

На правах рукописи

УДК 621.593

Куприянов Максим Юрьевич

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО
РАЗДЕЛЕНИЯ ПРИРОДНОГО ГЕЛИЯ С ЦЕЛЬЮ ИЗВЛЕЧЕНИЯ
ИЗОТОПА ^3He**

05.04.03 - Машины и аппараты, процессы холодильной и криогенной
техники, систем кондиционирования и жизнеобеспечения

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук



Москва – 2016 г.

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Московский государственный технический университет имени Н.Э. Баумана»

Научный руководитель: доктор технических наук, профессор
Бондаренко Виталий Леонидович

Официальные оппоненты: доктор технических наук, профессор
Борзенко Евгений Иванович

кандидат технических наук, профессор
Кузьменко Иван Федорович

Ведущее предприятие: Публичное акционерное общество
криогенного машиностроения
(ПАО «Криогенмаш»)

Защита состоится «30» ноября 2016 г. в 14 ч. 30 мин. на заседании диссертационного совета Д212.141.16 при Московском Государственном Техническом Университете им. Н.Э. Баумана по адресу: 107005, г. Москва, Лефортовская набережная, д.1., корпус факультета «Энергомашиностроение», ауд. 314-Э (конференц зал).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке МГТУ им. Н.Э. Баумана и на сайте www.bmstu.ru.

Ваши отзывы в 2-х экземплярах, заверенные печатью, просим высылать по адресу: 107005, г. Москва, ул. 2-ая Бауманская, д. 5 на имя ученого секретаря диссертационного совета Д 212.141.16.

Автореферат разослан «___» сентября 2016 г.

Ученый секретарь
диссертационного Совета Д212.141.16,
кандидат технических наук, доцент



Колосов М.А

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Существование ^3He было предсказано в 1934 г. австралийским ученым М. Олифантом во время работы в Кембриджском университете. Экспериментально был открыт этот изотоп Л. Альваресом и Р. Корногом в 1939 г.

Области применения данного изотопа затрагивают многие научные и технические сферы деятельности. В будущем наиболее перспективным видится использование изотопа ^3He в качестве топлива для термоядерных реакторов.

На протяжении последних 25 лет ^3He получается искусственно в процессе распада трития, являющегося единственным промышленным источником легкого изотопа гелия. В связи с сокращением запасов и производства трития, соответственно, сократилось производство изотопа ^3He . Сегодня объем производства ^3He составляет около 15 нормальных кубических метров в год ($\text{нм}^3/\text{год}$), а мировые потребности – около $45 \text{ нм}^3/\text{год}$.

Таким образом, рост потребности ^3He , при ограниченном его производстве, указывает на острую необходимость осваивать природные источники ^3He . Таким источником может быть товарный гелий, являющийся природной смесью изотопов ^4He и ^3He . Концентрация ^3He в товарном гелии, добываемом из природного газа, составляет в среднем 0,1 ppm, а в гелии, получаемом из продуктов разделения воздуха, 1,4 ppm. Количество ^3He , содержащееся во всем получаемом за год гелии, составляет около 30 нм^3 .

Для выделения ^3He из природного гелия, можно предположить, что процесс должен состоять из нескольких этапов:

- предварительное обогащение исходной бедной природной смеси изотопов гелия методом низкотемпературной фильтрации с целью получения концентрата, содержащего от 0,1 до 10 % ^3He ;
- получение ^3He чистотой от 50 до 99,99 % из этого концентрата традиционными методами низкотемпературной ректификации;
- финишная очистка смеси и получение товарного ^3He чистотой от 50 % и выше с помощью низкотемпературной адсорбции.

Результаты научных работ зарубежных и отечественных исследователей указывают на возможность применения методов сверхтекучей фильтрации и низкотемпературной ректификации для промышленной экстракции, но не дают конкретных рекомендаций по параметрам процессов.

Процессы низкотемпературной адсорбции смеси гелиевых изотопов мало изучены и нуждаются в дополнительных исследованиях.

Процессы разделения осуществляются при температурах от 1,6 до 4,5 К, в широком диапазоне давлений и расходов. Также необходимо обеспечивать высокую герметичность экспериментальных установок в связи с высокой стоимостью редкого изотопа.

В ходе обзора научных публикаций выявлено:

- ограничены данные о ректификации при низких (ниже 10 %) концентрациях ^3He в исходной смеси;
- не выявлены определяющие параметры контактных устройств ректификационных колонн и параметры процесса ректификации;
- теоретические и экспериментальные работы не позволяют установить зависимость энергоэффективности и коэффициента извлечения ^3He от параметров технологических этапов предварительной экстракции, обогащения и окончательной очистки;
- опубликованные результаты исследований базируются на методах физического анализа не соответствующих современному уровню развития аналитической техники.

Таким образом, дальнейшие исследования процессов обогащения изотопов гелия низкотемпературными методами фильтрации, ректификации и сорбции, применительно к промышленным масштабам, являются актуальной задачей.

Цель работы. Определение области рациональных параметров фильтрационной, ректификационной и адсорбционной стадий обогащения при низкотемпературном разделении смеси изотопов ^3He - ^4He .

Научная новизна.

1. Впервые получены экспериментальные данные по массообмену на спиральной насадке с элементами диаметром 1,5 мм × 1,5 мм из стали 12X18H10T при разделении смесей гелиевых изотопов с низкими начальными молярными концентрациями ^3He (1,0; 2,4 и 4,7 %).

2. Определена область рациональных значений промежуточной концентрации фильтрационной и ректификационной стадий для процесса разделения природного гелия с содержанием ^3He от 0,1 до 1,4 ppm.

Практическая значимость работы. На основании проведенных исследований разработаны исходные данные для опытно-промышленной установки получения ^3He из природного гелия, которая обеспечивает устойчивое выделение ^3He в широком диапазоне изменения его входной концентрации. Данные позволяют выбрать область рациональных значений промежуточных концентраций смеси гелиевых изотопов при организации смежных этапов получения товарного ^3He , начиная с природной концентрации, установить необходимые режимы работы оборудования и получить исходную информацию для его проектирования.

Сокращено более чем в 10 раз время анализа проб по сравнению с традиционной методикой и составляет не более 10 минут, а минимальный объем пробы сокращен более чем в 100 раз и составляет не более 10 мл. Разработанная методика отбора проб при низкотемпературной ректификации и выполнения измерений молярных концентраций ^3He в смеси с помощью времяпролетного масс-спектрометра ЭМГ 20-8 позволяет осуществлять оперативное управление процессом разделения.

Достоверность полученных результатов обеспечивается применением аттестованных измерительных средств, апробированных методик измерения и согласованием с результатами других исследователей. Проведенный анализ погрешности измерений изотопного состава показал, что во всем диапазоне значений относительная погрешность не превышает $\pm 13 \%$.

