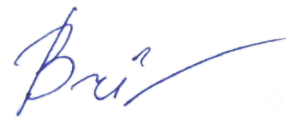


**Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования «Российский химико-технологический университет
имени Д.И. Менделеева»**

На правах рукописи

Мосеева Валерия Сергеевна



**Повышение эффективности противоточного процесса изотопного
обмена водорода с водой**

2.6.7. Технология неорганических веществ

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:

К.т.н., доцент

Букин Алексей Николаевич

Москва – 2022

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	10
1.1 Особенности химического изотопного обмена в системе вода-водород	10
1.1.1 Примеры реализации однотемпературной схемы процесса ХИО в системе вода-водород	16
1.1.2 Двухтемпературная схема реализации процесса ХИО в системе вода-водород	21
1.2 Контактные устройства для колонн ХИО	26
1.2.1 Гидрофобные катализаторы активации молекулярного водорода	26
1.2.2 Типы насадочных элементов для процесса ХИО в системе вода-водород	33
1.3 Моделирование структуры потоков в колонных аппаратах со смешанным слоем	44
1.3.1 Методы исследования гидродинамики в колонных аппаратах со смешанным слоем катализатора и насадки	48
1.4 Выводы из литературного обзора	56
ГЛАВА 2. МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ	57
2.1 Методика приготовления гидрофобного катализатора на СДВБ	57
2.2 Методика приготовления гидрофобизированного катализатора	60
2.2.1 Гидрофобизация	60
2.2.2 Методика проведения термических испытаний	62
2.3 Методика проведения дифференциально-термического анализа	65
2.4 Методика проведения гидродинамических исследований в колонне с насадочно-каталитическим слоем	66
2.5 Методика исследования каталитической активности в реакции изотопного обмена водорода с парами воды	74
2.6 Определение массообменных характеристик процесса ФИО	74
2.7 Методика исследования массообменных характеристик процесса ХИО между жидкой водой и водородом	80

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.....	84
ГЛАВА 3. ЭФФЕКТИВНОСТЬ ГИДРОФОБНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ В ПРОЦЕССЕ ИЗОТОПНОГО ОБМЕНА МЕЖДУ ВОДОРОДОМ И ВОДОЙ.....	84
3.1 Подбор гидрофобных носителей.....	84
3.2 Подбор гидрофобизирующей пропитки для неорганического носителя.....	87
3.3 Сравнение термостойкости гидрофобизированного носителя Al_2O_3 и СДВБ.....	90
3.4 Сравнение гидродинамических и массообменных характеристик раздели- тельных колонн при использовании в них синтезированных катализаторов.....	94
ГЛАВА 4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОПТИМАЛЬНЫХ ГИДРОДИНАМИЧЕСКИХ УСЛОВИЙ ЭКСПЛУАТАЦИИ РАЗДЕЛИТЕЛЬНОЙ КОЛОННЫ ИЗОТОПНОГО ОБМЕНА.....	102
4.1 Влияние плотности орошения и способа запуска колонны на структуру потоков.....	103
4.2 Влияние соотношения катализатор-насадка.....	110
4.3 Моделирование гидродинамики в колонне с комбинированной загрузкой катализатора и насадки.....	117
ГЛАВА 5. ИССЛЕДОВАНИЕ СТАДИЙ ХИМИЧЕСКОГО ИЗОТОПНОГО ОБМЕНА.....	123
5.1 Эффективность стадии фазового изотопного обмена.....	123
5.2 Эффективность стадии каталитического изотопного обмена.....	127
5.3 Исследование суммарного процесса химического изотопного обмена между жидкой водой и ее парами.....	130
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	135
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ.....	137
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	142
ПРИЛОЖЕНИЕ А.....	155

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования. Для решения задач ядерной энергетики и промышленности, связанных с разделением изотопов водорода, в мире наиболее перспективной является технология химического изотопного обмена (ХИО) водорода с водой. Данный процесс используется для получения тяжелой воды на этапе конечного концентрирования, а также для детритизации тяжеловодных и легководных отходов. В настоящее время данная технология реализуется в варианте CECE (Combined Electrolysis and Catalytic Exchange) - процесса, в которой ХИО сочетается с энергоемким электролизом всего потока воды, циркулирующего в разделительной колонне. Ключевым компонентом технологии является гидрофобный катализатор изотопного обмена водорода (рабочая температура 50-80°C). Альтернативу этому процессу представляет двухтемпературная схема, в которой электролиз воды не используется, а обращение потоков обеспечивается за счет разности температур в горячей и холодной колоннах: чем эта разность больше, тем выше эффективность процесса разделения. Однако для осуществления процесса разделения изотопов водорода по двухтемпературной схеме необходимо использование гидрофобного катализатора, обладающего термостойкостью как минимум до 180-200°C. Разработка такого катализатора, с одной стороны, предоставит возможность экспериментальной проверки эффективности использования двухтемпературной технологии. С другой стороны, позволит проводить CECE-процесс при повышенных температуре и давлении, что существенно уменьшит объем разделительных колонн и, соответственно, потребность в количестве дорогостоящего катализатора. Кроме того, перспективной задачей является разработка гидрофобного платинового катализатора на неорганической подложке с термостойкостью до 450-500°C, что позволит разрешить еще одну проблему CECE-процесса: создание надежного низкотемпературного каталитического реактора окисления всего потока водорода, выходящего из колонны ХИО.

Степень разработанности темы. Несмотря на большое количество исследований, посвященных химическому изотопному обмену водорода с водой в противоточных колоннах, в настоящее время отсутствует промышленная реализация данной технологии. Это, в первую очередь, связано с низкой рентабельностью существующих схем (большие объемы колонн, дорогостоящий катализатор, высокие эксплуатационные затраты). Применение разработанных методов повышения эффективности процесса изотопного обмена позволит снизить издержки и внедрить технологию в промышленном масштабе.

Цель работы: выбор условий и оптимизация процесса изотопного обмена водорода с водой в противоточных колоннах с комбинированной загрузкой гидрофобного катализатора и гидрофильной насадки.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие **задачи**:

1) Синтезировать гидрофобные (на основе сополимера стирола и дивинилбензола, СДВБ) и гидрофобизированные (на основе $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) платиновые катализаторы с заданными параметрами и исследовать их каталитических свойства в реакции изотопного обмена в системе вода-водород;

2) Разработать экспериментальную методику определения структуры потоков в комбинированных слоях гидрофобных и гидрофильных контактных элементов на основе анализа кривых отклика при импульсном вводе трассера с целью выбора оптимальных условий загрузки и эксплуатации разделительных колонн;

3) Получить экспериментальную базу данных по влиянию параметров проведения процесса (температура, давление, способ запуска) на эффективность изотопного обмена в системе вода-водород в противоточных колоннах с комбинированной загрузкой синтезированного катализатора и гидрофильной насадки.

Научная новизна работы:

1. Показано, что модификация гранул $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ растворами силанов (метилтриметоксисилан, фенилсилсесквиоксан, метилфенилсилсесквиоксан) позволяет получить гидрофобизированный катализатор активации водорода, по

каталитической активности сопоставимый с опытно-промышленным катализатором РХТУ-3СМ, термостойкий в инертной атмосфере вплоть до 380°C;

2. Разработан способ приготовления гидрофобного платинового катализатора на основе СДВБ применительно к реакции изотопного обмена водорода. Найдено, что активность платинового катализатора на основе СДВБ зависит от способа подготовки носителя и возрастает с увеличением объема пор;

3. На основе гидродинамических исследований комбинированных загрузок в колонну гидрофобных и гидрофильных контактных элементов путем анализа кривых отклика при импульсном вводе трассера впервые предложена методика оценки влияния объемного отношения гидрофобных и гидрофильных элементов и условий эксплуатации разделительных колонн на сплошность движения потока жидкости, влияющее на распределение задержки по жидкой фазе между статической и динамической составляющими;

4. Для анализа экспериментальных данных предложено математическое описание движения потока жидкости через смешанный насадочно-каталитический слой по методу случайных блужданий. Подтверждено, что с гидродинамической точки зрения для обеспечения сплошности потока жидкости максимальная доля катализатора Pt/СДВБ (диаметр гранул 0,8-1,2 мм) в смеси с гидрофильной насадкой (СПН 3х3х0,2 мм) не должна превышать 20 об. %, а наибольшее влияние на характер движения жидкости оказывает способ запуска колонны;

5. С использованием полученной базы физико-химических данных о составляющих процесса каталитического изотопного обмена в системе вода-водород выявлены закономерности влияния параметров его проведения на эффективность массообмена. Обнаружено существенное влияние конкурентной адсорбции паров воды и водорода на активных центрах катализатора на скорость каталитической составляющей процесса, а также показано, что снижение отношения потоков водяной пар/водород приводит к падению коэффициента массопередачи.

Практическая и теоретическая значимость работы.

1. Полученная в работе база физико-химических и гидродинамических данных расширяет возможности практического применения исследуемой технологии для разделения изотопных смесей водорода.

2. Результаты настоящей работы использованы для наработки опытной партии гидрофобного катализатора для системы нормализации изотопного состава тяжеловодного замедлителя реактора ПИК (Договор №26.05-Д-1-1/2018 от 29.12.2017).

3. Предложен метод исследования структуры потоков в колонне, позволяющий определять оптимальное соотношение гидрофобной и гидрофильной составляющей для загрузки противоточной колонны изотопного обмена.

Финансовая поддержка. Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ грант № 19-38-90014 Аспиранты, грант № 18-33-00545 мол_а и грант № 20-08-00452 А.

Методология и методы исследования. Методологическая основа диссертации представлена анализом современной научной литературы по теме работы, а также общепринятыми методами проведения лабораторных исследований и обработки экспериментальных данных. В работе для исследования носителей катализаторов использовались методы низкотемпературной адсорбции азота, дифференциально-термического анализа и масс-спектрометрии. Для исследования параметров насадочно-каталитического слоя использовался метод импульсного ввода трассера, а для изучения массообменных характеристик процесса изотопного обмена – современные физико-химические методы изотопного анализа.

Положения, выносимые на защиту:

- влияние состава гидрофобизирующей пропитки полимерами из класса силанов на гидрофобность и термостойкость Pt катализаторов на основе Al_2O_3 ;

- влияние способа синтеза и предварительной подготовки носителя СДВБ на активность Pt катализатора на его основе в реакции изотопного обмена водорода с парами воды;

- влияние параметров упаковки колонны смесью гидрофобного катализатора и гидрофильной насадки, способа ее запуска и условий проведения эксперимента (плотность орошения, поток газа) на гидродинамические условия движения жидкости в насадочно-каталитическом слое;

- влияние параметров проведения процесса (температура, давление, способ запуска) на суммарную эффективность процесса ХИО в системе вода-водород и скорость протекания его стадий фазового и каталитического изотопного обмена (ФИО и КИО).

Апробация работы. Материалы работы докладывались и обсуждались на XVI международной научной конференции и школы молодых учёных «Физико-химические процессы в атомных системах», на XIII Международном конгрессе молодых ученых по химии и химической технологии МКХТ-2017, на XVI Международном конгрессе молодых ученых по химии и химической технологии МКХТ-2020, на 13-ой Международной школе молодых учёных и специалистов имени А.А. Курдюмова "Взаимодействие изотопов водорода с конструкционными материалами" (IHISM'19 JUNIOR), на 7-ой Международной конференции и 14-ой Международной школе молодых учёных и специалистов имени А.А. Курдюмова "Взаимодействие изотопов водорода с конструкционными материалами" (IHISM'21) и на международной конференции Tritium 2019: 12th international conference on tritium science & technology/

Публикации: Всего по теме диссертации опубликовано 15 научных работ, в том числе в изданиях, рекомендованных ВАК – 9 (из них 7 в изданиях, индексируемых Scopus и Web of Science), в сборниках тезисов докладов научных конференций – 6. Получен 1 патент РФ.

Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, выводов, списка условных обозначений и сокращений, списка цитируемой литературы и приложения. Работа изложена на 159 страницах, содержит 15 таблиц и 68 рисунков. Список литературы включает 126 наименований.

Обоснованность научных положений и выводов и достоверность полученных данных базируется на применении классических методов расчета массообменных и гидродинамических характеристик и комплекса современных методов исследования (кондуктометрия, жидкостная сцинтилляция, дифференциальный термический анализ, масс-спектрометрия), результаты которых дополняют друг друга и согласуются с результатами других авторов.

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Особенности химического изотопного обмена в системе вода-водород

С момента получения дейтерия методом электролиза воды (1934 г. Рьюкан, Норвегия) исследователи разных стран разработали множество более экономичных с точки зрения затрат энергии способов. Авторы [1] приводят подробное сравнение технологий и описание преимущества каждой из них. На сегодняшний день наиболее актуальными являются методы, представленные на рисунке 1 [1,2].

