
УДК 533.735, 54-139

РАЗДЕЛЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНЫХ СМЕСЕЙ В СВЕРХКРИТИЧЕСКОМ СОСТОЯНИИ В ТЕРМОДИФУЗИОННОЙ КОЛОННЕ

¹Г. В. Мишаков*, ¹В. К. Попов, ^{1,2}В. Н. Баграташвили

¹*Институт проблем лазерно-информационных технологий Российской академии наук,
Троицк (Москва), Россия*

²*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
химический факультет, Москва, Россия*

*mishakov@laser.ru

Поступила в редакцию 16.09.2014 г.

Исследован процесс разделения модельной смеси диоксида углерода и гексафторэтана в термодиффузационной колонне в широком диапазоне давлений и температур. Экспериментально показано, что степень разделения значительно возрастает при переводе разделяемой смеси из газообразного состояния в сверхкритическое. Ключевые слова: молекулярное разделение, сверхкритические флюиды, термодиффузационная колонна.

ВВЕДЕНИЕ

Выбор метода разделения изотопов зависит от величины лежащего в его основе изотопного эффекта, определяющего значение коэффициента разделения, а также от экономических показателей — энергозатрат, производительности, стоимости и надежности аппаратуры. Для промышленного разделения экономически более выгодными оказались методы ректификации и изотопного обмена, которые нашли широкое применение в производстве изотопов легких элементов: водорода, лития, бора, углерода, кислорода и азота. Для разделения тяжелых изотопов (^{235}U и др.) эффективным оказался метод центрифugирования [1].

По-прежнему остается ниша и для разделения с использованием термодиффузационной колонны [2]. Основные достоинства термодиффузационной колонны — простота конструкции, дешевизна и универсальность оборудования (в простейшем случае — стеклянная трубка с натянутой по оси нагреваемой проволокой). Привлекательность этого метода состоит еще и в том, что термодиффузия наиболее выгодна в производстве очень малых количеств изотопов (порядка 10 граммов в год), например, в лабораторных условиях [1]. В [3] приводится пример недавно построенной на ОАО «Раменский приборостроительный завод» термодиффузационной колонны для производства смеси изотопов неона (50 ± 2 ат. % ^{20}Ne + 50 ± 2 ат. % ^{22}Ne) объемом 100 л в год. Вместе с тем, разделение с помощью каскадов термодиффузационных колонн использовалось в США и в промышленном масштабе для предварительного обогащения ^{235}U (в виде жидкого UF_6) перед окончательным его разделением на электромагнитной установке. Термодиффузационный завод состоял из 2142 колонн высотой 15 м. Компания «Стандарт Ойл» применяла этот метод для разделения масел, получая таким образом масла с очень высокой вязкостью [4].

Вскоре после изобретения (Клузиусом и Диккелем в 1938 г.) метод термодиффузионной колонны получил бурное развитие, была создана теория (см., например, [5]), разработаны конструкции колонн для разделения как в газовой, так и жидкой фазе [6, 7], на которых осуществлено концентрирование десятков изотопов [7].

Другая важная область применения термодиффузионной колонны — измерение коэффициента термодиффузии, который сильно зависит от характера взаимодействия молекул. Экспериментально найденные его значения дают информацию для проверки различных моделей потенциалов этого взаимодействия [8]. Особый интерес для решения задач, связанных с окружающей средой (например, моделирование нефтяных полей в глубинных пластах земли), представляют измерения коэффициента термодиффузии веществ при высоких давлениях, в том числе в критической и закритической областях [9].

Коэффициент разделения смеси веществ q связан с постоянной термодиффузии α соотношением

$$q = 1 + \alpha \Delta T / T,$$

где $T = (T_1 + T_2)/2$, а T_1, T_2 — температуры стенок колонны.