На защиту выносятся.

1. Результаты экспериментальных данных по массообмену на спиральной насадке с элементами диаметром $1,5 \text{ мм} \times 1,5 \text{ мм}$ из стали 12X18H10T при разделении смесей гелиевых изотопов с низкими начальными мольными концентрациями ^3He (1,0; 2,4 и 4,7 %).

2. Методика расчета степени обогащения ^3He в процессе фильтрационного разделения сверхтекучей и нормальной компонент жидкого гелия с учетом влияния характеристик материала фильтра и параметров состояния процесса, и методика расчета процесса ректификации смеси гелиевых изотопов.

3. Результаты исследований по выявлению области рациональных значений промежуточной концентрации фильтрационной, ректификационной и адсорбционной стадий для природного гелия с начальным содержанием ^3He от 0,1 до 1,4 ppm.

Апробация работы. Основные результаты работы были представлены и обсуждались на следующих конференциях: на 2-й международной конференции с элементами научной школы для молодежи «Инновационные разработки в области техники и физики низких температур» (Москва, 2011 г.), на 9-й международной конференции «Cryocrystals and Quantum Crystals» (Одесса, 2012 г.), на 8-й международной научно-технической конференции «Устойчивое развитие и искусственный холод» (Одесса, 2012 г.), на международной конференции «Инновации в холодильной технике» (Москва, 2012 г.), на 24-м международном конгрессе «IIR International Congress of Refrigeration» (Йокогама, 2015 г.), на 4-м конкурсе инновационных проектов «Техностарт» (Москва, 2016 г.).

Личный вклад автора заключается в проведении экспериментальных исследований низкотемпературной ректификации изотопов гелия, создании экспериментального стенда, получении и обработке данных по массообмену на спиральной насадке, анализе методов разделения гелиевых изотопов для промышленного получения ^3He и предложении рациональной технологической цепочки получения ^3He из природного гелия.

Публикации. По результатам диссертации опубликованы 4 научных работы, в том числе 3 статьи в журналах базы индексирования Scopus, рекомендуемых ВАК РФ, 6 тезисов докладов.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, четырех глав, выводов, списка литературы и приложений. Работа изложена на 183 страницах текста, содержит 63 рисунков, 35 таблиц и список литературы из 119 наименований.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении приведен краткий обзор областей применения ^3He , показано, что легкий изотоп гелия в промышленных масштабах получают только лишь как побочный продукт производства сверхтяжелого изотопа водорода – трития. Приводятся данные о спросе и предложении ^3He на мировом рынке (Рисунок 1), актуальность покрытия дефицита, намечены цель и задачи исследования.

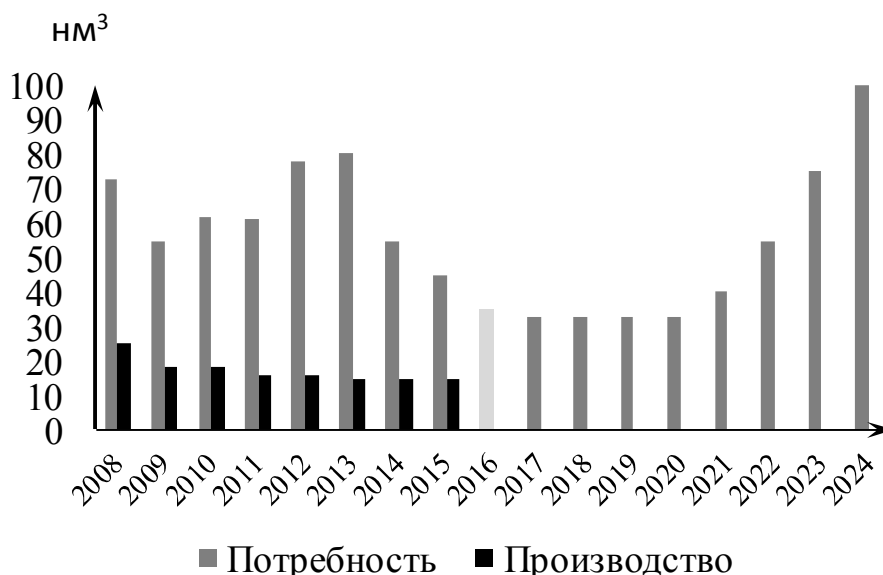


Рисунок 1. График мирового производства и потребности ^3He , тыс. нл в год

В первой главе рассмотрены известные природные источники для извлечения ^3He . Показано, что при всем многообразии возможных источников и потенциальных методов их разработки в настоящее время реальным и экономически конкурентоспособным, по сравнению с искусственным созданием изотопа при ядерном распаде трития, является его выделение из природного гелия, получаемого на воздухоразделительных установках (ВРУ), а так же из гелия, получаемого при добыче природного газа. Существующие паспорта качества товарного ^3He диктуют необходимую минимальную степень изотопного обогащения, необходимую в промышленной технологии его получения, и нормы по содержанию трития. Приводится расчет возможного накопления трития при извлечении ^3He из природного гелия, который указывает на возможное минимальное достижение предельно допустимой концентрации по нормам радиоактивной безопасности (НРБ-95) только лишь при коэффициенте извлечения изотопов водорода равного единице во всей технологической цепочке получения гелия из воздуха.

Проведенный анализ отечественных и зарубежных источников по теме исследования показал, что метод сверхтекучей фильтрации для обогащения растворов с малой концентрацией ^3He в ^4He может быть использован для получения концентрата в качестве первого этапа промышленной технологии.

Этот метод состоит в ожижении гелия, охлаждении его до температуры менее 2,17 К и последующей фильтрации примесей полученного жидкого сверхтекучего гелия. Во всех рассмотренных публикациях обсуждается только один принцип работы такого фильтра, основанный на использовании термомеханического эффекта (ТМЭ), характерного для HeII. Для «возбуждения» потока сверхтекучего HeII через фильтр используют подогрев гелия в выходной камере фильтра, то есть, причиной движения сверхтекучего HeII в каналах фильтра является нагрев и повышение температуры в выходной камере фильтра, а повышение давления в камере фильтра является следствием этого возникающего движения гелия.

Показано, что располагая гелием с содержанием 0,01 % ^3He для дальнейшего обогащения возможно использовать процесс ректификации, при этом для гелиевых изотопов в среднем при вакууме значение коэффициента относительной летучести $\alpha = 3,2$. Отличительной особенностью ректификации концентрата изотопов гелия с целью получения из него чистого ^3He являются: весьма малые размеры колонны (длина менее 700 мм и диаметр менее 25 мм) и необходимость термостатирования конденсатора колонны при температуре ниже 3,4 К. Анализ процессов в рассматриваемых ректификационных колоннах показывает, что относительные нагрузки на конденсатор в экспериментальных образцах в среднем составляют $0,6 \text{ мВт/мм}^2$, относительно площади сечения колонны.