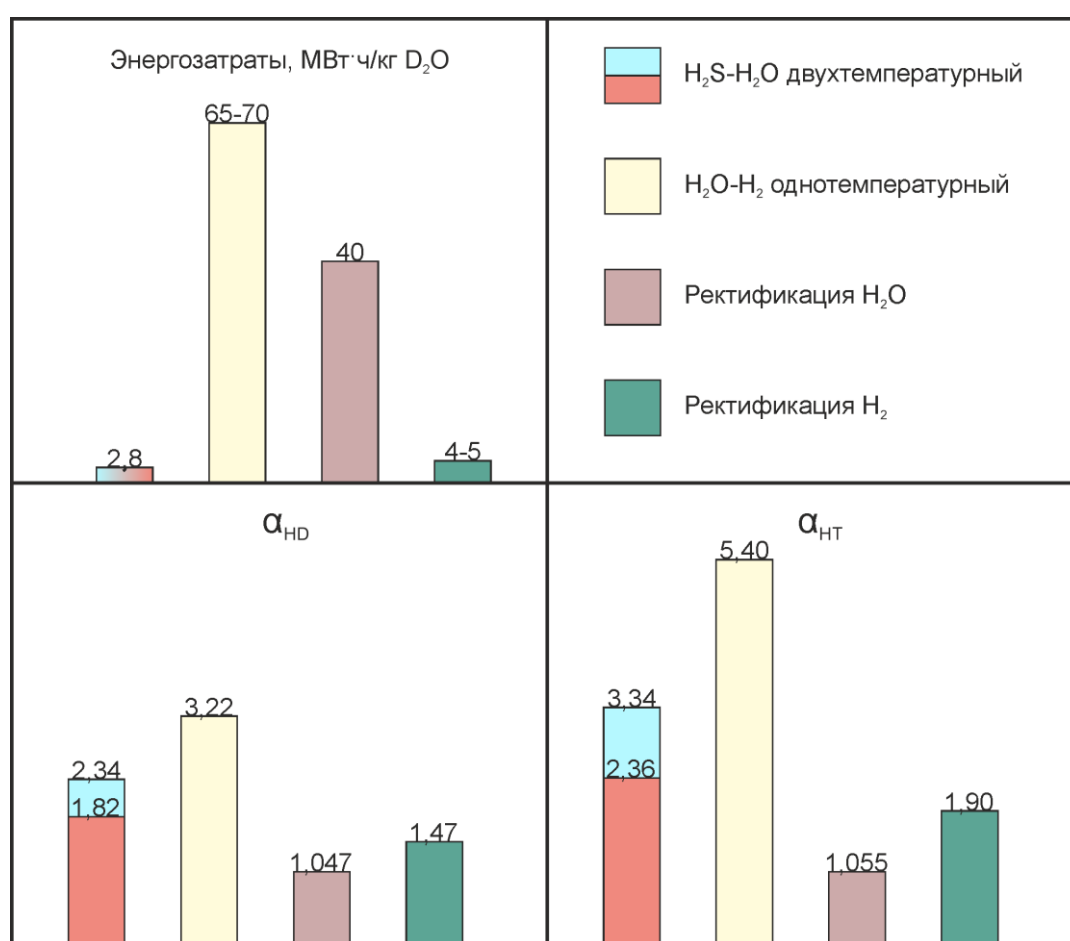


Рисунок 1 – Наиболее перспективные методы разделения изотопов водорода

Несмотря на большие энергозатраты (см. рисунок 1), связанные с использованием электролизера в качестве нижнего узла обращения потоков, система вода-водород представляет большой интерес для разделения изотопных смесей водорода [3,4]. Этот процесс успешно реализован в ряде развитых стран (Канада, США, Япония, Республика Корея, Россия) для решения следующих задач:

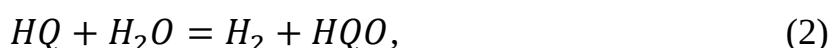
детритизация тяжеловодного замедлителя (отражателя) ядерных реакторов, переработка тяжеловодных отходов с целью получения кондиционной тяжелой воды.

Основными преимуществами данной системы являются: доступность реагентов, их низкая коррозионная активность, высокие значения коэффициента разделения. Эффективность процесса характеризуется величиной суммарного коэффициента разделения ($\alpha_{\text{хио}}$), связанного с коэффициентами разделения для стадий каталитического изотопного обмена ($\alpha_{\text{кио}}$) и фазового изотопного обмена ($\alpha_{\text{фио}}$) [1]:

$$\alpha_{\text{хио}} = \alpha_{\text{кио}} \cdot \alpha_{\text{фио}} \quad (1)$$

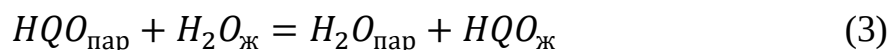
Для понимания промышленной применимости технологии и направления возможных путей ее интенсификации рассмотрим механизм протекания процесса изотопного обмена водорода с водой [5,6]:

1. Диффузия молекулярного водорода и паров воды и их адсорбция на поверхности гетерогенного катализатора;
2. Диффузия реагентов к активным центрам катализатора;
3. Реакция каталитического изотопного обмена (КИО) между сорбированными молекулами водорода и воды:

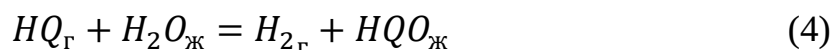


где Q – изотоп водорода D или T;

4. Десорбция продуктов изотопного обмена с поверхности катализатора в объем газовой смеси;
5. Реакция фазового изотопного обмена (ФИО) между жидкой водой и ее парами на поверхности насадочных элементов:



Результатом стадий 3 (см. уравнение 2) и 5 (см. уравнение 3) является суммарная реакция химического изотопного обмена (ХИО) между жидкой водой и газообразным водородом (уравнение 4)



Наличие жидкой воды предъявляет ряд требований к применяемым гетерогенным катализаторам. Так, для того чтобы осуществить процесс химического изотопного обмена между водородом и парами воды с применением гидрофильного катализатора были предложены устройства с отдельным контактом фаз. Принципиальная схема такой установки приведена на рисунке 2 [7]:

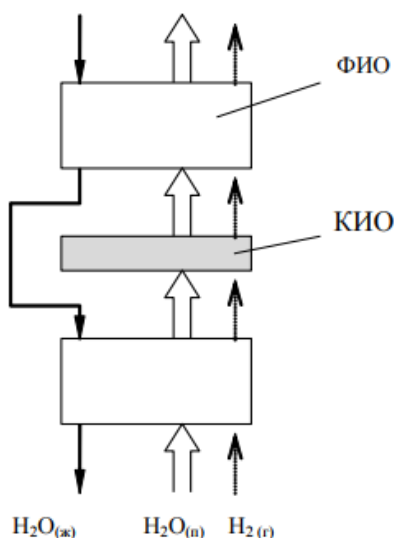


Рисунок 2 – Принципиальная схема процесса с пространственным разделением фаз

Прототипом разделительных устройств с пространственным разделением фаз можно считать установки, предназначенные для получения тяжелой воды в Трейле (Канада) [8]. Технологическая схема включала в себя стадию начального концентрирования (от 0,015 % до 2,3 %) и конечного концентрирования.

Для осуществления начальной стадии концентрирования использовался катализатор платина на углероде, а отдельный контакт фаз обеспечивали колпачковые тарелки (рисунок 3).

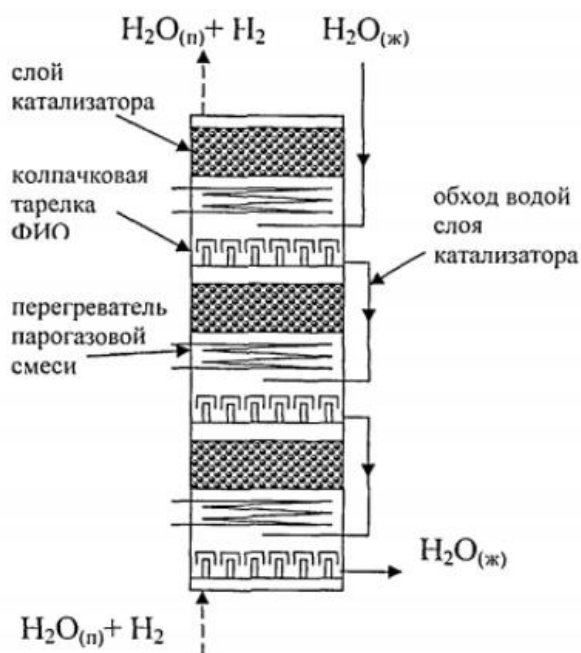


Рисунок 3 – Принципиальная схема установки в Трейле

Дальнейшее концентрирование производилось при помощи электролизных установок. Итоговая производительность завода составляла примерно 18 кг в сутки по тяжелой воде (99,8 % D₂O) [9].

Недостаток схем с пространственным разделением фаз – сложность конструкции колонны, большой объем разделительной аппаратуры, необходимый для создания противотока рабочих веществ и большие эксплуатационные затраты. Несмотря на то что завод в Трейле успешно функционировал с 1944 по 1956 год [9, 10], от этой схемы получения тяжелой воды пришлось отказаться: такие сложные конструкции не могли успешно конкурировать с другими методами разделения изотопов водорода.

Существенный прорыв в создании разделительных установок с использованием системы вода-водород начался после создания в 1972 г. Стивенсом [11] гидрофобного катализатора (Pt на угле, гидрофобизированном тефлоном). Это сделало возможным промышленную реализацию процесса химического изотопного обмена в одной колонне, послойно или смешанно заполненной гидрофобным катализатором и гидрофильной насадкой [12]. Вслед за этим подобные катализаторы были разработаны, испытаны и использованы для

создания, как минимум, лабораторных разделительных установок в Японии, России, Бельгии, Германии, Корее и Румынии [13-17]. Характеристики гидрофобных катализаторов все время улучшаются для повышения скорости третьей стадии процесса (реакция КИО, уравнение 2) за счет создания максимальной дисперсности платины на поверхности носителя, а также защиты поверхности от смачивания. В противном случае, пленка воды, возникающая на поверхности зерна катализатора, исключит доступ водорода и паров воды к активным центрам на поверхности катализатора и скорость реакции КИО снижается.

Для снижения уровня влияния стадий 1, 2 и 4 всего процесса возможно использование изменения распределения активного компонента по поверхности носителя [18]. Например, распределение типа «egg-shell» (поверхностное или корочковое распределение) используется, когда необходимо уменьшить вклад внутренней диффузии реагентов в общую скорость процесса или повысить его селективность. Объемное распределение необходимо при наличии каталитических ядов в реакционной смеси или возможности истирания внешней поверхности гранул во время проведения процесса. В литературе показано, что равномерность распределения активного компонента по сечению гранулы катализатора будет зависеть от силы взаимодействия адсорбционных центров носителя с молекулами прекурсора [19]. Если концентрация адсорбционных центров высока, то будет наблюдаться неравномерное распределение. Например, при приготовлении катализатора $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ из-за сильного взаимодействия между оксидом алюминия и гексахлорплатиновой кислотой, которая является широко используемым предшественником платины, кислота будет осаждаться на внешней оболочке носителя. Если HCl добавляется к маточному раствору платинохлористоводородной кислоты, то будет наблюдаться явление конкурентной адсорбции между HCl и платинохлористоводородной кислотой за активные центры носителя. В результате распределение платины станет более равномерным. Когда в раствор добавляются органические кислоты (щавелевая, лимонная или винная), которые связываются с поверхностью Al_2O_3 сильнее, чем

гексахлорплатиновая кислота, образуется структура типа яичного желтка «egg-yolk». Возможна также модификация готового катализатора путем его обработки раствором органической кислоты, что приведет к миграции активного компонента на поверхность носителя [20].

Для интенсификации стадии фазового изотопного обмена (ФИО) необходима развитая поверхность контакта жидкой и паровой фаз. Данное условие обеспечивает заполняющая в смеси с катализатором пространство колонны гидрофильная насадка с развитой поверхностью, повышению эффективности работы которой посвящено большое количество исследований. Одновременно в настоящее время проводятся работы по созданию лабораторных и опытных установок с отдельным контактом фаз, например, контактные устройства мембранного типа КУМТ (контактное устройство мембранного типа). Однако, пока такие работы носят поисковый и исследовательский характер [21].

На сегодняшний день процесс химического изотопного обмена в системе вода-водород успешно используется для решения конкретных практических задач. Так, жидкофазный каталитический обмен (Liquid Phase Catalytic Exchange, LPCE) и комбинированный электролиз и каталитический обмен (CECE - процесс), были признаны в качестве перспективных методов переработки тритированных вод для Международного термоядерного экспериментального реактора (ИТЭР) [22,23] Процесс разделения LPCE был разработан и используется в основном в следующих лабораториях: Chalk River, Канада [24]; PXTU и ПИЯФ, Россия [17, 25]; Япония, Atomic Energy Agency [26]; SCK-CEN-MOL, Бельгия [27]; ICSI, Румыния [28], а также на промышленном уровне в Wolsong Tritium Removal Facility – WTRF, Корея [29].

В заключение этого раздела отметим, что основные исследования в этих центрах ведутся в области улучшения и модернизации существующих установок, основанных на однотемпературной схеме реализации процесса изотопного обмена, с целью расширения перспектив их применения для решения задач разделения различных смесей изотопов водорода.

1.1.1 Примеры реализации однотемпературной схемы процесса ХИО в системе вода-водород

В настоящее время в промышленном масштабе процесс ХИО в системе вода-водород проводят по однотемпературной схеме при температурах порядка 330-345 К и атмосферном давлении. На практике процесс реализуют по простой технологической схеме, состоящей из колонны химического изотопного обмена (КХИО) и нижнего узла обращения потоков (НУОП) – электролизера (рисунок 4). Существенным недостатком данной схемы являются большие удельные энергозатраты. Например, для получения 1 кг тяжелой воды из сырья с природным содержанием дейтерия потребуется около 60 МВт·ч электроэнергии.

