = 0,564 \pm 0,014 ,$$

где  $\alpha_{17}$  - коэффициент разделения для H<sub>2</sub><sup>16</sup>O - H<sub>2</sub><sup>17</sup>O;

$\alpha_{18}$  - коэффициент разделения для H<sub>2</sub><sup>16</sup>O - H<sub>2</sub><sup>18</sup>O.

Для колонн небольшого диаметра, которые требуются при решении задач разделения, о которых упоминалось выше, целесообразно использование мелких высокоэффективных насыпных насадок из сетки или из проволоки.

В табл. 2 приведены литературные данные [1] по ВЭТС для различных насадок в зависимости от давления.

Таблица 2.

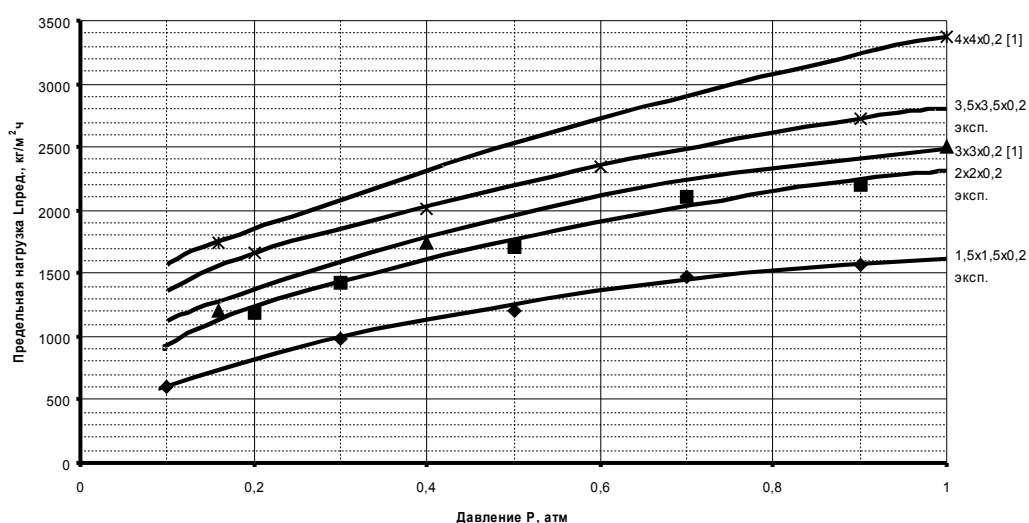
Тип насадки, материал	Размер элемента, мм	Давление, атм	Удельная нагрузка, кг/м <sup>2</sup> ч	ВЭТС, см
спирально-призматическая, проволока из нержавеющей стали	2x2x0,2	0,16	850	2,4
		1	1760	2,2
	3x3x0,2	0,16	950	3,0
		0,4	1400	2,8
		1	2000	2,7
	4x4x0,2	0,16	1400	5,4
1		2700	4,1	
кольца с	3,4x3,1	0,4	2150	2,7

перегородкой из сетки, латунная сетка	4,3x3,3	1	3000	1,8
		0,4	2400	3,9
	5,1x5,1	1	3560	2,6
		0,4	3100	4,4
		1	4100	3,0

Кольца с перегородкой из сетки, как видно из данных табл. 2, обладают более высокой пропускной способностью и меньшей величиной ВЭС. Однако производство их намного сложнее, чем спирально-призматической насадки, и, по нашим сведениям, производства такой насадки в России нет.

Для спирально-призматической насадки различных размеров зависимость предельной пропускной способности от давления приведена на рис. 1. Очевидно, с увеличением размера насадки и давления пропускная способность растет. Рабочий поток в колонне обычно принимают 0,7-0,8 от предельного.

Рис. 1. Зависимость предельной пропускной способности спирально-призматической насадки от давления



На рис. 2-4 представлены наши экспериментальные данные по зависимости гидравлического сопротивления слоя насадки от нагрузки при различных давлениях.

Рис.2. График зависимости гидравлического сопротивления от нагрузки при различном давлении на СПН 1,5x1,5 мм