В отличие от метода ректификации, метод адсорбции реализуется при более высокой температуре от 4,3 до 4,5 К, что обеспечивает более низкие энергетические затраты на термостатирование разделительной аппаратуры. Результатом исследований низкотемпературной адсорбции является оценка коэффициента извлечения чистого изотопа ^3He из смесей различного состава, который практически не зависит от состава исходной смеси и составляет около 0,7.

Рассмотрены также альтернативные методы обогащения ^3He , такие как термодиффузия, разделение на центрифугах и мембранах. Данные методы в связи с ограничениями по производительности, малыми коэффициентами извлечения и высокими удельными затратами не применимы для использования в промышленной технологии получения ^3He из природного гелия.

Анализ фильтрации, ректификации и сорбции указывает на возможность их применения в рассматриваемой промышленной технологии, но данные и конкретные рекомендации в источниках отсутствуют. Совместное последовательное использование низкотемпературных процессов может иметь оптимум и зону рациональных параметров, в зависимости от начальной концентрации сырья, необходимого коэффициента извлечения и используемых способов термостатирования.

На основании проведенного анализа описанных в литературе методов низкотемпературного разделения смеси гелиевых изотопов, была поставлена цель работы, сформулированы задачи исследования, выбраны и обоснованы методы решения поставленных задач.

Задачи исследования:

1. Разработка методики расчета степени обогащения ^3He в процессе фильтрационного разделения сверхтекучей и нормальной компонент жидкого гелия с учетом влияния характеристик материала фильтра и параметров состояния процесса.

2. Определение области рациональных значений промежуточной концентрации фильтрационной и ректификационной стадий для природного гелия с содержанием ^3He от 0,1 до 1,4 ppm на основании предложенной методики.

3. Разработка методики расчета процесса ректификации изотопов гелия и предложение рациональной схемы его организации в условиях непрерывной технологии обогащения и сопряжения с процессами фильтрации и сорбции.

4. Создание экспериментального стенда для исследования процесса низкотемпературной ректификации смеси гелиевых изотопов в насадочной колонне, обеспечивающий работу в диапазонах температур от 1,95 до 5,2 К, давлений от 2,7 до 10^3 кПа, максимальной нагрузки по жидкости 20 мг/сек при флегмовом отношении, равном единице, на температурном уровне 2,0 К, и возможностью термостатирования с точностью ± 30 мК.

5. Разработка методики экспериментального исследования, отбора проб и газового анализа изотопного состава, оценки погрешности измерения.

6. Экспериментальное исследование процесса разделения в насадочной колонне и определение удельных энергетических затрат при различных режимах работы колонны.

7. Определение области рациональных значений промежуточной концентрации ^3He при ступенчатой ректификации в зависимости от требуемого обогащения конечного продукта.

8. Разработка исходных данных для создания опытно-промышленной установки извлечения ^3He из природного гелия.

Во второй главе рассмотрены различные типы «энтропийных» фильтров: угольные фильтры, пористые структуры и капилляры. Изложена методика расчета степени обогащения ^3He в процессе фильтрационного разделения, применимо к «энтропийному» угольному фильтру диаметром 2 мм. Приводится обобщающая численная зависимость, связывающая величины расхода через фильтр, температуры на его «холодном» конце и концентрации ^3He перед фильтром:

$$Q = (143 \cdot (\frac{1}{X + 0,3} - 0,01) - (\frac{380}{(T - 3,5)^2} + 3,222) \cdot T) \cdot \frac{1}{e^{XT^{2,52}}} \quad (1)$$

Исходя из анализа полученной модели, выделена область рациональных параметров процессов (Рисунок 2).

Помимо значения удельных энергетических затрат, важным показателем эффективности всей технологической цепочки является коэффициент извлечения целевого продукта.

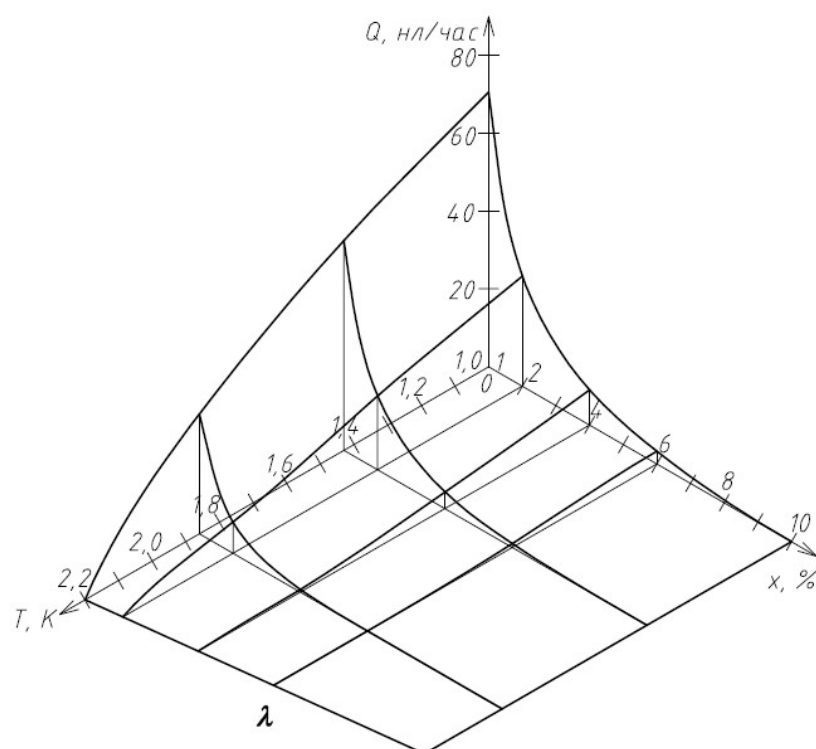


Рисунок 2. Область рациональных параметров процесса фильтрации в виде трехмерной модели уравнения 1

Показано, что необходимо использовать две ступени фильтрации для работы при рациональных температурах, получения концентраций свыше 0,1 % и коэффициента извлечения свыше 0,95 (Рисунок 3). Учитывая смещение λ -линии в сторону более низких температур при увеличении содержания ^3He , необходимому расходу при 2-х ступенях обогащения, и несовершенство фильтра, рекомендуемый диапазон рациональных температур: от 2,15 до 2,16 К на «теплом» конце фильтра; от 1,90 до 1,95 К на «холодном» конце фильтра.