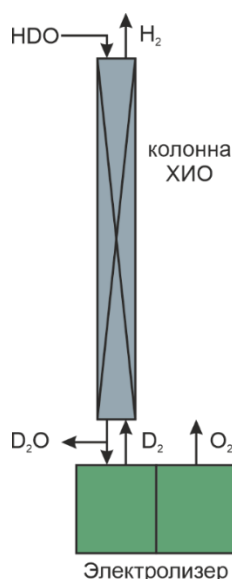


Рисунок 4 – Принципиальная технологическая схема процесса разделения изотопов водорода по однотемпературной схеме

В литературе можно найти много различных вариантов применения данного процесса. В работе [30] была описана установка для детритизации легководных отходов, функционирующая по СЕСЕ-технологии в городе Майамисбург, штат Огайо, США. (рисунок 5). Установка разделена на концентрирующую (нижняя) и исчерпывающую (верхняя) колонны. Обе колонны заполнены гидрофильной насадкой и гидрофобным катализатором. Потoki питания поступают в верхнюю колонну и между колоннами. Во время 48-часового запуска каждый поток питания

составлял 3 мл/мин. Максимальная концентрация трития в потоке питания для верхней колонны составляла 0,028 мкКи/л, тогда как для потока питания между колоннами 304 мкКи/л. Производительность электролизера 7,2 л/мин. После 46 часов эксплуатации, концентрация трития в обедненном потоке упала до 0,006 мкКи/л, а в воде электролизера возросла до 386 мкКи/л.

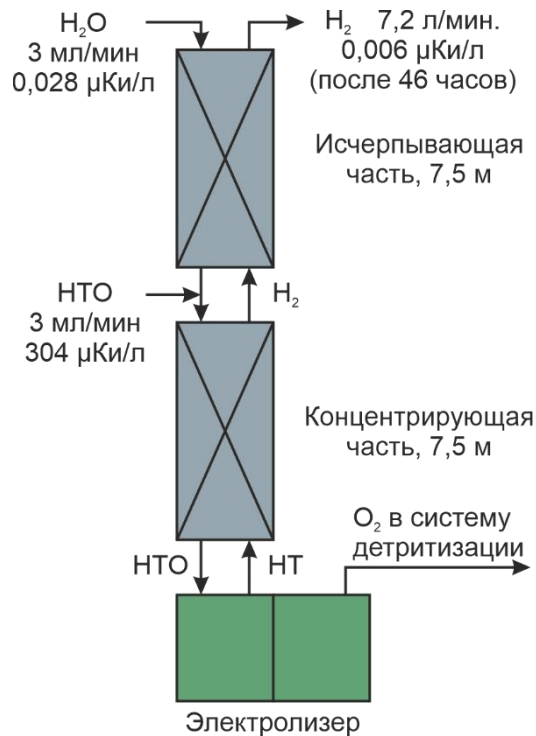


Рисунок 5 – Схема установки в Майамисбурге

Представленная на рисунке 5 установка реализована по открытой схеме, где вместо узла обращения потоков используется увеличенная исчерпывающая часть колонны, а очищенный от трития водород сбрасывается в атмосферу. По аналогичной схеме работает маломасштабная установка для удаления трития из тяжеловодных и легководных сбросных потоков в корейском научно-исследовательском институте атомной энергии KAERI (рисунок 6) [31].

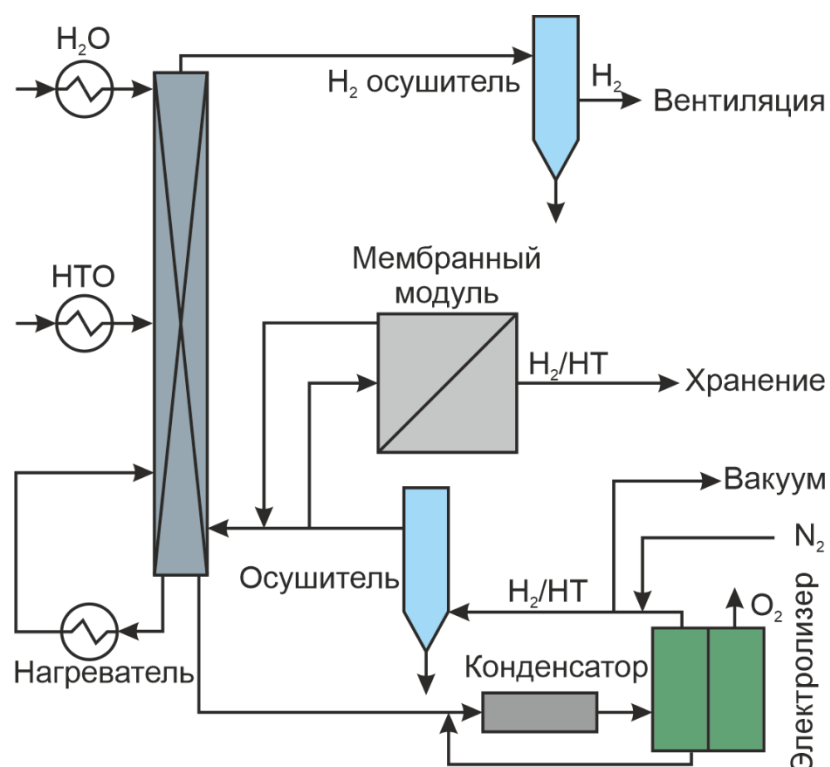


Рисунок 6— CECE-процесс для переработки тритиевых отходов в KAERI

Особое внимание следует уделить опытно-промышленной установке разделения изотопов водорода, которая успешно эксплуатируется в Петербургском институте ядерной физики (ПИЯФ, Гатчина) с 1995 года. Параллельно с проведением исследовательских работ CECE установка EVIO может работать в режиме переработки разбавленной тяжелой воды с концентрацией дейтерия не ниже 40 ат. % с производительностью до 10 т D₂O /год (концентрация дейтерия не ниже 99,9 ат. %), а также в режиме детритизации с производительностью до 2 т/год очищенной от трития тяжелой воды [32]. В данном исполнении также отсутствует верхний узел обращения потоков, вместо которого используется вторая колонна изотопного обмена (рисунок 7).

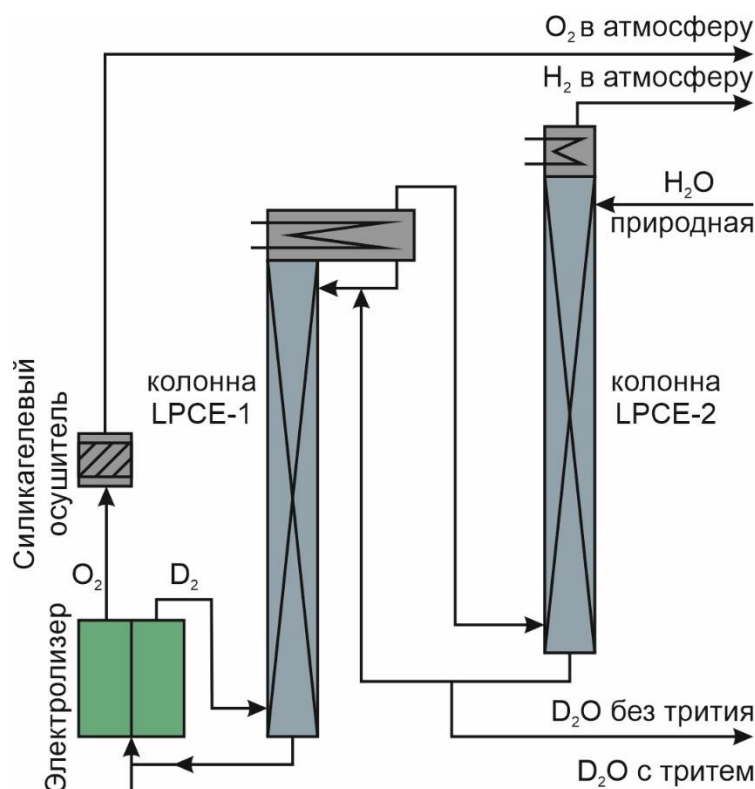


Рисунок 7– Принципиальная схема установки EVIO

Из-за значительных энергозатрат на электролитическое разложение воды, метод ХИО в варианте СЕСЕ-процесса не применяется для получения тяжелой воды из природного сырья, а используется как стадия большой многоступенчатой установки разделения изотопных смесей водорода. Так, в настоящее время в ПИЯФ завершается создание многофункциональной установки по удалению трития для тяжеловодного реактора ПИК. Особенность установки – возможность переработки водных отходов для получения тяжелой воды одновременно с извлечением трития и протия. Система состоит из электролизера, нескольких колонн ХИО изотопного обмена, колонны криогенной ректификации водорода и блока иммобилизации трития [33].

Подобная схема с узлом криогенной ректификации представлена в работах [34, 35]. Принципиальное устройство такой системы представлено на рисунке 8.

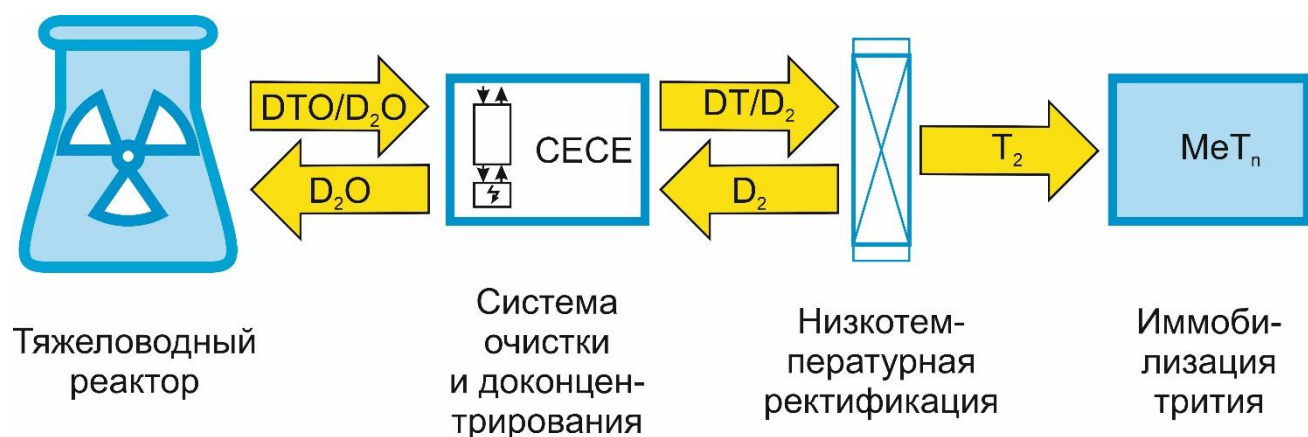


Рисунок 8 – Схема обращения с тритием на тяжеловодном реакторе типа CANDU

Все представленные выше схемы работают в режиме разделения изотопов без верхнего узла обращения потоков. Такой узел представляет собой блок окисления водорода, где необходимо безопасно осуществлять конверсию водорода в воду в условиях, близких к стехиометрическим. Отсутствие верхнего узла обращения потоков обусловлено рядом причин. Окисление на пламенной горелке больших потоков водорода является пожаро- и взрыво- небезопасным, а каталитическое окисление требует принятия особых мер, обеспечивающих эффективный отвод тепла от катализатора через промежуточную стенку. Существующие катализаторы на основе гидрофобных органических материалов, таких как СДВБ, тефлон и т.д., не выдерживают высоких температур (термостойкость до 150°C) [36]. В настоящее время можно найти большое число публикаций по разработке каталитических конверторов водорода с использованием термостойких катализаторов на основе гидрофильных или гидрофобных носителей [37-39]. Организацией Canadian Nuclear Laboratories (CNL) разработан ряд гидрофобных катализаторов стехиометрического окисления водорода [40], а также проведены испытания в условиях полупромышленной установки с производительностью $6 \text{ м}^3/\text{ч}$. В работе [41] разработан термостойкий гидрофобный катализатор и проведены его пилотные испытания в конвертере водорода в составе верхнего узла обращения потоков колонны изотопного обмена.

Несмотря на наличие публикаций об испытаниях таких конверторов в составе закрытой схемы СЕСЕ-установок [42] в большинстве случаев они не нашли промышленного применения [4, 43]

Проблема отсутствия надежного верхнего узла обращения потоков связана, в первую очередь, с недолговечностью используемых катализаторов. В работе [44] показано, что большой проблемой каталитического конвертора является его запуск и остановка – вода, которая конденсируется на катализаторе, закрывает активные центры, снижая эффективность процесса.

Таким образом, разработка термостойкого гидрофобного катализатора позволила бы не только разработать эффективный ВУОП и решить проблему безопасного сброса водорода в окружающую среду, но и реализовать процесс по двухтемпературной схеме, что позволило бы снизить энергетические затраты при разделении изотопов методом ХИО в системе вода-водород [36].

1.1.2 Двухтемпературная схема реализации процесса ХИО в системе вода-водород

Двухтемпературный метод разделения изотопов химического изотопного обмена в системе вода-водород позволит сократить энергозатраты и кардинально решить проблему узлов обращения потоков. Хорошо известно, что более 90 % всей тяжелой воды, производимой до сих пор в мире, было получено с использованием двухтемпературной технологии, но при использовании ХИО в системе вода-сероводород. Однако технологические и экологические недостатки метода, такие как необходимость глубокой дегазации воды, возможность образования элементарной серы, высокая коррозионная активность, токсичность и пожаро- и взрывоопасность сероводорода, привели к тому, что большинство американских и канадских заводов, работающих по этой технологии, сегодня закрыты [3].

Перспективность дальнейшего развития двухтемпературных установок с использованием системы $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2$ базируется на более резкой температурной зависимости коэффициента разделения в этой системе по сравнению с системой $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{S}$. Принципиальная схема такого процесса представлена на рисунке 9.

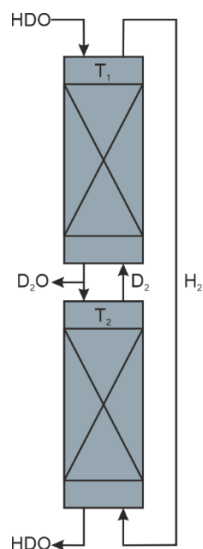


Рисунок 9 – Принципиальная схема двухтемпературной установки

В данном способе отсутствуют НУОП и ВУОП, а для обращения потоков используют температурную зависимость коэффициента разделения. В двухтемпературном методе разделения выходящий из холодной колонны T1 поток воды направляется в горячую колонну T2. За счет различия в коэффициентах разделения $\alpha_{T1} > \alpha_{T2}$ (с ростом температуры коэффициент разделения снижается) в холодной колонне будет происходить перенос тяжелого изотопа из газовой в жидкую фазу, а в горячей колонне обратный перенос из воды в газовую фазу. Максимальная концентрация тяжелого изотопа достигается между колоннами T1 и T2. Термическая стабильность и активность катализатора определяют возможную максимальную разницу температур между холодной и горячей колонной.