При переходе от газовой фазы к жидкой коэффициент разделения возрастает почти на порядок [6]. Можно ли еще повысить коэффициент разделения? В [10] нами была высказана идея использовать для этого обнаруженное Дрикамером и другими многократное увеличение абсолютного значения термодиффузионной постоянной вблизи критической точки [11]. Термодинамический коэффициент полезного действия разделения изотопных смесей в колонне (соответственно, минимально необходимое количество тепла) квадратично зависит от термодиффузионной постоянной [12]. Таким образом, при возможности работы колонны вблизи критической точки энергетическая эффективность метода могла бы возрасти больше чем на порядок. Настоящая работа посвящена экспериментальной проверке этого предположения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Принципиальная схема термодиффузионной колонны, разработанной и изготовленной для описываемых экспериментов, показана на рис. 1. Для пояснения принципа ее работы представим две плоские изотермические стенки, имеющие разную температуру и расположенные на малом фиксированном расстоянии друг от друга. Заполним пространство между стенками бинарной (для простоты) смесью газов. Пусть температура является функцией только расстояния между стенками. В результате в любом горизонтальном сечении из-за градиента температуры возникает градиент концентрации. Одновременно из-за различия в плотности разделяемой смеси вблизи холодной и горячей поверхностей в колонне возникает конвективное движение — менее нагретый газ опускается вниз, а более нагретый поднимается вверх. Результатом противоточного движения газа является многократное умножение элементарного эффекта разделения.

Термодиффузионная колонна из нержавеющей стали имела длину 242 мм, зазор между коаксиальными цилиндрическими стенками — 0,8 мм. Внутренняя поверхность колонны полировалась до зеркального блеска. Нижний конец колонны сообщался с оптической ячейкой, которая составляла с ней одно целое. «Горячая» стенка нагревалась трубчатой инфракрасной лампой, расположенной по оси

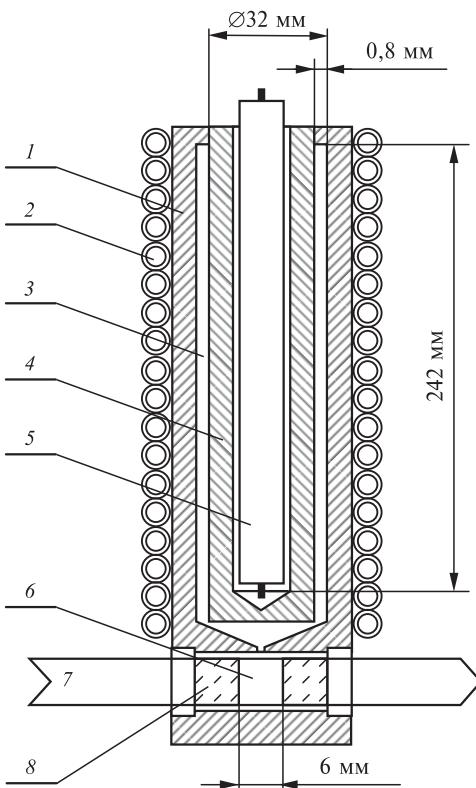


Рис. 1. Принципиальная схема термодиффузационной колонны:

1 — холодная стенка термодиффузионной колонны; 2 — змеевик охлаждения; 3 — разделяемая смесь в зазоре колонны; 4 — горячая стенка; 5 — трубчатая лампа-нагреватель; 6 — оптическая ячейка; 7 — ИК Фурье-спектрометр; 8 — окно оптической ячейки

колонны, наружная охлаждалась теплоносителем, температура которого поддерживалась на заданном уровне внешним холодильником. Температуры стенок непрерывно измерялись термопарными датчиками. Точность поддержания температуры стенок после выхода колонны на стационар была не ниже ± 1 °C.

Колонна располагалась в кюветном отсеке инфракрасного Фурье-спектрометра (FTIR) IMPACT 410 фирмы «Nicolet Instrument Corporation». Относительная погрешность спектрофотометра не более $\pm 1,5\%$. Спектральное разрешение спектрофотометра устанавливалось равным 4 см^{-1} , количество сканов — 400. Для измерений использовались не перекрывающиеся друг с другом полосы, интенсивности которых примерно попадали в интервал 0,2—0,7. Поглощение измерялось по высоте максимума выбранной полосы поглощения относительно «базовой» линии — прямой, соединяющей края полосы, где поглощение достигает минимума [13]. Если по мере увеличения давления в колонне поглощение в максимуме полосы достигало насыщения, бралась другая подходящая полоса. Величина поглощения компонентов измерялась на следующих парах волновых чисел:

- 1326,79 см^{-1} (C_2F_6) — 3598,52 см^{-1} (CO_2);
- 2051,89 см^{-1} (C_2F_6) — 4986,05 см^{-1} (CO_2);
- 1957,39 см^{-1} (C_2F_6) — 4987,0 см^{-1} (CO_2);
- 1955,47 см^{-1} (C_2F_6) — 4975,44 см^{-1} (CO_2).