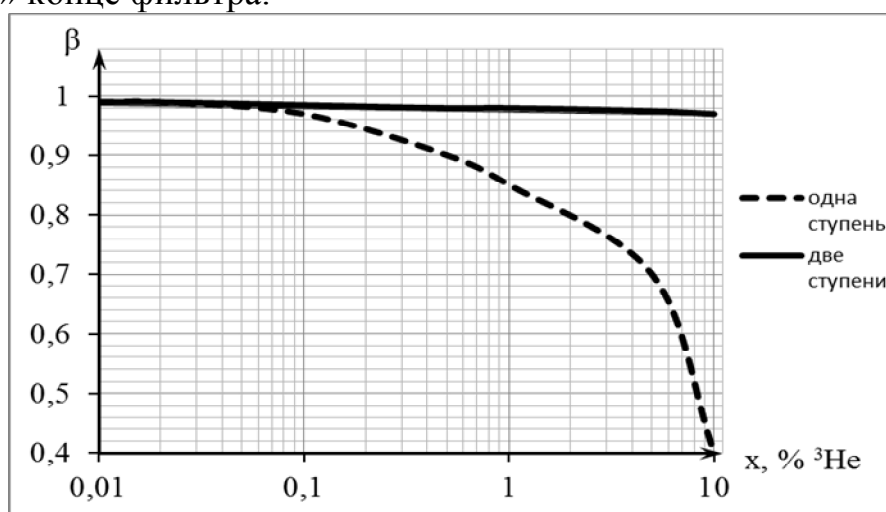


Рисунок 3. Зависимость коэффициента извлечения от конечной концентрации в процессе фильтрации (1 и 2 ступени) при начальной концентрации ^3He 0,1 ppm

Рациональное предельное значение концентрации ^3He в процессе обогащения сверхтекучей фильтрацией – 5 %. Обогащение свыше 10 % при рациональных температурах невозможно из-за малого расхода через фильтр и большого значения коэффициента диффузии ^3He .

Представлена методика расчета процесса ректификации применительно к смесям изотопов гелия, рассмотрено два возможных режима – периодический и непрерывный. Выбор режима работы колонны может быть сделан, исходя из количества сырья, подлежащего ректификации после процесса сверхтекучего обогащения, и требований к скорости извлечения из него целевого компонента – изотопа ^3He .

Значения параметров состояния рабочей среды в колонне могут быть выбраны, прежде всего, исходя из условия обеспечения максимальной эффективности процесса ректификации – условия значительного расхождения изобар равновесия (Рисунок 4) смеси гелиевых изотопов. Этому условию соответствует область значений давления в колонне ниже 20 кПа и температуры в конденсаторе ниже 2,8 К.

Для расчета энергетических затрат на термостатирование конденсатора при ректификации смеси гелиевых изотопов приняты нижеперечисленные допущения:

- расчеты проводятся без учёта теплопритоков;
- давление в колонне неизменно по высоте колонны;
- изменение плотности смеси изотопов в кубе и конденсаторе считается при заданных температурах и соответствующем давлении, их изменение в зависимости от концентрации и, как следствие, изменение равновесной температуры, не учитываются;
- значения теплоты конденсации изотопов принимаются при усредненных значениях параметров в кубе и конденсаторе.

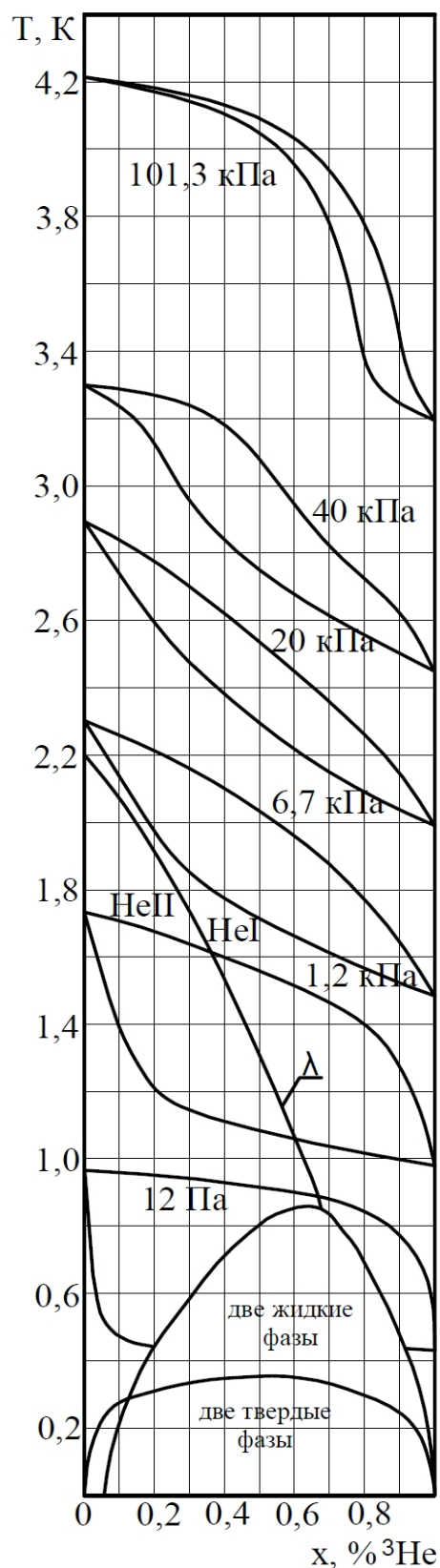


Рисунок 4. Изобары равновесия ^4He - ^3He

В балансе учтены энергии входящего питательного потока, двух продукционных потоков, а так же энергии, затрачиваемой в конденсаторе и кубе колонны. Посчитаны различные значения удельной нагрузки на конденсатор с учетом теплоты конденсации двух изотопов в зависимости от начальной и конечной концентрации. При концентрации изотопа ^3He в сырье 0,1 % степень обогащения в процессе ректификации составит около 1000. В этом случае целесообразно осуществлять ректификацию в 2 этапа из-за большого соотношения высоты колонны к ее диаметру (более 100).

Также, из-за небольшого количества сырья, возможно использование двух колонн, работающих в различных режимах. Первая колонна работает в непрерывном режиме, накапливая концентрат для второй стадии обогащения. На втором этапе ректификационного разделения колонна может работать с однократной загрузкой смеси в периодическом режиме, или возможно использование первой колонны в непрерывном режиме при коротком времени рабочей компании. При этом коэффициент разделения в каждой колонне может принимать значения от 30 до 35. Дальнейшее увеличение количества этапов ректификации нецелесообразно в связи с уменьшением надежности организации процесса и увеличением капитальных затрат при снижении коэффициента извлечения.