Канадские ученые создали термостойкий гидрофобный катализатор, устойчивый при температурах до 443 К. Это позволило реализовать на практике двухтемпературный метод, на основе которого была разработана технология получения тяжелой воды с использованием в качестве сырья природного газа – CIRCE-процесс (Combined Industrially Reforming and Catalytic Exchange) [45]. Схема процесса представлена на рисунке 10.

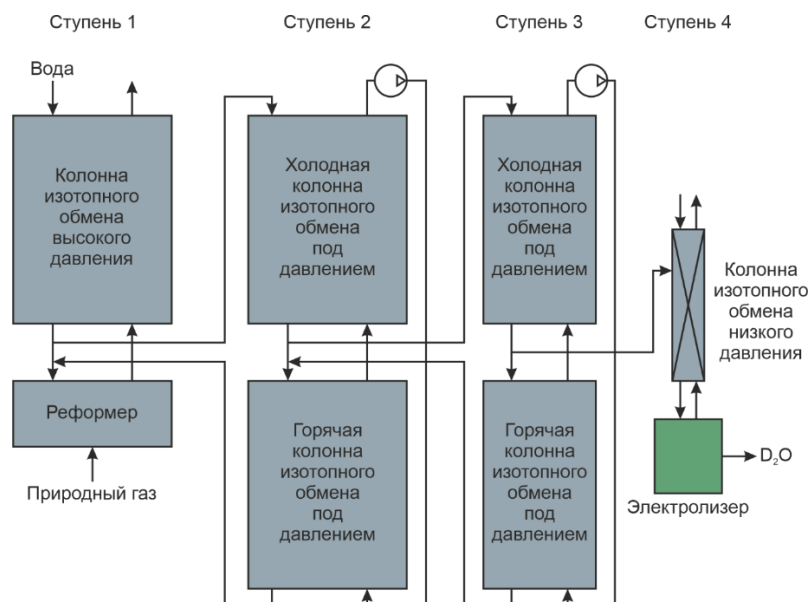
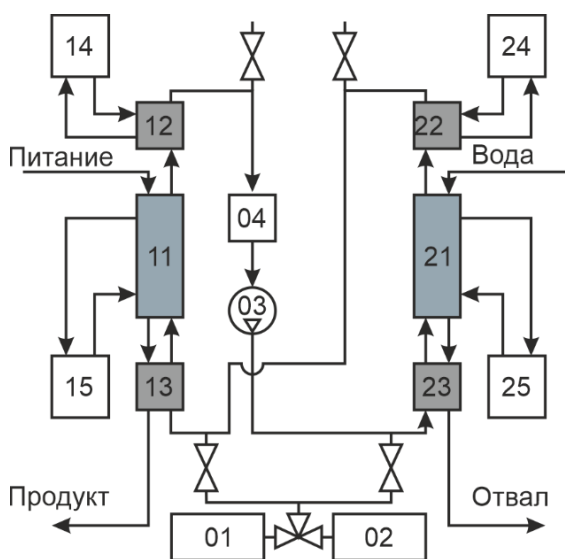


Рисунок 10 – Схема CIRCE-процесса

В [46] есть данные о лабораторных испытаниях и моделировании японскими учеными двухтемпературной схемы DTDP-CE (Dual temperature dual pressure chemical exchange), которая представлена на рисунке 11.



01 – баллон с H_2 , 02 – баллон с N_2 , 03 – циркуляционный насос, 04 – контроллер потока. Колонна 1 (низкая температура, низкое давление): 11 – колонна, 12 – конденсатор, 13 – куб, 14 – охлаждение, 15 – термостат. Колонна 2 (высокая температура, высокое давление): 21 – колонна, 22 – конденсатор, 23 – куб, 24 – охлаждение, 25 – термостат

Рисунок 11– Двухтемпературная схема DTDP-CE

В представленном эксперименте концентрация трития в исходной воде составляла 10 МБк/кг. Установка работала при температурах приблизительно 30°C в первой колонне и 70°C во второй колонне. Давление составляло 75-100 кПа в первой колонне и 102-200 кПа во второй колонне. Колонны были заполнены смесью катализатора марки Kogel сферической формы и кольцами Диксона. В проведенной серии экспериментов содержание катализатора в слое катализатор-насадка было выбрано равным 30 %. Эксперимент проводили следующим образом. Перед началом работ установка вакуумировалась, а затем полностью заполнялась водородом. Колонны 11 и 21 затем заполняли тритиевой водой с концентрацией около 10 МБк/кг с целью предварительного смачивания. После предварительного смачивания колонн вода, содержащая тритий, спускалась в приемные кубы 13 и 23, после чего начиналась подача сырьевого потока и отбор отвального и продуктового потоков воды. Концентрация трития в питающей воде также составляла 10 МБк/кг. Далее запускалась циркуляция газообразного водорода путем включения диафрагменного насоса 3. Концентрацию трития в образцах измеряли с помощью жидкостного сцинтилляционного спектрометра. Полученные в ходе эксперимента профили концентраций представлены на рисунке 12.

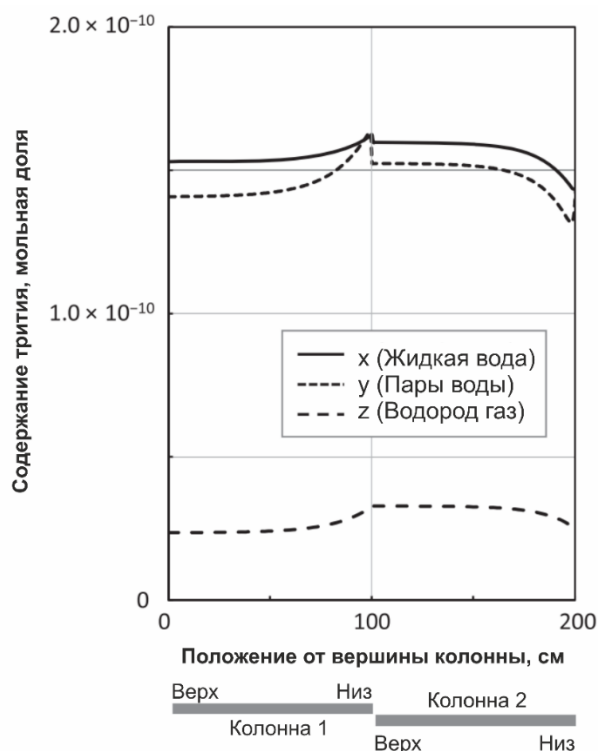


Рисунок 12 – Профиль концентраций в DTDP-СЕ колонне

Авторы делают вывод о том, что данная система позволяет отделить тритий, а расчетные значения коэффициентов разделения совпадают с экспериментальными, что позволяет сделать вывод о правильности методики расчета.

Из представленных выше литературных данных видно, что основным объектом СЕСЕ-процесса является колонна каталитического обмена, заполненная гидрофобным катализатором и гидрофильными контактными устройствами. А предмет исследования – влияния способа загрузки и запуска колонны на ее производительность и эффективность.

1.2 Контактные устройства для колонн ХИО

1.2.1 Гидрофобные катализаторы активации молекулярного водорода

Важнейшим компонентом реакции изотопного обмена между водородом и водой является гидрофобный катализатор. Из описания работающих установок можно выделить требования, которые выдвигаются к таким катализаторам.

1) Каталитическая активность. Высокие значения этого параметра позволяют сокращать количество дорогостоящего катализатора и/или сокращать объемы используемой аппаратуры, что, в конечном счете, также отражается на экономических показателях.

2) Химическая инертность. Выполнение данного параметра позволяет снизить риски разрушения или деактивации катализатора.

3) Механическая прочность.

4) Гидрофобность. Свойство, для количественной характеристики которого используется понятие угла смачивания: если угол смачивания больше 90° , то эта поверхность относится к несмачиваемым (гидрофобным).

5) Термическая стойкость. Позволяет проводить процесс при повышенных температурах с сохранением всех свойств катализатора.

6) Гидравлические характеристики (размер, форма и плотность зерен катализатора) – определяются компромиссом между стремлением понизить внутреннее диффузионное торможение и не превысить допустимую величину гидравлического сопротивления.

Принципиальные различия в составе катализаторов активации водорода связаны с используемым металлом и носителем. В качестве активных металлов в реакциях окисления водорода и его ХИО с водой чаще всего используют платину или палладий, которые хорошо зарекомендовали себя в такого рода реакциях.

Основными методами приготовления гидрофобных катализаторов являются:

- нанесение Pt непосредственно на гидрофобный носитель, такой как политетрафторэтилен (ПТФЭ) или сополимер стирола и дивинилбензола (СДВБ) [47];
- покрытие платиновых катализаторов на традиционных носителях (например, Pt/C, Pt/Al₂O₃; Pt/SiO₂) водоотталкивающими агентами, такими как силикон или тефлоновая эмульсия [48, 49].

Таким образом, в зависимости от используемого носителя, катализаторы изотопного обмена можно разделить на гидрофобные (с использованием гидрофобной подложки из полимерных материалов) и модифицированные (с использованием стандартной неорганической подложки, модифицированной гидрофобным материалом).

На данный момент существует большое количество разнообразных работ по синтезу катализаторов на гидрофобной органической подложке, в качестве которой используются различные полимерные материалы: СДВБ, полимер Porapak Q (сополимер этилвинилбензола и дивинилбензола), ПТФЭ и полистирол.

Самым первым из гидрофобных катализаторов стал канадский катализатор Стивенса, который по своей природе является гидрофобизированным [11]. Изначально гранулы уже известного катализатора Pt/Al₂O₃ покрывали тонким слоем полимера на основе силикона. Эти работы привели к созданию нескольких катализаторов с использованием в качестве носителя пористого тефлона или активированного угля, гидрофобизированного тефлоном (катализаторы типа Pt/C/PTFE), использующихся фирмой AECL (Atomic Energy of Canada Limited) в установках разделения изотопов водорода по CECE и LPCE технологиям как для изотопного обмена, так и для каталитического окисления водорода [50]. Работы в этом же направлении проводились в Бельгии, где был создан катализатор типа Pt/C/PTFE, изготовленный путем осаждения платины на активированном угле с последующим его смешением с порошковым тефлоном и прессованием в гранулы [51]. Аналогичные технологии разработаны также в Румынии [52, 53], Германии [54] и Китае [55].

В России активно используется катализатор РХТУ-3СМ (Pt на СДВБ). Катализатор был синтезирован в РХТУ им. Д.И. Менделеева [17] (активность не более 15 с^{-1} и термическая стабильностью до 383-388 K) и успешно эксплуатируется около 25 лет на опытной установке «ЭВИО» в Санкт-Петербургском институте ядерной физики [25]. Этот катализатор представляет собой сферические гранулы сополимера стирола и дивинилбензола диаметром 0,8-1,2 мм с нанесенной платиной в количестве 0,4-1,0 % [32,56].

С целью понижения стоимости данного катализатора рассматривалась возможность использования в качестве активного металла палладия [57]. Результаты опытов показали, что данный катализатор проявляет каталитические характеристики ниже, чем у платинового, однако его стоимость в 4 раза меньше, что делает применение катализатора на палладиевой основе целесообразным.

В работах [58,59] описано применение катализатора РХТУ-3СМ в узлах окисления водорода в смеси с кислородом, что позволяет делать выводы о более высокой термостойкости, чем заявленная ранее.

Несколько катализаторов на носителе СДВБ были синтезированы и испытаны в Южной Корее. В работе [31] проводились испытания такого катализатора в различных условиях. Катализаторы Pt/СДВБ производятся в Китае [60] и Японии. Японский катализатор производства Showa Engineering Co носит название Kogel. В работе [61] описаны испытания нового катализатора Pt/ASDBC (сополимер алкилстирола и дивинилбензола) применительно к окислению трития при комнатных температурах.

Методы приготовления подобных гидрофобных катализаторов схожи. Их суть заключается в насыщении гранул СДВБ раствором предшественника, например, $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, до требуемой концентрации Pt на единицу массы носителя [62]. После насыщения кислотой носитель выдерживается в токе водорода для восстановления металлической Pt. Несколько сложнее происходит приготовление катализатора Pt/C/PTFE, так как добавляются стадии прессования и спекания гранул.

В целом, представленные катализаторы имеют практически одинаковую каталитическую активность, а их гидрофобность и термостойкость определяются свойствами подложки. Так, согласно [63] катализаторы на СДВБ имеют угол смачивания 110° . Однако, есть работы, где с помощью изменения условий приготовления можно достичь угла смачивания в 132° [64]. Катализаторы типа Pt/C/ПТФЭ обладают большим углом смачивания – 125° , и есть работы, где данное значение было увеличено до 150° [65].