По спектрам вычислялось отношение величины поглощения C_2F_6 к величине поглощения CO_2 , нормированное на их отношение до включения колонны:

$$\frac{\{Abs(C_2F_6)/Abs(CO_2)\}(1)}{\{Abs(C_2F_6)/Abs(CO_2)\}(0)},$$

где (0) означает отношение поглощений до «включения» колонны (при одинаковых температурах стенок); (1) — это же отношение после «включения» колонны (при разных температурах).

Фоновое поглощение прописывалось для колонны, заполненной азотом до атмосферного давления, после ее многократной промывки этим газом. Температура оптической ячейки (нижней части колонны) во избежание перехода смеси в сжиженное состояние при повышении давления поддерживалась равной 30–35 °C. Калибровка показала линейную зависимость поглощения от концентрации компонента в рассматриваемом диапазоне давлений.

Модельная смесь выбиралась из следующих соображений: 1) доступность компонентов; 2) их критические давление и температура должны быть не слишком большими; 3) компоненты должны иметь неперекрывающиеся полосы поглощения в области 2,5–10 мкм (диапазон длин волн Фурье-спектрометра); 4) молекулы должны быть неполярными, т.к. в этом случае теория позволяет рассчитать коэффициенты переноса и другие характеристики колонны для разделения в газовой или жидкой фазе [7].

При выборе исходной концентрации C_2F_6 главным было надежное измерение изменений оптического поглощения этого компонента в процессе работы колонны, разделительные возможности которой до начала измерений были неизвестны. Принималось во внимание также следующее соображение. Колонна состоит из двух сообщающихся объемов — измерительного V_1 (оптической ячейки, где не происходит разделения) с температурой T_0 и рабочего V_2 (собственно колонны) с температурой

$$T_{cp} = 1/2(T_1 + T_2),$$

здесь T_1 и T_2 — температуры горячей и холодной стенок соответственно.

При малой концентрации C_2F_6 теоретически возможна ситуация, когда в результате разделения все молекулы C_2F_6 из объема V_2 перейдут в объем V_1 , и дальше колонна будет работать вхолостую. При этом максимальное увеличение концентрации C_2F_6 в объеме V_1 будет определяться выражением

$$C'_1/C_1 = (V_1 + V_2)/V_1 = 23/4 \approx 6,$$

где C_1 — исходная концентрация C_2F_6 ; C'_1 — концентрация C_2F_6 в измерительной ячейке после разделения смеси колонной.

Тогда соотношение концентраций C_2F_6 и CO_2 в ячейке станет равным $6C_1/(1 - 6C_1)$. Видно, что если взять $C_1 \geq 1/6$, то максимальное изменение соотношений концентраций будет лимитироваться только свойствами колонны вплоть до полного вытеснения углекислого газа из ячейки. С учетом этого концентрация C_2F_6 в модельной смеси с углекислым газом была взята равной 20 %.

Критические температура и давление смеси (20 % C_2F_6 + 80 % CO_2) рассчитывались с помощью методов, изложенных в [14]. Критическая температура, дав-

ление, объем и другие характеристики компонентов смеси, необходимые для расчетов, брались из базы данных там же ([14], приложение А). Критическая температура модельной смеси получилась равной 299,94 К (метод Ли; для бинарных углеводородных смесей средняя погрешность метода менее 4 К). Критическое давление — 66,24 атм (метод Креглевского — Кэя; для бинарных углеводородных смесей средняя погрешность составляет ~ 1 атм). Для смесей других соединений (не углеводородов) надежной оценки погрешностей дать нельзя.

Для обеспечения устойчивой ламинарной конвекции в термодиффузационной колонне условия должны быть такими, чтобы число Грасгофа Gr не превышало $3,5 \cdot 10^3$ [7]. До давления ~ 20 атм (пока остается практически неизменной вязкость углекислого газа) оценка числа Грасгофа в условиях нашей колонны, даже при максимально допустимой разнице температур 300 °C, дает величину 10^3 . Оценить величину Gr при более высоких давлениях затруднительно из-за отсутствия надежных данных по вязкости [14].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Типичное изменение отношения поглощений (концентраций) компонентов в результате их разделения в колонне в зависимости от времени приведено на рис. 2. Как показал эксперимент, максимальная разница температур стенок, которую обеспечивает установка при давлении 80 атм, равна 115 °C (поднять давление выше 80 атм не позволило нарушение герметичности оптической ячейки). Поэтому зависимость степени разделения смеси от давления снималась для разницы температур 110–115 °C (рис. 3).