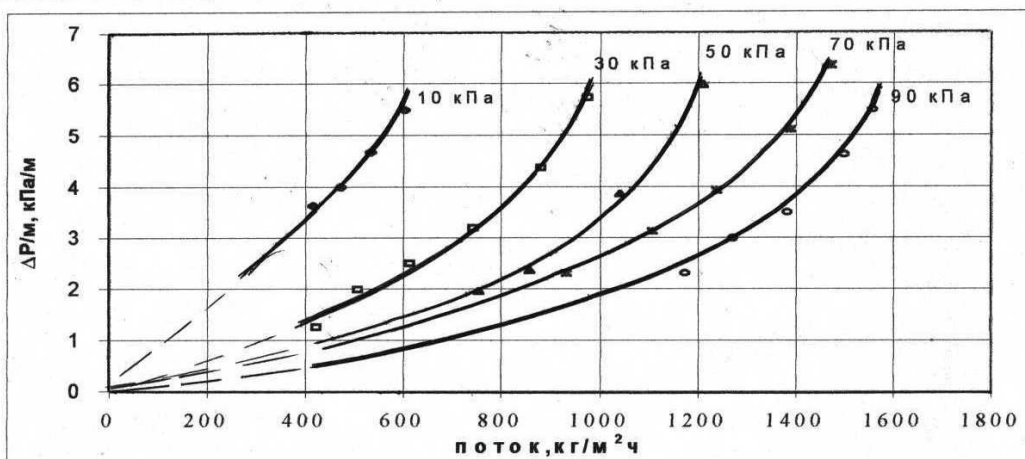


Рис.3. График зависимости гидравлического сопротивления от нагрузки при различном давлении на СПН 2x2 мм

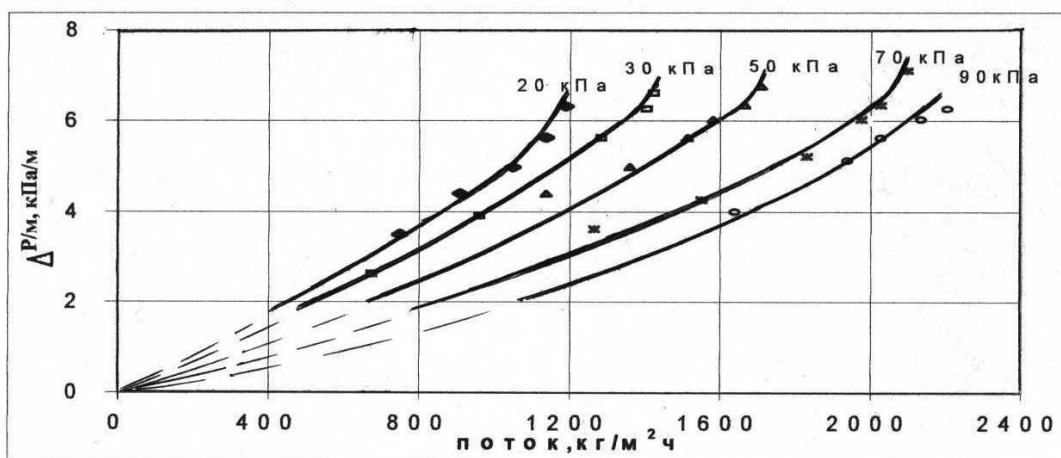
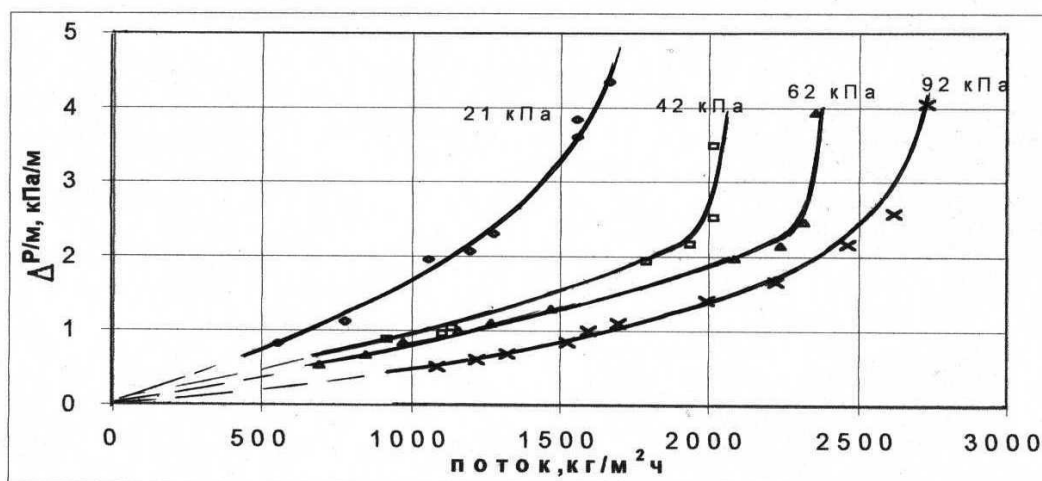


Рис.4. График зависимости гидравлического сопротивления от нагрузки при различном давлении на СПН 3,5x3,5 мм