В работе [64] описана новая технология приготовления супергидрофобного и супераэрофильного (SHBAL) композитного катализатора Pt @ MIL-101 / поливинилиденфторид (ПВДФ, Pt@MIL-101/PVDF) для реакций изотопного обмена между водородом и водой. Данный катализатор показал супергидрофобные свойства со значением краевого угла 156° . Также наблюдались его супераэрофильные свойства, которые приводят к разрыву пузырьков водорода на каталитической поверхности вокруг точки трехфазного контакта с углом контакта пузырьков 0° , что способствует эффективному обмену между водяным паром и водородом. Композит Pt @ MIL-101/PVDF был изготовлен в три этапа. Сначала порошок Pt @ MIL-101 диспергировали в ацетоне в ультразвуковой ванне. Затем раствор ПВДФ (7,5% в диметилформамиде) добавляли к суспензии Pt @ MIL-101. Далее ацетон удаляли роторным испарением и получали суспензию Pt @ MIL-101/PVDF, которая медленно превращалась в гель путем постепенной адсорбции водяного пара в течение недели. На последней стадии ДМФ в матрице композита заменяли на деионизированную воду и подвергали сублимационной сушке. Исследователи синтезировали для сравнения стандартный катализатор на СДВБ и провели сравнительный эксперимент изотопного обмена между водородом и водой в колонне, заполненной смесью гидрофобного катализатора и гидрофильной насадки. В результате было показано, что несмотря на одинаковое содержание платины в образцах, стандартный катализатор на СДВБ показал худшую эффективность, чем новый композитный катализатор Pt @ MIL-101/PVDF. Однако, о методике приготовления катализатора на СДВБ в данной работе не сообщается.

Из рассмотренной литературы видно, что оптимизация методики приготовления гидрофобного катализатора заключается в варьировании параметров органического носителя, таких как размер пор, удельная поверхность и подбор полимера с наиболее перспективными свойствами.

Общим минусом всех органических катализаторов является низкая термостойкость подложки из-за физических свойств углеводородных и фторсодержащих полимеров, сложность синтеза самой подложки, и, в следствие этого, высокая цена. Небольшие размеры синтезированных из полимера гранул также оказывают отрицательное влияние из-за ограничения пропускной способности колонных аппаратов. Возможной альтернативой гидрофобным катализаторам на полимерной подложке могут служить гидрофобизированные катализаторы на неорганической основе [66, 67]. Такой основой могут быть коммерческие носители (SiO_2 или Al_2O_3), поверхность которых модифицируется гидрофобными добавками (рисунок 13).

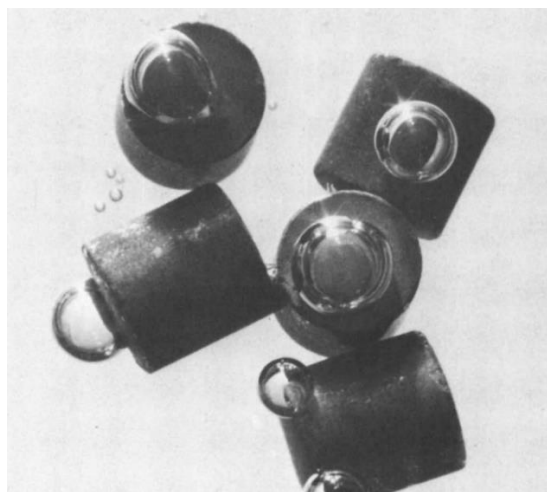


Рисунок 13 – Катализатор $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$, обработанный силиконом Dow Corning 773 и погруженный в воду [68]

Для создания на поверхности подложки полимерного покрытия существуют физико-химические и химические методы. Для гидрофобных катализаторов наиболее популярным является метод химической прививки, который позволяет получить более стабильные покрытия. При химической прививке функциональные

группы гидрофобизирующих полимеров реагируют с реакционноспособными группами подложки, за счет чего образуются ковалентные связи [69].

Механизм создания связи между полимером и подложкой включает в себя четыре стадии, проиллюстрированные на рисунке 14:

1. Гидролиз полимера
2. Конденсация полимера на подложке
3. Создание водородных связей с OH-группами на поверхности носителя
4. Создание ковалентных связей с материалом подложки

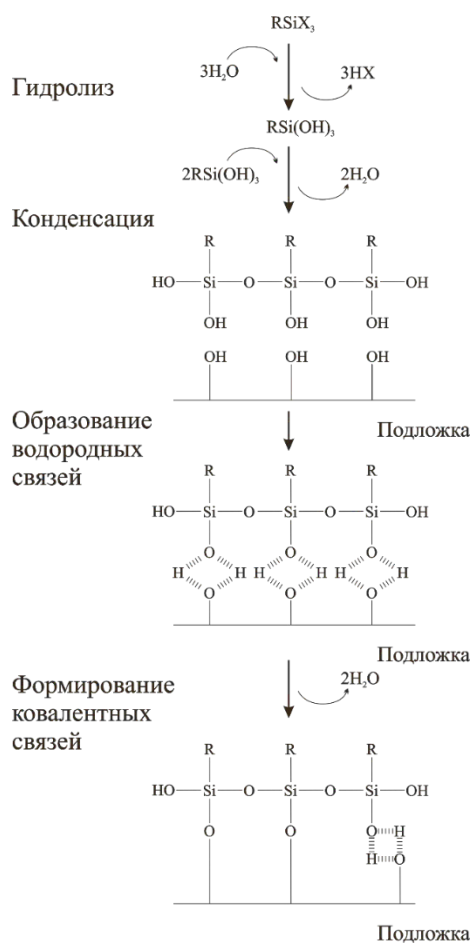


Рисунок 14 – Механизм гидрофобизации поверхности Al_2O_3 силосанами

Наиболее эффективными гидрофобизаторами являются силаны, кремнийорганические смолы и силоксаны [70, 71]. Например, в патенте [72] описывается способ получения гидрофобных катализаторов путем обработки носителей модификатором на основе метилтриметоксисилана с термостойкостью до 600°C .

В работе [71] был протестирован целый ряд органических соединений – силанов. Полученные образцы были испытаны на термостойкость вплоть до 600°C. Среди протестированных соединений наиболее эффективным также, как и в уже упомянутом патенте, оказался метилтриметоксисилан, единственный реагент, сохраняющий пик, соответствующий в ИК-спектре метильной группе, даже после воздействия температуры в 600°C.

В работе [39] показано, что гидрофобный Pt/SiO₂ катализатор, с коммерческим названием ТКК-Н1Р, произведенный компанией TANAKA KIKINZOKU KOGYO, может быть улучшен, если вместо метилтриметоксисилана использовать диметилдиметоксисилан, так как он имеет больше углеводородных радикалов, образующих гидрофобный слой. В литературе также есть работы по использованию в качестве гидрофобизирующего агента 1Н, 1Н, 2Н, 2Н-тридекафтор-н-октилтриэтоксисилана (FAS) [73]. Процесс гидрофобизации происходил по распространенному методу пропитки. Подложку выдерживали в течение суток в 2% растворе FAS в этаноле. Угол смачиваемости поверхности после обработки составил 145°.

В работе [41] были синтезированы высокотемпературные гидрофобизированные катализаторы для низкотемпературного каталитического конвертора водорода с термостойкостью покрытия не менее 350°C. В качестве носителя использовались гранулы Al₂O₃, а в качестве гидрофобизирующего агента использовались эмульсия на основе полиалкилсилоксанов и высокодисперсный порошок диоксида кремния. В ходе сравнительных экспериментов в низкотемпературном конверторе водорода было показано, что разработанные катализаторы по термостойкости превосходят катализатор на СДВБ РХТУ-3СМ, а их каталитические свойства сохраняются при 40-часовом испытании.

Исходя из литературных данных, можно выделить два наиболее распространенных метода обработки поверхности носителей: пропитка в гидрофобизирующих растворах (однократная или многократная) с последующим нанесением активного металла, либо предварительное нанесение активного металла на подложку, с последующей гидрофобизацией. Так, в работе [74]

проведено сравнение двух этих методик, а также сравнение 1, 2 или 5 кратной выдержки в растворе гидрофобизатора. Сравнение краевых углов смачивания показало, что наибольшими гидрофобными свойствами обладал катализатор со стадией модификации после нанесения активного металла при 5-ти кратной выдержке в растворе гидрофобизатора. Из этого можно сделать вывод, что гидрофобность катализатора возрастает с увеличением плотности привитых углеродных цепей.

1.2.2 Типы насадочных элементов для процесса ХИО в системе вода-водород

Как было отмечено ранее, для обеспечения высокой эффективности процесса химического изотопного обмена важна не только каталитическая составляющая, но и обмен между жидкой водой и ее парами, для которого большое значение имеет развитая площадь поверхности контакта фаз. Поверхность контакта фаз создается путем образования подвижной пленки жидкости на поверхности твердых насадочных тел, заполняющих рабочий объем колонны, где пар движется противотоком в свободном пространстве элементов насадки.

Насадка должна соответствовать определенным параметрам: иметь максимальную удельную поверхность и долю свободного объема, низкое гидравлическое сопротивление, достаточно высокую прочность и химическую стойкость для случаев агрессивных сред и, при этом, не вносить большого вклада в капитальные затраты. Любая насадка должна очень хорошо смачиваться жидкостью и равномерно распределять фазы, вступающие во взаимодействие по сечению аппарата. Однако насадки, которая бы в полной мере соответствовала всем указанным требованиям, не существует. В связи с этим, к каждому аппарату и процессу приходится подбирать наиболее подходящее контактное устройство задаваясь теми или иными критериями оптимальности [75].

Различают регулярные (структурированные) насадки, образующие геометрически правильные каналы для прохода пара, и нерегулярные (насыпные), когда элементы насадки, располагаясь в слое стохастически, образуют извилистые

каналы неправильной формы. В таблице 1 представлен перечень существующих установок ХИО в системе вода-водород и используемых в них контактных устройствах в сочетании с гидрофобным катализатором.

Таблица 1 – Основные типы загрузок катализатор/насадка в колоннах изотопного обмена [76, 77]

Страна	Тип загрузки	Рабочие параметры	Габариты колонны
Бельгия	Кольца Диксона 67 % + Pt/C/PTFE катализатор 33 %	Атмосферное давление, 40°C,	Диаметр – 30 мм; Высота – 2 м.
Россия	Послойная загрузка катализатора Pt/СДВБ и спирально-призматической насадки СПН из нержавеющей стали	Давление 0,13-0,4 МПа, 20-60°C [32]	Диаметр – 96 мм; Высота – 7,3 м.
Япония	Раздельные слои катализатора Pt/СДВБ с гидрофильной насадкой Мас Mahon	Атмосферное давление, 77°C	Диаметр – 140 мм; Высота – 7-12 м.
Канада	Нерегулярная насадка 50 % + Pt/C/PTFE катализатор 50 %	Атмосферное давление, 25°C	-
Румыния	1. Раздельные слои катализатора Pt/C/PTFE с нерегулярной насадкой 2. Регулярная насадка с катализатором Pt/C/PTFE	1. Атмосферное давление, 60°C 2. Давление 130-150 кПа, 70°C	Диаметр – 80 мм; Высота – 3 м. Диаметр – 100 мм; Высота – 5 м.
Корея	Раздельные слои регулярной насадки Sulzer CY + Pt/СДВБ	Давление 120-145 кПа, 70-73°C	Диаметр – 600 мм; Высота – 20 м.

Основным преимуществом структурированных или регулярных насадок является высокая пропускная способность и заданные каналы для движения газа и жидкости. Такие устройства чаще всего изготавливаются из металлических листов

или сеток. В качестве характеристики размера каналов, образуемых в таких насадках, обычно принимают расстояние между листами или витками.

Отличительной особенностью регулярных насадок является слабая зависимость массообменных характеристик при переходе от лабораторных установок малого диаметра к промышленным, что позволяет увеличить эффективность и производительность разделительных установок. Для этого, как правило, подбирается оптимальная форма контактного элемента [78].

Одним из лидеров в области производства регулярных насадок является фирма Sulzer AG. Такая насадка изготавливается из гофрированных вертикальных полосок нержавеющей стальной сетки. В зависимости от угла гофрирования различают два основных типа регулярной насадки: X с углом наклона гофра 60° и Y с углом наклона гофра 45° . Изменение угла гофрирования позволяет варьировать пропускную способность и эффективность массообмена [79]. Можно выделить распространенные сетчатые насадки BX и CY, а также BX Plus и CY Plus, которые при той же эффективности, как BX и CY, обладают более низким гидравлическим сопротивлением. Из всех регулярных контактных устройств наиболее часто используется насадка Mellapak. Насадка Mellapak Plus (последнее поколение насадки Mellapak) имеет характерный вид гофра, представленный на рисунке 15. Преимущества такой геометрии профиля заключается в плавном изменении направления газового потока на границе между двумя элементами насадки.

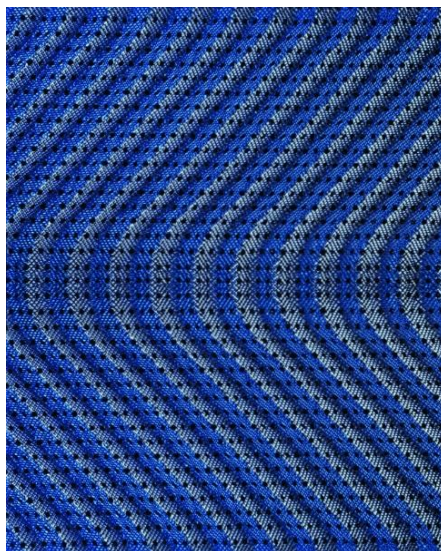


Рисунок 15 – Внешний вид гофра насадки Mellapak Plus

Насадка Sulzer Mellapak 750 Y из нержавеющей стали исследовалась в работах [80, 81] применительно к процессу фазового изотопного обмена воды как способу детритизации газовых потоков. В исследовании показано, что на такие контактные устройства существенно влияет способ запуска колонны. Так, при использовании сухой насадки высота, эквивалентная теоретической ступени разделения (ВЭТС), по сравнению с предварительно затопленной увеличивается в 50 раз. Замена материала контактного устройства (нержавеющая сталь) на оксидированную медь позволяет уменьшить эту разницу и ВЭТС изменяется всего в 2 раза. К недостаткам насадок фирмы Sulzer, как и в случае нерегулярных насадок, можно отнести чрезвычайно высокую удельную стоимость.