Энергетические затраты процесса фильтрации при использовании термомеханического эффекта пропорциональны количеству HeII , прошедшего через фильтр, и оценочно могут быть выражены следующим соотношением:

$$Q_{\text{уд}} = M \cdot S \cdot T \quad (2)$$

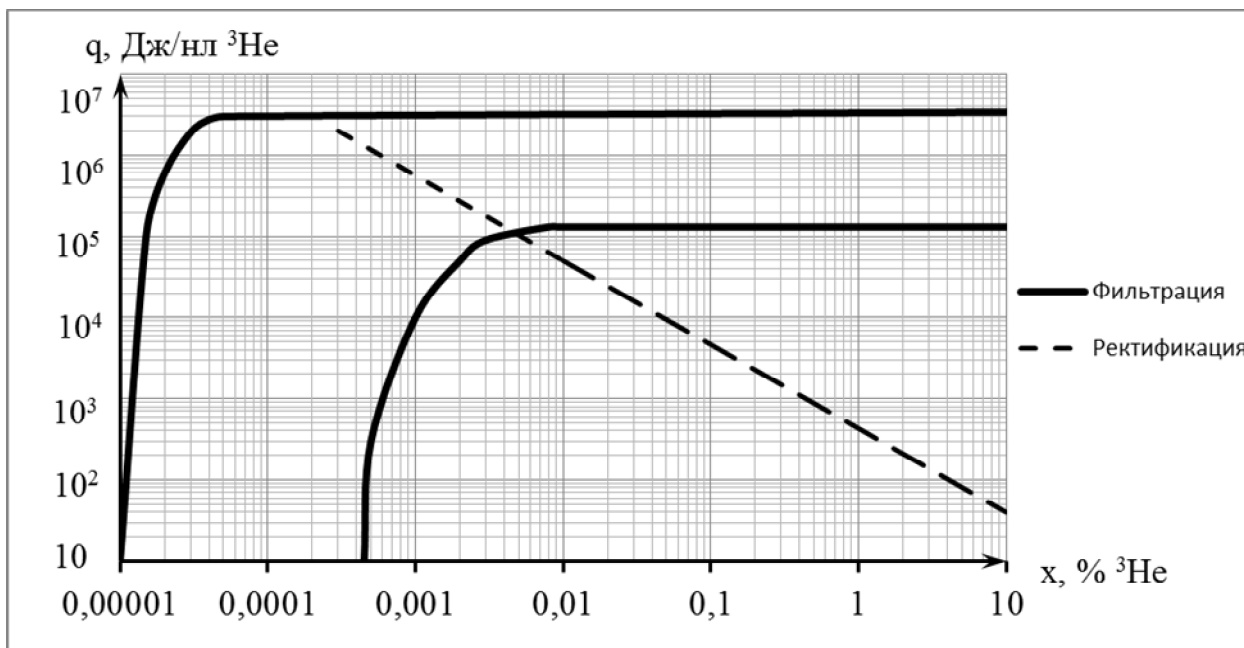


Рисунок 5. Зависимость удельных энергетических затрат (Дж/нл ^3He) от промежуточной концентрации (% ^3He) фильтрационной и ректификационной стадий на температурном уровне 1,9 К

Как видно из соотношения удельных энергетических затрат (Рисунок 5), во всем диапазоне начальных природных концентраций (от 0,1 до 1,4 ppm) ^3He в гелии значение оптимума находится ниже рациональной концентрации осуществления процесса ректификации. Также удельные затраты процесса фильтрации слабо зависят от конечной концентрации свыше значения 0,01 %, при все еще высоком коэффициенте извлечения двухступенчатого процесса. Области рациональных значений промежуточной концентрации фильтрационной и ректификационной стадий соответствует от 1 до 5 %.

Анализ данных по разделению смеси изотопов гелия методом низкотемпературной сорбции указывает на уменьшение удельных энергетических затрат при получении 1 нл продукта по сравнению с методом ректификации в 4 раза, но низкий коэффициент извлечения (0,7) делает этот метод применимым только для получения ^3He концентрацией свыше 99,99 %.

В третьей главе описано создание экспериментального стенда, методики проведения экспериментальных исследований и методики газового изотопного анализа. Проведена оценка погрешности измерительного канала.

Экспериментально установленное значение мощности теплопритока к криостатируемому объекту составило 150 мВт (соответствует значению испаряемости 1,57 % от номинального объема в сутки). Для поддержания необходимой температуры в криостате во время эксперимента был выбран метод вакуумной откачки паров. В качестве хладоносителя для обеспечения термостатирования конденсатора колонны возможно использование жидкого гелия при температуре ниже лямбда-перехода.

Был выполнен расчет быстроты откачки вакуумной системы в зависимости от рабочих параметров и модели вакуумного насоса. Минимальное возможное давление при проведении эксперимента 1150 Па, что соответствует температуре насыщенных паров ^4He 1,7 К.

Значение числа Кнудсена соответствует вязкостному режиму течения (параметры для расчета показывают максимально возможное число Кнудсена в системе менее 10^{-2}). Была определена проводимость системы и построена графическая зависимость массового расхода от величины потока газа из криостата, учитывая изменения температуры среды в вакуумной арматуре.

В эксперименте для откачки паров жидкого гелия был использован вакуумный сухой винтовой насос GXS 250. Перетечки в винтовом вакуумном насосе значительно выше, чем в поршневой машине, соответственно его производительность на гелии будет значительно ниже. Экспериментально построенная откачная характеристика и величина теплопритоков представлены на Рисунке 6.

Исходя из установленного значения теплопритоков около 150 мВт, минимально-достижимое давление в криостате составит около 1,7 кПа, что соответствует уровню температур в 1,8 К. Максимальная полезная тепловая нагрузка на температурном уровне 1,9 К около 150 мВт.

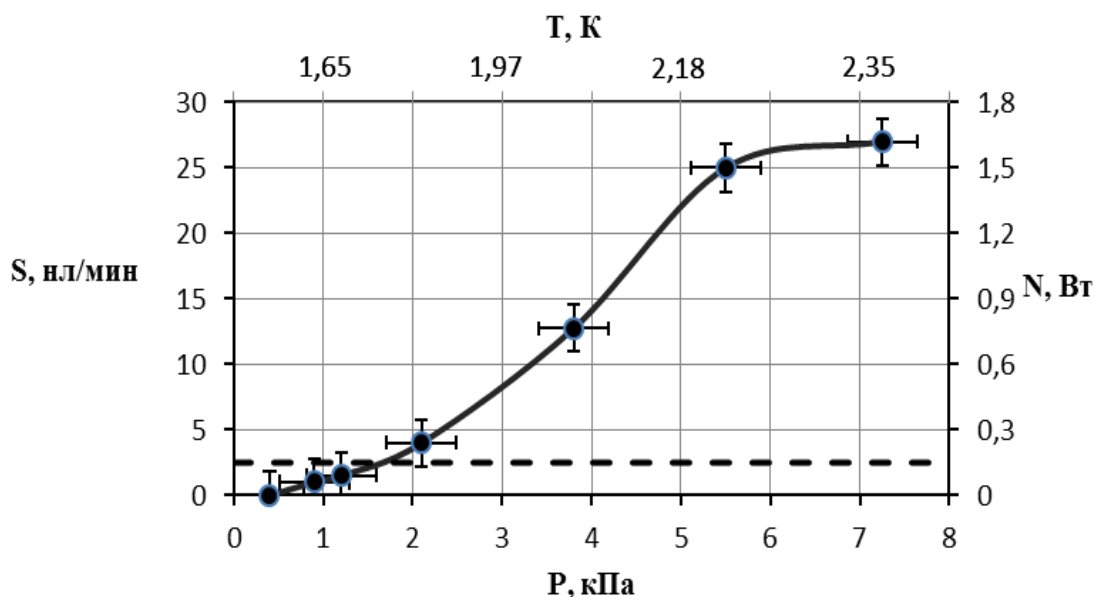


Рисунок 6. График зависимости скорости откачки насоса GXS 250 паров гелия и температуры, соответствующей давлению насыщенных паров гелия, от максимальной мощности термостатирования