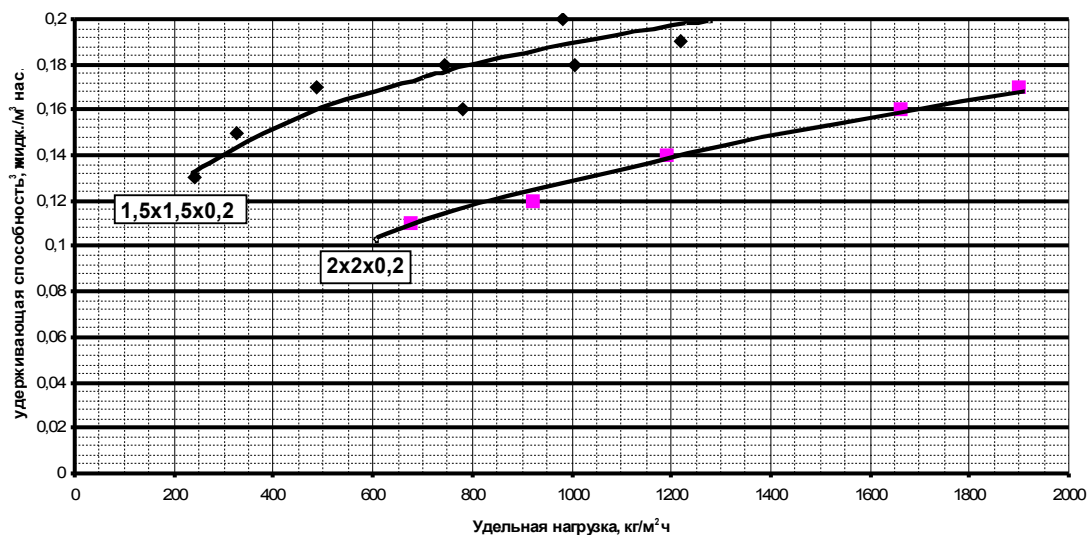


С использованием этих данных можно рассчитать гидравлическое сопротивление колонны, а следовательно учесть уменьшение коэффициента разделения по высоте колонны, связанное с увеличением давления, а следовательно и температуры.

Полная удерживающая способность насадки (сумма статической и динамической задержек) была определена нами только для самых мелких насадок 1,5x1,5x0,2 и 2x2x0,2, которые используются на стадии конечного концентрирования, когда величина задержки может стать

определяющей при выборе рабочих условий процесса, см. рис. 5. Динамическую задержку определяли сливая жидкость с нижней части колонны в мерную емкость в течение 1 часа после выключения колонны, затем насадку из колонны выгружали и взвешивали. Повторное взвешивание после просушки насадки позволяло определить статическую задержку жидкости.

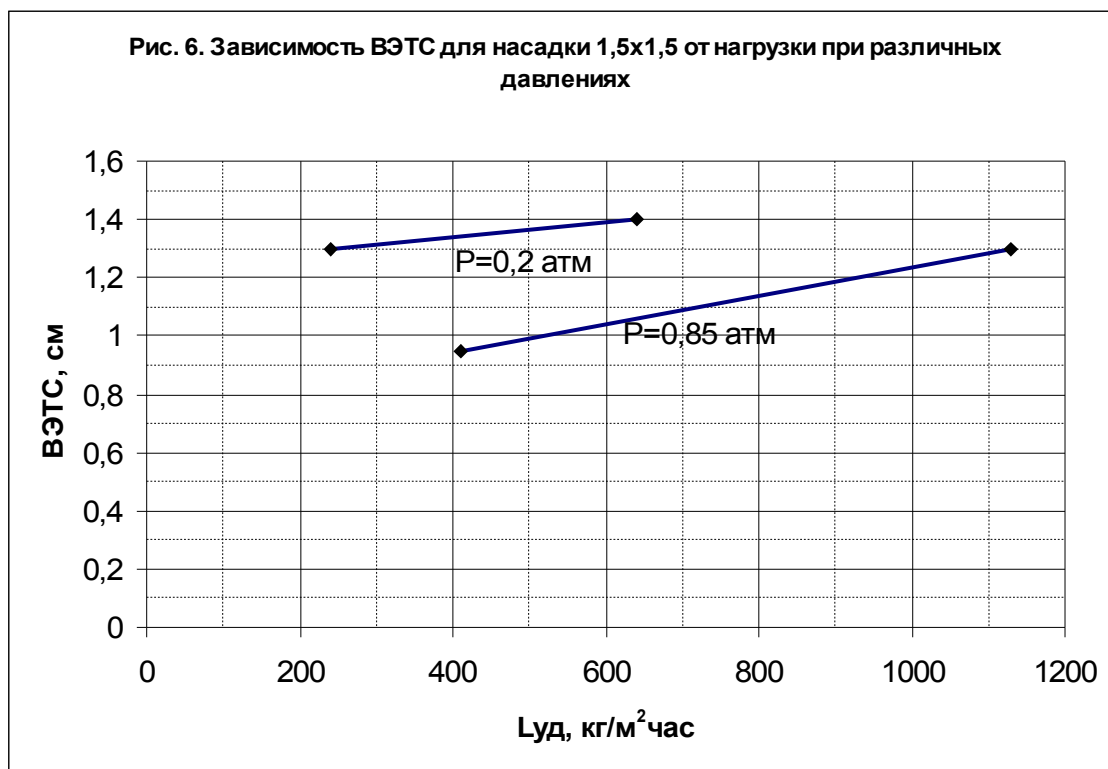
Рис. 5. Зависимость удерживающей способности спирально-призматической насадки от нагрузки при давлении 0,2 - 0,9 атм