Среди российских разработок можно выделить рулонную ленточно-винтовую насадку (РЛВН), разработанную сотрудниками РХТУ им. Д.И. Менделеева [82]. Насадка изготавливается из гофрированных полос, при этом винтовой характер насадки ведет к тому, что блок насадки может быть любой произвольной высоты. По мнению авторов разработки, отсутствие стыков в местах соединения блоков внутри царг колонны для РЛВН обеспечивает более равномерное распределение жидкости, что обуславливает значительно большую (примерно в 1,5-2 раза) пропускную способность по сравнению с импортным прототипом [82].

Особенностью загрузки колонны для процесса химического изотопного обмена с использованием регулярной насадки является наличие гидрофобного катализатора, который усложняет привычное заполнение колонн. Для реализации потенциала регулярных контактных устройств возможна секционная загрузка блоков, состоящих из контактного устройства и слоя гидрофобного катализатора. Вариант с использованием коммерческой насадки Sulzer CY с катализатором Pt/СДВБ представлен в работе [29]. Данная схема предложена для использования на установке очистки воды от трития WTRF в Южной Корее. В более ранних публикациях такое решение использовалось для изучения дезактивации катализатора в присутствии паров воды [83]. Каждая секция двух последовательных колонн состоит из трех частей: массообменного насадочного

слоя, отдельного слоя катализатора и распределителя жидкости. Количество загружаемого катализатора – 30 л на одну секцию. Внутреннее устройство каждой секции показано на рисунке 16.

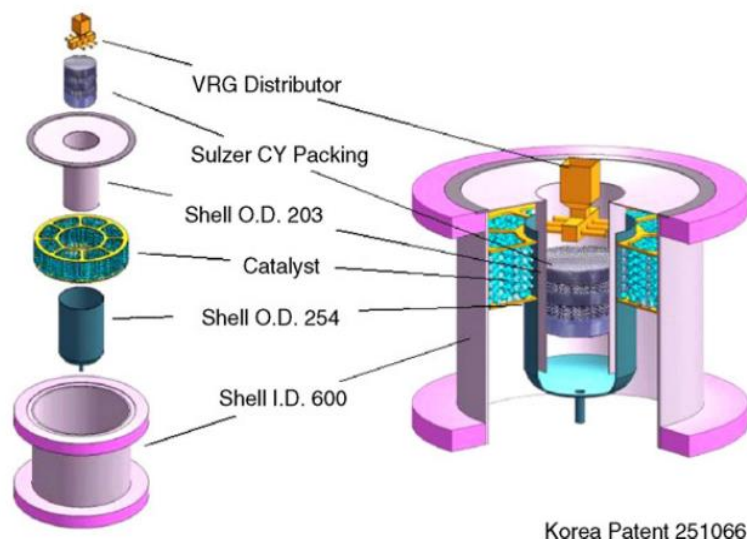


Рисунок 16 – Структура секций в колонне изотопного обмена на заводе по извлечению трития в Корее

Диаметр таких колонн 0,6 м, а высота каждой около 20 м. Рабочая температура 70-73,3°C. Поток тяжелой воды равен 100 кг/час.

Увеличение пропускной способности колонн химического изотопного обмена с помощью секционирования также предложено в работе [4, 84]. В этом случае колонна оснащена каталитическим блоком COMPACK C-P 001, который произведен в Национальном научно-исследовательском институте криогеники и изотопных технологий ICSI в Румынии. Блок состоит из регулярной насадки из нержавеющей стали и гидрофобного катализатора Pt/C/PTFE. Стоит отметить, что авторы указывают на то, что катализатор был размещён в гидрофильных каналах насадки после тщательно продуманной компоновки. Для изучения нового каталитического блока COMPACK C-P 001, была спроектирована и построена лабораторная установка со стеклянной колонной высотой 1400 мм и диаметром 100 мм, что позволило визуализировать потоки технологических жидкостей. Предполагается, что подобная конструкция будет использована для системы

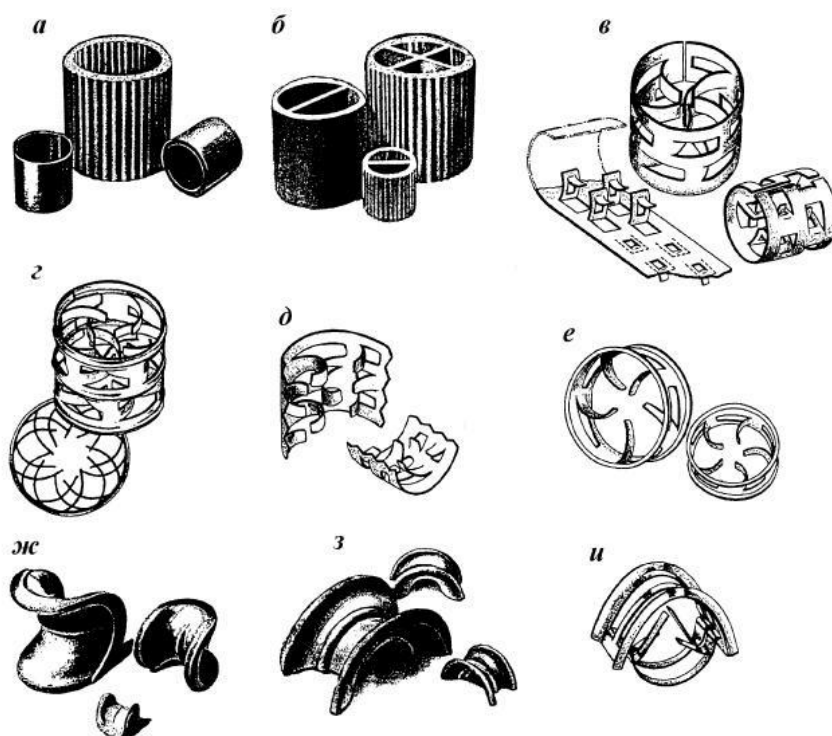
детритизации воды румынских энергетических тяжеловодных реакторов, а также для создания многоцелевой установки для разделения изотопов водорода. Рабочие параметры были выбраны так, чтобы они были похожи на параметры системы детритизации реактора Чернаводской АЭС (CTRF). В работе были проведены два эксперимента со следующими рабочими параметрами: расход воды 3,8 кг/ч, расход газа 7,8 нм³/ч, номинальное давление 135 кПа, концентрация тяжелой воды 8 %, средняя температура колонны 70°C. ВЭТС составила около 27 см. Данные, полученные для COMPACK C-P 001, были использованы для моделирования процесса каталитического изотопного обмена. По итогам расчетов степень детритизации может увеличиться на 10 %. При тестовом запуске уже пилотной установки (высота 5 м, диаметр 102 мм) [34] поток жидкости по колонне составил 10 л/мин, а поток газа 14 нм³/ч. Рабочие параметры остались такими же, как в лабораторной установке. После определения профиля концентраций по тритию авторы работы отмечают, что для достижения заданных параметров процесса очистки высота колонны будет скорректирована до 6 м. Стоит отметить, что подобные варианты загрузки рассчитаны на увеличение производительности для переработки больших потоков в составе системы детритизации. Недостатками является невысокая эффективность разделения и сложность конструкции.

Для разделения изотопов легких элементов большое распространение получили мелкие высокоэффективные насадки из-за простоты использования и загрузки совместно с катализатором.

Характеристика нерегулярных контактных устройств выражается следующими параметрами:

- размер элемента (длина, ширина, высота или эквивалентный диаметр);
- насыпная плотность γ в кг/м³;
- доля свободного объема ϵ в м³/м³;
- удельная поверхность, $a_{уд}$ в м²/м³.

Первой промышленной нерегулярной насадкой стали кольца Рашига (отрезки трубок) малых размеров из различных материалов. Распространенные типы нерегулярных насадок представлены на рисунках 17-19.



а – кольца Рашига; б – кольца Рашига с перегородками; в – кольца Палля;
 г – кольца Ну-Пак фирмы “Norton”; д – полукольца Levarapak;
 е – кольца Cascade Mini-Rings фирмы “Glitsch”; ж – седла Берля; з – седла
 Инталлокс; и – седла Инталлокс фирмы “Norton”

Рисунок 17 – Нерегулярный (насыпные) насадки

Более усовершенствованными контактными устройствами являются кольца Палля (рисунок 17 в). В дальнейшем были предложены каскадные миникольца (КМК), высота элемента которых равна $1/3$ от диаметра. При хаотичной загрузке элементы самоорганизуются и принимают горизонтальное положение [85].

За рубежом для разделения изотопов наиболее широко используется насыпная насадка, называемая кольцами Диксона (рисунок 18) [86], элементы которой представляют собой цилиндрические кольца с высотой, равной диаметру, имеющие вертикальную перегородку. Кольца Диксона изготавливаются из металлической сетки.



Рисунок 18 – Внешний вид колец Диксона

Наибольшее применение в нашей стране при разделении изотопов легких элементов и в производстве высокочистых веществ получила спирально-призматическая насадка (СПН, насадка Левина), представляющая собой отрезки проволоочной спирали, навиваемой на трехгранный конус (рисунок 19).



Рисунок 19 – Внешний вид спирально-призматической насадки

Материалом для спирально-призматической насадки чаще всего служит проволока из нержавеющей стали диаметром 0,2-0,3 мм. Для улучшения смачиваемости насадка предварительно подвергается обезжириванию и обработке кислотной смесью с последующей тщательной отмывкой водой [87]. Для еще большего развития поверхности такой насадки используется медная проволока, которую подвергают чернению (обработка в окислителе) [88].

Как и в случае с регулярными контактными устройствами, лидером в производстве нерегулярных контактных устройств является фирма Sulzer AG,

которая выпускает насыпные насадки практически всех типов и из различных материалов. Стоит обратить внимание на насадку NeXRing, удельная поверхность которой остается большой при любой ориентации относительно потока [89].

Основным параметром насадочно-каталитических колонн для процесса ХИО в системе вода-водород является объемная доля катализатора. В работах [90, 91] показано, что применительно к LPCE процессу оптимальное соотношение между гидрофобным катализатором Kogel (1 масс. % Pt на сферических гранулах сополимера стирола и дивинилбензола диаметром $4 \pm 0,1$ мм) и гидрофильной насадкой (кольца Диксона диаметром 6 мм и высотой 6 мм, изготовленные из стальной сетки) составляет от 28,6 до 35 об. %. Для загрузок гидрофобного катализатора Pt/СДВБ (диаметр гранул 0,5-0,8 мм) и спирально-призматической насадки (с характерным размером $2 \times 2 \times 0,2$ мм) оптимальное соотношение катализатор-насадка обычно составляет 1 к 4 [92], а при увеличении содержания катализатора всего до 33 % заметно сокращается доля свободного объема, падает предельная линейная скорость газовой фазы и может наблюдаться частичное затопление колонны [93]. В работе [94] на основе компьютерного моделирования получено, что при загрузке в колонну более активного гидрофобного катализатора Pt/СДВБ (1,6 масс. % Pt на сферических гранулах СДВБ диаметром 0,9 мм) и гидрофильной насадки из бронзы (кольца Диксона диаметром 2,5 мм и высотой 2,5 мм) максимальная разделительная способность должна достигаться при 6 об. % катализатора.

В работе [95] показано, что соотношение между активностью катализатора и эффективностью фазового обмена на насадке в LPCE процессе определяет долю катализатора в колонне: 55 об. % для неактивного катализатора и 25 об. % в случае активного катализатора.

Насадочные элементы и частицы катализатора обычно отличаются по насыпному весу, габаритам, форме, упругости и смачиваемости материала. В таких условиях гомогенное смешение катализатора и насадки затруднительно или невозможно, что приводит к распределению локальных каталитических активностей и различному времени пребывания потоков в сечении колонны.

Однородность распределения катализатора и насадки в объеме колонны достигается путем оптимизации методов загрузки и влияет на воспроизводимость результатов. При сопоставимом эквивалентном диаметре насадки и катализатора применяется смешанная загрузка. При меньшем диаметре катализатора может применяться послойная загрузка катализатора и насадки. Например, в работе [96] предложены 4 возможных типа случайных упаковок сфер:

1. Очень неплотная случайная упаковка (доля свободного объема $\epsilon = 0,44$) – получается постепенным осаждением псевдоожигенного слоя;
2. Свободная случайная упаковка ($\epsilon = 0,40-0,41$) – получается путем засыпки сфер в виде рыхлой массы (большими порциями) в аппарат;
3. Насыпная случайная упаковка ($\epsilon = 0,375-0,391$) – получается путем засыпки сфер (малыми порциями) в аппарат;
4. Плотная случайная упаковка ($\epsilon = 0,359-0,375$) – получается путем вибрации и утряски насыпного слоя.

Из представленных данных видно, что выбор контактного устройства неоднозначен и предполагает колоссальный объем исследований. Эту проблему могут решить различные методы моделирования, которые учитывают гидродинамику в колонне и позволяют предсказать разделительные способности будущих установок.

1.3 Моделирование структуры потоков в колонных аппаратах со смешанным слоем

Моделирование структуры потоков в колонне каталитического обмена, которая является основным объектом СЕСЕ-процесса, имеет важное значение для проектирования и оптимизации. Основная задача – это сопоставление полученных экспериментальных данных с наиболее подходящей моделью, оценка ее адекватности с последующим использованием для повышения эффективности процесса [97].