Для решения поставленных задач была создана насадочная ректификационная колонна периодического режима работы для разделения смеси гелиевых изотопов с высотой насадочного слоя 100 мм. Особенностью данной лабораторной ректификационной установки является применение намеренно меньшей высоты насадочного слоя, для определения рабочих параметров насадки и режимов работы колонны. Данное решение принято с целью более точного определения ВЭТТ (высоты, эквивалентной теоретической тарелке или сопоставимого параметра – высоты единицы переноса ВЕП).

В качестве насадки впервые была использована нерегулярная спирально-цилиндрическая насадка из нержавеющей стали 12X18H10T с элементами диаметром 1,5 мм \times 1,5 мм, насыпной плотностью 1775 кг/м³ и долей свободного объема 77%.

Созданный экспериментальный стенд для исследования процесса низкотемпературной ректификации смеси гелиевых изотопов в насадочной колонне обеспечивал работу в диапазонах температур от 1,95 до 5,2 К, давлений от 2,7 до 10³ кПа, максимальной нагрузки по жидкости 20 мг/сек при флегмовом отношении, равном единице, на температурном уровне 2,0 К, и возможностью термостатирования с точностью \pm 30 мК. Стенд состоял из следующих основных элементов (Рисунок 7): К1 – колонна ректификационная; К2 – конденсатор выносной; Б – баллоны и пробоотборники; БУ – баллон утилизации остатков смеси; Д – сосуд Дьюара гелиевый (криостат); М, Мв – манометры, мановакуумметры и вакуумные датчики; NV, NI, NP – насосы вакуумные; К – гелиевый закачной компрессор; Ад – холодный угольный адсорбер; Г – газгольдер; Р – рампа закачная. Германиевые термометры сопротивления: Т6 – в конденсаторе

колонны; T5 – в кубе колонны; T3 – в выносном конденсаторе; T2, T4 – над колонной для контроля уровня жидкости и температуры в Дьюаре. Нагреватели: R1 – в кубе; R2 – фонтан-насос (для удаления остатков ^4He); R3 – в выносном конденсаторе.

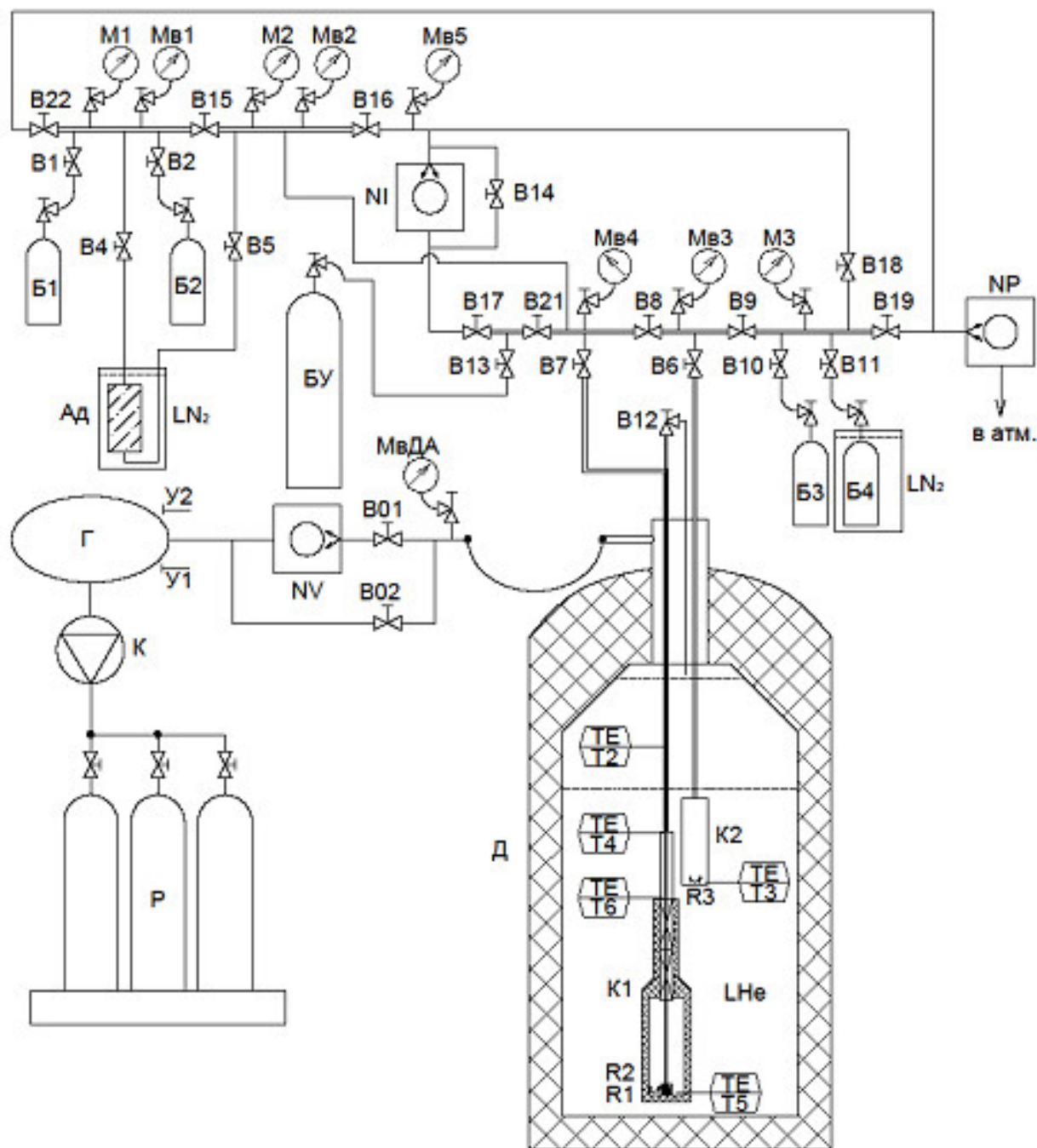


Рисунок 7. Схема экспериментального стенда

Для исследования изотопного состава продуктов, полученных на ректификационной установке по извлечению ^3He из природного гелия, использовался промышленный времяпролетный масс-спектрометр ЭМГ-20-8. При классической методике анализа на ЭМГ 20-8 требуется от 0,1 до 0,2 нл

газа при давлении от 2 до 3 бар. Объем порции рассчитан из необходимости полной продувки линии подачи газа на масс-спектрометр.