Как видно, переход смеси в сверхкритическое состояние не нарушает разделительную способность колонны. Хотя разделение растет и при низких, и при высо-

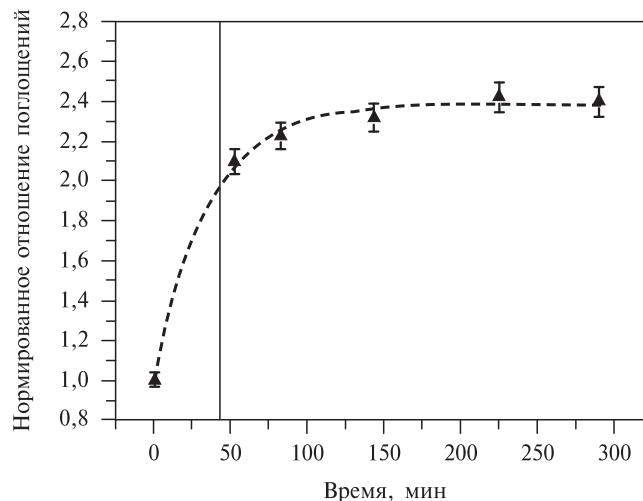


Рис. 2. Зависимость нормированного на исходное отношения поглощения компонентов от времени работы колонны при давлении 41 атм, температуре стенок 18 и 270 °C; исходный состав смеси 20 % C₂F₆ + 80 % CO₂; пунктирная кривая — аппроксимация уравнением $y = B - Ae^{-\alpha x}$; вертикальной линией отмечено время установления температуры стенок колонны

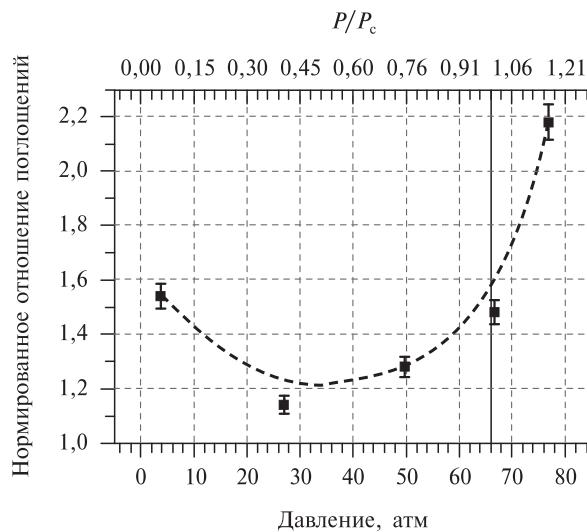


Рис. 3. Зависимость нормированного на исходное отношения поглощения компонентов от давления в колонне для разницы температур стенок в интервале $T_1 - T_2 = (110 \div 115^\circ\text{C})$, при $T_2 = (35 \div 40^\circ\text{C})$; исходный состав смеси 20 % $\text{C}_2\text{F}_6 + 80\% \text{ CO}_2$; верхняя шкала — приведенное давление; вертикальной сплошной линией отмечено критическое давление; пунктирная кривая — сплайн-интерполяция

ких давлениях, высокие давления представляют больший интерес, так как масса разделяемой за примерно одинаковое время смеси пропорциональна давлению. Отметим также, что разделение повышается несмотря на то, что по опубликованным данным термодиффузационная постоянная при повышении давления уменьшается [9].

Из теории следует, что для колонны без отбора коэффициент разделения q_e^* (отношение отношений концентраций на противоположных концах колонны) в равновесном состоянии:

$$\frac{c_e/(1-c_e)}{c_i/(1-c_i)} \equiv q_e^* = e^{y_e},$$

где $y_e \equiv LH/K$ — значение безразмерной координаты y для полной длины колонны L ; H — коэффициент переноса для термодиффузационного потока; K — сумма коэффициентов переноса для потоков, вызывающих перемешивание из-за конвекции и продольной диффузии; c_i — концентрация в точке $y = 0$; c_e — концентрация в точке $y = L$.