Обычно применяются следующие подходы: математические методы на основе критериального подобия лабораторных и промышленных установок, метод случайных блужданий [98], теория перколяции [99], метод компьютерной вычислительной гидродинамики CFD [100]. Развитие вычислительных мощностей компьютеров позволило заметно повысить точность расчета и предсказаний гидродинамических параметров насадочных регулярных и нерегулярных слоев. Таким образом, для оптимизации параметров при переходе к масштабным установкам можно полагаться на полученные по модели расчеты.

Широкое распространение при оценке реальных потоков в аппаратах, характеризующихся продольным или радиальным перемешиванием, получила диффузионная модель [101].

Результирующее уравнение в частных производных, основанное на модифицированной версии закона Фика, имеет следующий вид:

$$\frac{\partial c(x,t)}{\partial t} = D_{\text{пр}} \frac{\partial^2 c(x,t)}{\partial x^2} - v \frac{\partial c(x,t)}{\partial x}, t > 0, \quad (5)$$

где $c(x, t)$ – профиль концентрации введенного индикатора во времени, v – средняя скорость жидкости, $D_{\text{пр}}$ – коэффициент осевой дисперсии (коэффициент продольного перемешивания) – параметр модели. Этот коэффициент определяется как:

$$D_{\text{пр}} = \lim_{\Delta x \rightarrow 0} v_b \Delta x, \quad (6)$$

где v_b – скорость «обратного» потока (м/с).

Диффузионная модель предполагает плавное изменение составов взаимодействующих потоков по длине аппарата. При этом поток движется в режиме идеального вытеснения, однако в нем происходит осевое перемешивание. Пригодность диффузионной модели была продемонстрировано многими исследователями; однако, как указано в [102], модель неспособна адекватно описать продольное перемешивание в неглубоких слоях.

Решение уравнения 5 сильно зависит от используемых граничных условий. Как правило, концентрация индикатора до его введения равна нулю для любой точки внутри колонны. Второе граничное условие связано с формой ввода трассера (ступенчатое, импульсное или синусоидальное). Условия на выходном конце колонны служат третьим граничным условием.

В качестве начального условия обычно задается профиль концентраций по аппарату в начальный момент времени:

$$C(x, 0) = C_H(x) \text{ при } t = 0.$$

Граничные условия могут быть заданы из условия материального баланса на концах аппарата (условия по Данквертсу), более подробно о которых написано в [103].

В [104] автор рассматривает два типа граничных условий: открытое граничное условие (open b.c.) и закрытое граничное условие (closed b.c.). Данная классификация приводит к четырем комбинациям граничных условий, каждое со своей кривой отклика.

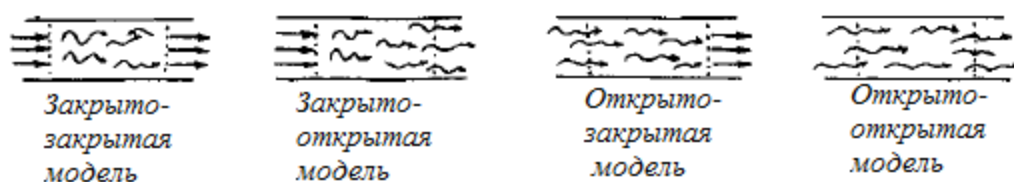


Рисунок 20 – Различные комбинации граничных условий

Автор дает следующую графическую интерпретацию граничных условий для закрыто-закрытых и открыто-открытых моделей.

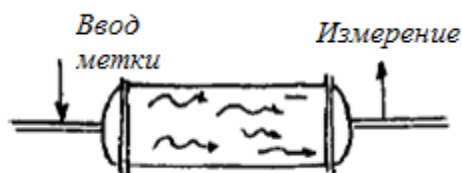


Рисунок 21 – Графическое представление закрыто-закрытой модели

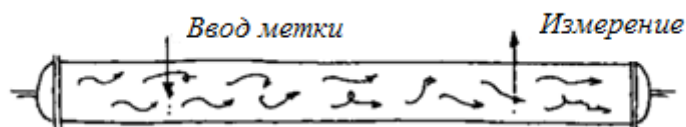


Рисунок 22 – Графическое представление открыто-открытой модели

На основе граничных условий для открытой системы Левеншпиль и Смит представили аналитическое решение уравнения 2:

$$C = \frac{M}{A(4\pi D_{\text{пр}})^{1/2}} \exp \left[-\frac{(H-vt)^2}{4D_{\text{пр}}t} \right], \quad (7)$$

где M – количество трассера, введенного в поток (кг), A – сечение колонны (м^2), H – высота колонны (м), v – скорость потока (м/с). В безразмерных переменных:

$$\frac{C}{(M/V)} = \left(\frac{Bo}{4\pi\theta} \right)^{1/2} \exp \left[-\frac{Bo(1-\theta)^2}{4\theta} \right], \quad (8)$$

где

$$\theta = \frac{vt}{H}, \quad (9)$$

$$Bo = \frac{vH}{D_{\text{пр}}}, \quad (10)$$

Число Боденштейна Bo называется критериальным числом и используется в качестве параметра модели. Некоторые авторы используют для оценки критерий Пекле (Pe), который является обратной величиной.

В статье [105] рассматриваются 4 варианта дисперсионной модели в зависимости от выбранных граничных условий.

АСС – axial closed-closed model. Нулевые начальные условия, закрытый канал, граничные условия Данквертса (если жидкость входит и выходит из небольшой емкости или трубы в турбулентном потоке).

АСО – axial closed-open model. Нулевые начальные условия, полузакрытый канал, граничное условие Данквертса для левой части, нулевое граничное условие для правой части канала.

АЕО – axial enforced closed-open model. Нулевые начальные условия, полузакрытый канал, принудительные конечные условия в левой закрытой части, нулевые конечные условия в правой открытой и бесконечной части канала (измерение после емкости, на выходе).

АОО – axial open-open model. Нулевые начальные условия. Принудительные условия в $x=0$, бесконечный канал в обеих частях, нулевые граничные условия (например, большой сосуд или длинная труба).

В работе [105] уравнение 5 решалось с помощью преобразования Лапласа. Для каждого из четырех вариантов (АСС, АСО, АЕО, АОО) получены передаточные функции и приведены зависимости безразмерного времени θ от числа Pe . Авторы пришли к выводу, что для разной части выходной кривой (рисунок 23) лучше использовать разные модели (то есть граничные условия). Так, начальную часть кривой лучше описывает модель АЕО, пиковую часть лучше всего описывает модель АОО. Хвостовую часть лучше всего описывает модель АЕО.

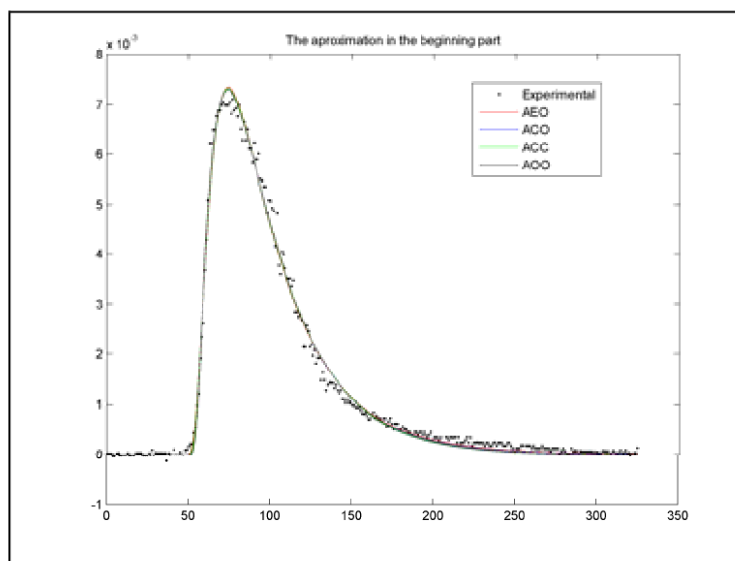


Рисунок 23 – Выходная кривая и экспериментальная кривая отклика [103]

По наблюдениям авторов [105], выбор модели также зависит от критерия оптимизации. В случае, если критерием оптимизации является минимальная общая ошибка модели, наилучшими являются модели АСО и АОО. Если критерием оптимизации является значение задержки (передаточное запаздывание или запаздывание, обусловленное переносом), то модель АСС является наиболее пригодной; если критерием оптимизации является сложность модели, то модель АОО самая простая; если критерием оптимизации является время оценки модели, то следует использовать модели АЕО и АОО, имеющие самое короткое время оценки (менее 5 минут). Так как в данной статье уравнение 5 решается с помощью одностороннего преобразования Лапласа и для расчетов используется метод суммы квадратов – выводы, сделанные авторами [105], могут быть ошибочными.

Сравнение выходной кривой, полученной путем моделирования с экспериментальными кривыми отклика, позволит предсказать поведение потоков в колоннах и оптимизировать установки с точки зрения наилучшего в данных условиях варианта загрузки. Однако расчеты и экспериментальные данные исследователей сильно разнятся, а большинство работ направлены на исследование гидрофильно-гидрофильных загрузок катализатора и насадки.

Таким образом, проблема исследования гидродинамики потоков в комбинированных слоях гидрофильных насадок и гидрофобных катализаторов, а также разработка на базе этих экспериментальных данных математической модели в настоящее время является важной научной задачей, имеющей значительное прикладное значение.

1.3.1 Методы исследования гидродинамики в колонных аппаратах со смешанным слоем катализатора и насадки

Основной сложностью моделирования и эксплуатации противоточных колонн с комбинированным слоем гидрофобного катализатора и гидрофильной насадки является оценка влияния структуры потоков на массообменные характеристики. Чередование насадочных и каталитических слоев приводит к

пульсациям потока жидкости и его струйному типу движения, особенно в слое катализатора. В таких условиях моделирование процесса массообмена является сложной задачей и требует учета следующих переменных: задержка разделительной колонны по жидкой фазе (ΔH), эффективность смачивания материала насадки и катализатора, линейная скорость движения жидкости (v), характерный размер контактных элементов ($d_{\text{экв}}$), плотность орошения ($L_{\text{уд}}$) и т.д.

Одной из основных моделей, которые используются в практике для динамического описания поведения систем с распределенными параметрами потока, является модель осевой дисперсии (продольного перемешивания) [97]. Критерием равномерности движения потоков принято считать коэффициент продольного перемешивания $D_{\text{пр}}$ ($\text{м}^2/\text{с}$), под которым объединяют все явления, приводящие к отклонению течения жидкости от модели идеального вытеснения (рисунок 24).

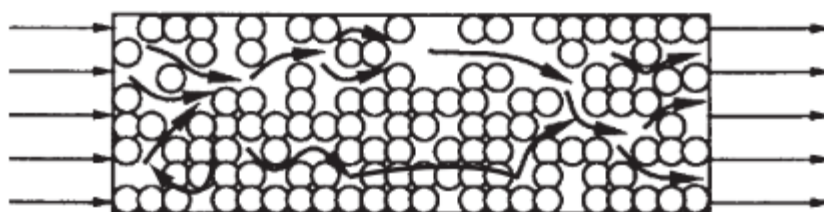


Рисунок 24 – Реактор с насадочным слоем

При внесении частицы катализатора в слой насадки будет наблюдаться искажение траектории движения жидкости вокруг гранулы катализатора, изменение времени пребывания жидкости в колонне, а, следовательно, увеличение коэффициента продольного перемешивания. Влияние продольного перемешивания широко изучалось при исследовании структуры потоков применительно к первым разработанным насадочным устройствам [106-108]. Однако на структурированных насадках это влияние изучалось сравнительно мало. Например, в работе [109] кроме керамических колец Рашига и металлических колец Палля изучалось продольное перемешивание в жидкой фазе на насадках Sulzer BX и Flexipac 2 в условиях противотока воды и воздуха. Диапазон чисел Рейнольдса, использованных в этой работе, был чрезвычайно широк – от 372 до 3932. В этих условиях дисперсия в газовой фазе полностью определяется турбулентностью в

междоузлиях насадки. Поэтому увеличение перемешивания при высоких скоростях потока газа можно объяснить образованием большего количества вихрей в каналах потока. Автор [97] дал следующие оценки степени дисперсии: маленькое значение – критерий Боденштейна $Bo \geq 500$, большое значение – критерий Боденштейна $Bo \leq 5$. Согласно этим оценкам, диапазон чисел Боденштейна от 26 до 156, полученный для всех исследуемых насадок, указывает на небольшие или промежуточные значения дисперсии в газовой фазе. Как показано в работе, значения Bo для двух регулярных насадок Sulzer BX и Flexipac 2 выше, чем те, которые получены для нерегулярных насадок при сходных условиях потока. В регулярных насадках каналы, доступные для потока газа, имеют правильную форму и более однородные по размеру, чем каналы нерегулярных насадок. Такое расположение создает меньшую дисперсию из-за уменьшения интенсивности турбулентности. Увеличение дисперсии в газовой фазе для нерегулярных насадок объясняется авторами случайным изменением каналов в насадках такого типа. В работе [108] было изучено продольное перемешивание применительно к насадке Mellapak 250Y и Intalox saddles 25 при расходах жидкости и газа, относящихся к процессам дистилляции. Авторы работ [97, 108] согласились с тем, что вклад продольного перемешивания в газовой фазе увеличивается с ростом расхода газа и жидкости, в то время как в жидкой фазе, наоборот, уменьшается с ростом расхода жидкости и не зависит от расхода газа.

Из-за отсутствия фундаментальной теории продольного перемешивания в насадочном слое многие исследователи используют поправку на геометрию контактного устройства, представляющую собой произведение эквивалентного диаметра $d_{\text{экв}}$ и площади поверхности насадки $a_{\text{уд}}$. В работе [109] была принята степенная зависимость Bo от $d_{\text{экв}}a_{\text{уд}}$:

$$Bo = \alpha \cdot Re^{\beta} \cdot (d_{\text{экв}}a_{\text{уд}})^{\gamma}, \quad (12)$$

где α , β , γ – рассчитанные коэффициенты. Так же было учтено влияние порозности слоя.