Суть методики пробоотбора заключалась в следующем:

- подача необходимой порции газа из K1 в K2;
- извлечение K2 из жидкости;
- нагрев K2 и «передавливание» газа из него в пробоотборник.

Позже для уменьшения потерь редких и дорогих газов при проведении количественного и изотопного анализа, что особенно актуально при анализе смесей содержащих ^3He , была разработана новая методика ввода пробы на вход масс-спектрометра, включая аппаратное оформление, которая позволила сократить нормальный объем отбираемой пробы газовой смеси более чем в 100 раз.

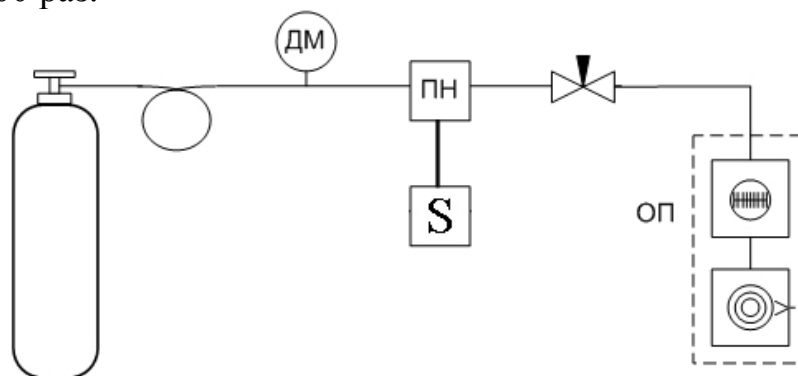


Рисунок 8. Схема ввода пробы

Для подсоединения пробоотборника с исследуемым газом применялся капилляр из нержавеющей стали внутренним диаметром менее 0,2 мм. Это позволило увеличить сопротивление линии подачи газа и снизить давление на вход в масс-спектрометр (S) через пьезонапаяющий элемент (ПН) без использования редуктора – уменьшение объема для продувки пневматической системы. Для контроля давления выбран прецизионный цифровой мановакуумметр ДМ5002М, который, в отличие от мановакуумметров с чувствительным элементом в виде трубки Бурдона, имеет внутренний физический объем всего 0,63 мл. Таким образом, необходимый нормальный объем отбираемой пробы для проведения анализа был сведен к минимуму и составил менее 10 нмл газа. Схема ввода пробы представлена на Рисунке 8. Важно отметить высокую экспрессность измерений (от 10 до 120 минут в зависимости от количества параллельных дискретных проб), по сравнению с классическими методами масс-спектрометрического изотопного анализа, и значительное уменьшение требуемого объема отбираемой пробы газовой смеси для проведения анализа от 0,02 до 10 нмл.

На экспериментальном стенде сначала был проведен предварительный эксперимент на ^4He для отработки эксплуатационных моментов, подтверждения необходимого уровня герметичности системы в «теплом» и «холодном» состоянии и возможности реализации методики отбора, после

чего был выполнен рабочий эксперимент согласно созданной методике экспериментального исследования.

Для исследования процесса низкотемпературной ректификации смеси гелиевых изотопов на экспериментальном стенде в насадочной колонне была выбрана начальная смесь с мольной концентрацией 4,7 % ^3He , соответствующая установленному диапазону рациональной промежуточной концентрации этапов фильтрации и ректификации. В ходе проведения эксперимента без отбора продукта получены три различных режима при температуре конденсатора колонны менее 2,0 К, в каждом из которых последовательно, согласно разработанной методике, отбирались пробы из конденсатора колонны.

В четвертой главе проведен анализ результатов и предложены практические рекомендации к созданию опытно-промышленной установки извлечения ^3He из природного гелия.

Таблица 1.

Рабочие параметры колонны

Режим, №	Давление в колонне, кПа	Концентрация в конденсаторе, % ^3He	Начальная концентрация в колонне, % ^3He	Средняя мощность R1, мВт
1	$7,10 \pm 0,50$	$41,30 \pm 0,92$	4,7	65
2	$5,50 \pm 0,50$	$37,73 \pm 3,99$	$2,43 \pm 0,09$	71
3	$4,50 \pm 0,50$	$9,90 \pm 1,29$	$0,97 \pm 0,10$	95

Обработка полученных в работе экспериментальных данных (Таблица 1) показала, что для спиральной насадки с элементами диаметром 1,5 мм × 1,5 мм из стали 12Х18Н10Т для двух режимов ВЭТТ составляет менее 40 мм (Рисунок 9).

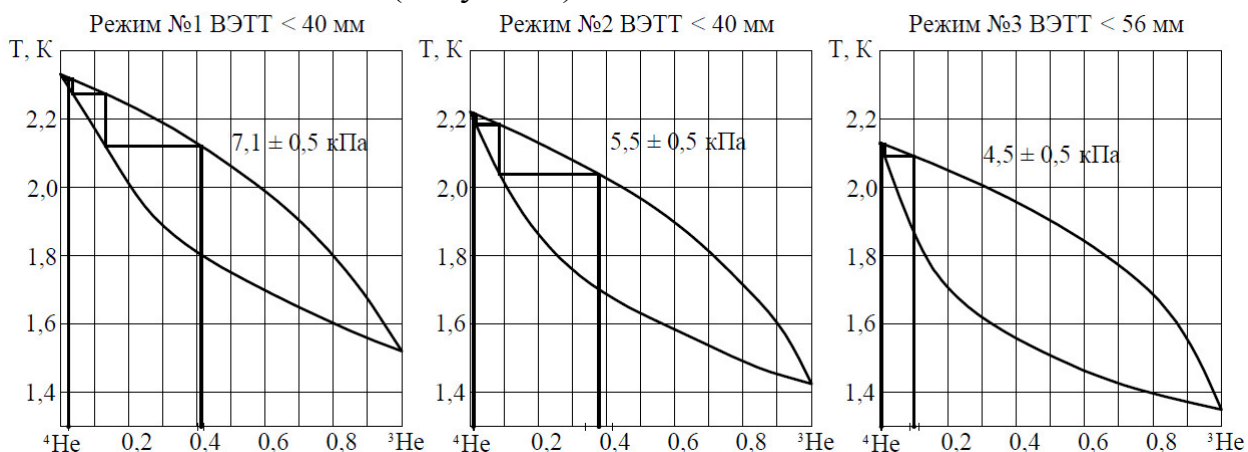


Рисунок 9. Изобары равновесия и графическое определение числа идеальных теоретических тарелок, соответствующее экспериментальным режимам

Полученные характеристики насадки и режимов работы колонны указывают на возможность использования подобных устройств для разделения смесей изотопов гелия с малой начальной концентрацией ^3He (от 1 до 5 %). С учетом области рациональных значений промежуточного концентрирования ^3He при ступенчатой ректификации в промышленной технологии высота рабочего слоя спиральной насадки, использованной в экспериментальной колонне, составит 250 мм при давлении колонны 7 кПа.