Если в определение y_e подставить значения коэффициентов переноса, то для жидкостей получим

$$y_e = 504 \frac{\alpha \eta D}{g \beta \rho} \frac{L}{\delta^4 T_{cp}},$$

где α — термодиффузационная постоянная; η — вязкость; D — коэффициент взаимной диффузии компонентов; β — коэффициент объемного расширения; ρ — плотность; g — ускорение свободного падения; δ — зазор между горячей и холодной стенками [6].

Следовательно, значение y_e зависит от двух групп величин, одна из которых включает только физические характеристики, а другая — геометрические и режимные параметры колонны. Это означает, что для колонны с другой геометрией полученные изменения состава смеси для тех же давлений и температур могли быть другими. Поэтому эксперимент должен давать возможность вычислить термодиффузионную постоянную — величину, которая не зависит от конструкции колонны. Однако для этого нужно знать отношения концентраций на обоих концах колонны. В нашем случае метод измерения концентрации компонентов не позволил это сделать. В будущем такая возможность будет введена.

В дальнейших экспериментах предполагается получить серию зависимостей, аналогичных представленной на рис. 3, уменьшая от серии к серии разность температур между стенками ΔT . Уменьшение ΔT полезно и для повышения точности расчетов, так как для любых жидких смесей коэффициенты переноса и плотность можно считать не зависящими не только от концентрации, но и от температуры, если значения этих величин определены для исходной концентрации и среднеарифметической температуры в зазоре, а $\Delta T < 60^\circ\text{C}$ [7]. Учитывая наличие на конце колонны резервуара конечного объема, понижение исходной концентрации C_2F_6 также будет способствовать повышению точности расчетов.

Таким образом, в работе на примере разделения модельной смеси диоксида углерода и гексафторэтана с помощью термодиффузионной колоны экспериментально показано, что степень разделения в сверхкритическом состоянии может быть значительно выше, чем в газообразном.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант 14-33-00017).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шемля М., Первье Ж. Разделение изотопов / Пер. с франц. М.: Атомиздат, 1980.
2. Аунг Пьи Пью, Селиваненко И.Л. Перспективные материалы. 2010. Спец. выпуск № 8. С. 225.
3. Аунг Пьи Пью. Автореф. ... дис. канд. техн. наук. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2010.
4. Prabhudesai R.K., Powers J.E. Thermal diffusion as a purification tool. Annals New York Academy of Sciences. P. 83.
5. Розен А.М. Теория разделения изотопов в колоннах. М.: Атомиздат, 1960.
6. Рабинович Г.Д., Гуревич Р.Я., Боброва Г.И. Термодиффузионное разделение жидких смесей. Минск, 1971.
7. Рабинович Г.Д. Разделение изотопов и других смесей термодиффузией. М.: Атомиздат, 1981.
8. Leyarovski E.I., Zahariev A.L., Georgiev J.K. J. Phys. E: Sci. Instrum. 1987. Vol. 20. P. 1192. Printed in the UK.
9. Urteaga P., Bou-Ali M.M., Alonso de Mezquita D., Santamaría J., Santamaría C., Madariaga J.A., Bataller H. Review of Scientific Instruments. 2012. Vol. 83. P. 074903.
10. Баеграташвили В.Н., Мишаков Г.В., Попов В.К. Перспективные материалы. 2013. Спец. выпуск № 14. С. 61.
11. Caskey F.E., Drickamer H.G. J. Chem. Phys. 1953. Vol. 21. P. 153.
12. Александер К. УФН. 1962. Т. 76. Вып. 4. С. 711.
13. Смит А. Прикладная ИК-спектроскопия. М.: Мир, 1982.
14. Рид Р., Праусниц Дж., Шервуд Т. Свойства газов и жидкостей / Пер. с англ. Л.: Химия, 1982.

SEPARATION OF MOLECULAR MIXTURE IN THERMODIFFUSION COLUMN UNDER SUPERCRITICAL CONDITIONS

¹G. V. Mishakov, ¹V. K. Popov, ^{1,2}V. N. Bagratashvili

*¹Institute on Laser and Information Technologies of the Russian Academy of Sciences, Troitsk
(Moscow), Russia*

²Lomonosov Moscow State University, Chemical Department, Moscow, Russia

The process of separation of carbon dioxide and hexafluorethane mixture in thermodiffusion column under supercritical conditions is studied. It is shown experimentally that the separation efficiency of thermodiffusion column increases when passing from gas phase to supercritical conditions.

Key words: molecular separation, supercritical fluids, thermodiffusion column.