Массообмен в колонне исследовали на смеси  $H_2O - D_2O$ . Для насадки 1,5x1,5x0,2 зависимость ВЭТС от нагрузки при различном рабочем давлении представлена на рис. 6. Видно, что с уменьшением нагрузки и с повышением давления эффективность разделения увеличивается. Аналогичные данные получены нами и для насадок 2x2x0,2 и 3,5x3,5x0,2. Для насадки 2x2x0,2 ВЭТС лежит в диапазоне 1,1 - 2,4 см, а для насадки 3,5x3,5x0,2 от 3 до 4 см.

Как уже упоминалось выше, эффективность разделения в значительной степени зависит от обработки поверхности насадки. Для количественной оценки этого влияния нами были проведены эксперименты по разделению смеси  $H_2O - D_2O$  на насадке 2x2x0,2, обработанной разными способами. В первом случае, когда насадка была просто хорошо отмыта от масла, мы получили ВЭТС около 6 см. Затем эта же насадка была протравлена в концентрированной царской водке, после чего в точно таких же условия проведения эксперимента ВЭТС составила 2 см.

Стандартная методика травления в концентрированной царской водке весьма трудоемка, приводит к образованию большого количества концентрированных кислотных сливов и поэтому неприменима для обработки большого количества насадки, исчисляемого несколькими кубометрами, требуемого, например, для каскада получения О-18. Поэтому нами была предложена и опробована технология обработки насадки травлением в разбавленном растворе кислоты, позволяющая существенно сократить количество отходов и ускорить процесс. Интерес представляет также безреагентный способ обработки, заключающийся в создании оксидной пленки на поверхности насадки путем ее термообработки при высокой температуре. Эксперименты, проведенные нами с использованием насадок, обработанных всеми тремя способами показали абсолютно совпадающие результаты как по пропускной способности, так и по эффективности разделения, что позволяет рекомендовать для практических целей любой из этих способов.



Если для очистки воды от дейтерия и тяжелых изотопов кислорода, как правило, требуется сравнительно небольшое число теоретических ступеней разделения, и процесс может быть осуществлен в одной колонне, то для концентрирования тяжелых изотопов кислорода от природного уровня, а также при переработке тяжелоокислородных отходов ввиду высокой требуемой степени разделения и малого  $\alpha$  необходим каскад колонн.

При использовании каскадной схемы вопрос организации передачи целевого изотопа со ступени на ступень является определяющим. Как правило, на различных ступенях каскада используется разное количество колонн. В этом случае, из-за сложности распределения возвратных потоков процесс может быть организован только по принципу прерывистого каскада с обменными емкостями в верхней и нижней частях колонн. При этом существенно возрастает количество жидкости, находящейся в установке и, следовательно, продолжительность пускового периода. Кроме того, если колонны одной ступени работают с различной эффективностью, это может весьма негативно отразиться на работе всей ступени. По нашему мнению, более эффективен непрерывный каскад, свободный от указанных выше недостатков. В РХТУ им. Д.И. Менделеева разработана схема, позволяющая на всех ступенях организовать непрерывную передачу целевого изотопа, а также оригинальная схема получения  $\text{H}_2^{17}\text{O}$ .

Литература.

1. Андреев Б.М., Зельвенский Я.Д., Кательников С.Г. Тяжелые изотопы водорода в ядерной технике. М.: Издат. - 2000 г. - 341 с.
2. Jickli D., Stashevski D.F., Chem. Sci. Farad. Soc. 1977, v. 72, p. 1505.
3. Shapiro S., Steckel F. Trans. Farad. Soc., 1967, v. 63, № 4, p. 883.
4. Van Hook A. J. Phys. Chem., v. 72, p. 234.