Определена область рациональных значений промежуточных концентраций всех технологических этапов цепочки промышленного получения ^3He из природного гелия криогенными методами с суммарным коэффициентом извлечения 0,99. Результаты представлены на Рисунке 10.

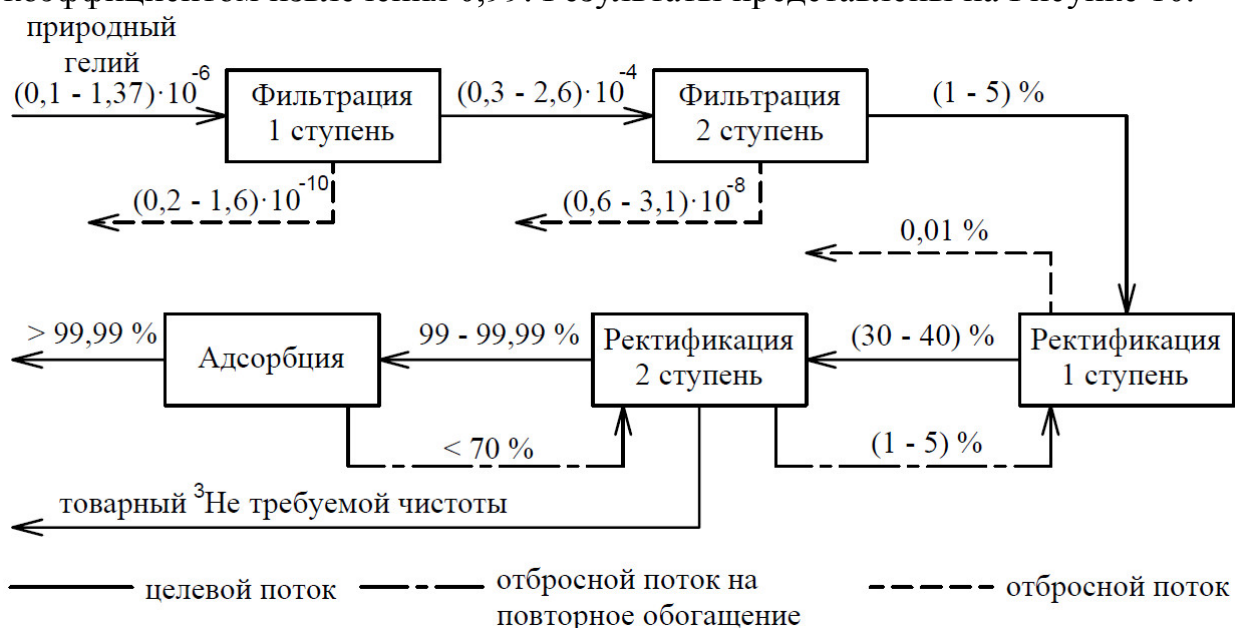


Рисунок 10. Блок-схема технологии промышленного получения ^3He из природного гелия (указаны мольные концентрации ^3He)

В соответствии с проведенными исследованиями разработаны рекомендации для создания опытно-промышленной установки:

- в качестве последовательных методов обогащения изотопа ^3He возможно использование криогенных методов фильтрации, ректификации и сорбции;
- рациональные значения промежуточных концентраций методов обогащения и организации их этапов представлены на Рисунке 10;
- для анализа продуктов всей технологической цепочки применимы времяпролетные масс-спектрометры серии ЭМГ с модернизированной системой ввода для увеличения экспрессности анализа и уменьшения потерь редких газов;
- расположение установок фильтрации непосредственно на ожижительных гелиевых заводах позволит организовать экономически рентабельное производство при современных ценах на энергоносители и минимальной рыночной стоимости ^3He .

Выводы

1. Впервые получены экспериментальные данные по массообмену на спиральной насадке с элементами диаметром 1,5 мм × 1,5 мм из стали 12X18H10T при разделении смесей гелиевых изотопов с низкими начальными мольными концентрациями ^3He (1,0; 2,4 и 4,7 %), позволяющие спроектировать насадочную колонну опытно-промышленной установки.

2. Определена область рациональных значений промежуточных концентраций всех технологических этапов цепочки промышленного получения ^3He из природного гелия с содержанием ^3He от 0,1 до 1,4 ppm криогенными методами.

3. Предложена методика отбора проб при низкотемпературной ректификации и выполнения измерений мольных концентраций ^3He в смеси с помощью времяпролетного масс-спектрометра ЭМГ 20-8, отличающаяся напуском из замкнутого минимального объема без протока газа и использованием пьезонатекателя, что позволило сократить время анализа проб более чем в 10 раз по сравнению с традиционной методикой (менее 10 минут) и минимизировать объем пробы более чем в 100 раз (менее 10 мл).

4. Разработана методика расчета степени обогащения ^3He в процессе фильтрационного разделения сверхтекучей и нормальной компонент жидкого гелия с учетом влияния характеристик материала фильтра и параметров состояния процесса.

5. Получены исходные данные для создания опытно-промышленной установки извлечения ^3He из природного гелия.

Основные публикации по теме диссертации

1. Куприянов М.Ю., Бондаренко В.Л., Графов А.П. Применение, получение изотопа ^3He и освоение альтернативных источников // Химическое и нефтегазовое машиностроение. 2015. №10. С. 32-34.

2. Куприянов М.Ю., Бондаренко В.Л., Графов А.П. Анализ возможности применения низкотемпературной ректификации для разделения $^3\text{He}/^4\text{He}$ в промышленной установке // Химическое и нефтегазовое машиностроение. 2015. №10. С. 35-38.

3. Изотопный анализ $^3\text{He}/^4\text{He}$ с помощью промышленного масс-спектрометра ЭМГ-20-8 применительно к лабораторным установкам извлечения ^3He из природного гелия /М.Ю. Куприянов [и др.]. Химическое и нефтегазовое машиностроение. 2016. отдано в печать 16.05.2016.

4. Оптимизация процессов извлечения изотопа ^3He из природного гелия /М.Ю. Куприянов [и др.]. Технические газы. 2012. №6. С. 47-53.