Для подбора коэффициентов уравнения регрессии α , β , γ использовался множественный нелинейный регрессионный анализ, основанный на методе

Левенберга-Марквардта. Для регулярной насадки эквивалентный диаметр рассчитывался следующим образом:

$$d_{\text{экв}} = B \cdot h \left[\frac{1}{B+2S} + \frac{1}{2S} \right], \quad (13)$$

где B - основание канала (м), h – высота обжима (м), S – сторона канала (м).

Такие же данные с разными способами расчета и различными контактными устройствами приведены для жидкой фазы.

Получение экспериментальных данных основано на снятии кривых отклика после ввода трассера. Функции отклика (в англоязычной литературе часто используют термин «RTD technique», или «Residence Time Distribution Technique») определяются экспериментально путем введения трассера, и последующим измерением его концентрации в выходящем потоке в зависимости от времени. Подробное описание метода измерения кривой отклика приведено в [103]. Трассер не должен вступать в реакцию с основным потоком, должен достаточно просто регистрироваться, иметь физические свойства, аналогичные основной смеси, не должен адсорбироваться на стенках или других поверхностях реактора. На практике широкое применение нашли метод импульсного ввода трассера и метод ступенчатого возмущения [110].

Метод ступенчатого возмущения. Суть метода заключается в следующем. Первоначально через сосуд протекает поток жидкости без трассера с расходом L [м³/с]. Затем, в момент времени $t > 0$, поток жидкости переключают на поток с трассером при неизменном расходе L [м³/с]. В таком случае концентрация трассера на выходе из сосуда изменяется от 0 до C_{max} и в дальнейшем поддерживается на этом уровне. Внешний вид типичной экспериментальной кривой отклика представлен на рисунке 25.

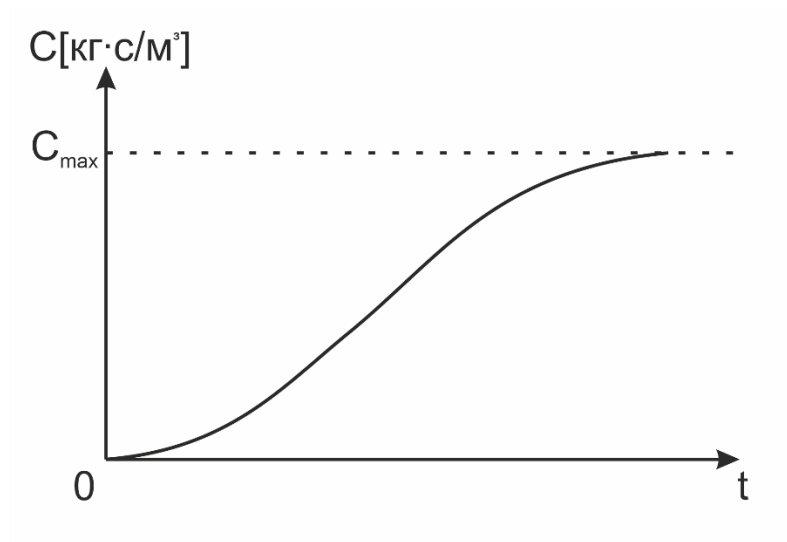


Рисунок 25 – Типичная экспериментальная F-кривая при ступенчатом вводе трассера

Метод синусоидального возмущения. В данном случае трассер на вход в аппарат подается синусоидально с использованием специальной аппаратуры, например при помощи программируемого дозирующего насоса [111, 112]. При наложении синусоидального возмущения на входящий поток, на выходе получают уже искаженную синусоиду (рисунок 26).

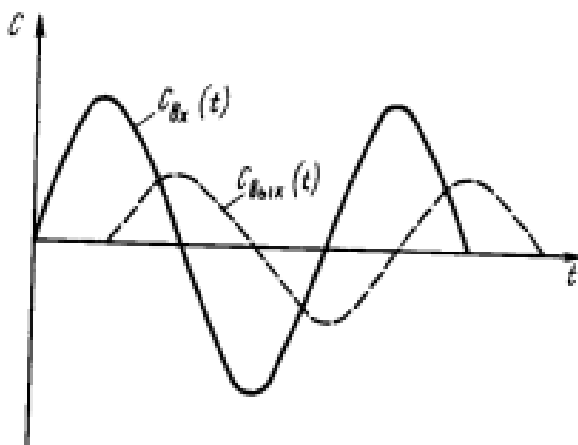


Рисунок 26 – Вид входного и выходного сигналов при синусоидальной подаче трассера

На рисунке 26 на одном графике представлены входящий $C_{\text{вх}}$ и выходящий $C_{\text{вых}}$ сигналы, которые отличаются по амплитуде и фазе.

Метод установившегося состояния. При исследовании структуры потоков методом установившегося состояния метку трассера вводят непосредственно на выходе потока из аппарата. Далее, при достижении установившегося состояния, измеряют концентрацию трассера в аппарате в нескольких точках, и определяют изменение концентрации индикатора в направлении, противоположном основному потоку. Некоторое количество индикатора попадает в аппарат вследствие обратного перемешивания. При этом преследуют две цели: определение зон полного перемешивания и величины коэффициента продольного перемешивания в каждом сечении. Данный метод часто используют при проверке адекватности модели [111].

Метод импульсного ввода трассера. При импульсном вводе в момент времени $t = 0$ в поток жидкости с расходом L [$\text{м}^3/\text{с}$], поступающей в исследуемый аппарат, мгновенно вводится некоторое количество трассера M [кг]. Регистрация аналитического сигнала происходит на выходе из аппарата. Принципиальная схема проведения эксперимента представлена на рисунке 27.

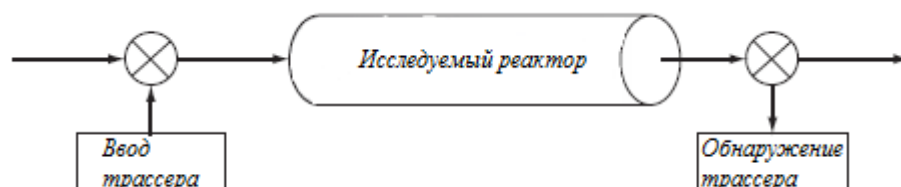


Рисунок 27 – Схематичное изображение метода ввода трассера

Изменение концентрации трассера C на выходе из реактора как функции от времени t в литературе носит название C -кривой (рисунок 28).

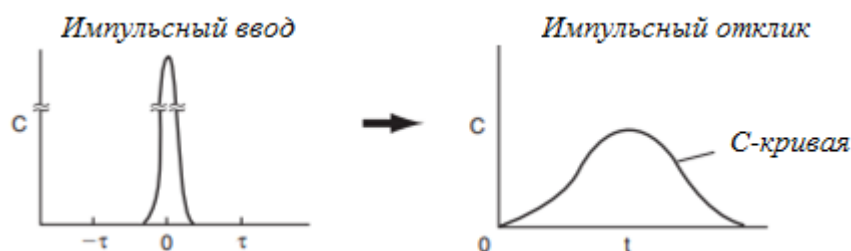


Рисунок 28 – Типичная функция отклика системы на импульсное возмущение

Следует отметить, что в соответствии с этим методом впрыск трассера должен происходить в течение максимально короткого времени по сравнению с временем пребывания частиц в аппарате:

$$t_v \ll \frac{H_{\text{слоя}}^2}{4D_{\text{пр}}}, \quad (14)$$

где t_v – время впрыска, $D_{\text{пр}}$ – коэффициент продольного перемешивания, $H_{\text{слоя}}$ – высота слоя [113].

Для дальнейшей обработки данных исследователи часто оперируют понятием Е-кривой по следующей зависимости:

$$E = C \cdot \frac{L}{M}. \quad (15)$$

1.3.2 Обработка кривых отклика

Обработку полученных кривых отклика можно осуществлять следующими математическими методами: метод избранных точек, метод наименьших квадратов, асимптотический метод и метод моментов [113]. Многие из авторов в своих исследованиях используют способ обработки кривых, который описывает в своих работах О. Левеншпиль [97].

Расчет распределения времени пребывания частиц трассера в потоке основан на статистическом понятии моментов и связан с распределением плотности вероятностей. Основные свойства распределения случайной величины можно описать несколькими числовыми характеристиками, которые определяют существенные особенности распределения. Оценкой функции плотности распределения частиц потока по времени пребывания может служить С-кривая, определенная на выходе из колонны при импульсном вводе трассера. Тогда моменты С-кривой являются основными характеристиками распределения элементов потока по времени пребывания, определяя тем самым структуру потока [111]. На практике обычно ограничиваются первыми тремя моментами, достаточными для разумного описания модели [110].

Первый момент представляет собой среднее время пребывания τ и рассчитывается по формуле

$$\tau = \frac{\int_0^{\infty} tE(t)dt}{\int_0^{\infty} E(t)dt} = \int_0^{\infty} tE(t)dt, \quad (16)$$

Второй момент, называемый дисперсией σ^2 , является мерой рассеяния

$$\sigma^2 = \int_0^{\infty} (t - \tau)^2 E(t)dt, \quad (17)$$

Третий момент характеризует степень асимметричности С-кривой и носит название асимметричность s

$$s^3 = \frac{1}{\sigma^{3/2}} \int_0^{\infty} (t - \tau)^3 E(t)dt, \quad (18)$$

Величина этого момента измеряет степень перекоса распределения в ту или иную сторону относительно среднего значения. При снятии С-кривой методом импульсного ввода трассера значение $s > 0$, так как «хвост» распределения расположен справа от центра.

Проблема метода моментов состоит в обработке несимметричных кривых с длинными хвостами, которые так или иначе образуются в колонне с насадочным слоем из-за наличия мертвого объема и застойных зон. О. Левеншпиль в своих работах предлагает останавливать измерение после времени, которое составляет примерно 3 или 4 ширины пика σ^2 (уравнение 17). Все, что находится позже этого времени, считается застоем, и не обрабатывается.

1.4 Выводы из литературного обзора

1. Развитие атомной отрасли и водородных технологий делает актуальной задачу разделения изотопов водорода как для детритизации и депротизации тяжеловодных отходов, так и для наработки изотопной продукции.
2. Обзор современных технологий разделения показывает, что химический изотопный обмен в системе жидкая вода-водород является наиболее перспективной с экологической и технологической точки зрения.
3. В настоящее время активно используется СЕСЕ-процесс, где в качестве узла нижнего обращения потоков используется электролизер. Преимуществом открытой схемы в таком исполнении является возможность использовать очищенный водород и кислород для дальнейшей реализации.
4. Оптимизация процесса ХИО в системе вода-водород может происходить по нескольким направлениям: интенсификация стадии каталитического изотопного обмена за счет увеличения активности катализатора и улучшение стадии фазового изотопного обмена за счет использования высокоэффективных контактных устройств и улучшения гидродинамики движения потоков в колонне.
5. Особенностью колонн химического изотопного обмена является совместная загрузка гидрофобного катализатора и гидрофильной насадки. Наличие гидрофобных зерен оказывает существенное влияние на гидродинамику в аппарате. Подбор оптимального способа загрузки может быть осуществлен с применением метода импульсного ввода трассера для исследования эффектов продольного перемешивания в колонне.
6. Сравнение различных типов катализаторов показывает, что разработка термостойкого катализатора позволит реализовать процесс по двухтемпературной схеме. Для повышения термостойкости носителя с сохранением гидрофобных свойств наиболее привлекательными кажутся методы обработки поверхности с использованием различных полимеров из группы силанов.

ГЛАВА 2. МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

2.1 Методика приготовления гидрофобного катализатора на СДВБ

Первым этапом работ стала оптимизация процесса синтеза гидрофобного катализатора Pt на основе сополимера стирола и дивинилбензола (СДВБ) для процесса химического изотопного обмена в системе вода-водород.

Синтез проводился по следующей методике¹:

1. Подготовка носителя. Образцы носителя СДВБ были синтезированы в АО «ВНИИХТ». Для увеличения пористости полимера на этапе синтеза добавляли ортоксилол (2,6 %), а в качестве заключительной стадии рассматривались высокотемпературная сушка в потоке воздуха или отмывка полученных гранул в растворителе (более подробно условия синтеза приведены в главе 3.1.1). На основе полученных образцов носителя было синтезировано 5 партий платинового гидрофобного катализатора. Для синтеза катализатора были выбраны гранулы носителя диаметром 0,8-1,2 мм (мелкая фракция) и 1,4-1,8 мм (крупная фракция).

2. Приготовление раствора гексахлорплатиновой кислоты ($\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$) в ацетоне необходимой концентрации и пропитка им образцов носителя. Для создания катализатора с массовым содержанием платины 0,9 масс. % на единицу массы носителя необходимый объем маточного раствора (исходя из содержания платины в подготовленном растворе) был добавлен к навеске носителя и разбавлен ацетоном так, чтобы весь носитель был погружен в раствор. Время пропитки гранул составляло 24 часа.

3. Продувка полученных образцов азотом при температуре от 130°C в течение 12 часов с целью удаления ацетона с поверхности катализатора.

4. Восстановление металлической платины на поверхности гранул носителя при температуре не менее 160°C в течение не менее 8 часов при помощи водорода.

¹ На основе разработанной методики был получен патент: Способ получения гидрофобного платинового катализатора изотопного обмена водорода с водой: пат. RU 2767697 C1 Рос. Федерация. № 2021121030; заявл. 16.07.2021; опубл. 18.03.2022, Бюл. № 8. 8 с.

Для проведения этой стадии синтеза катализаторов была создана установка, внешний вид компьютерной системы управления которой представлен на рисунке 29.

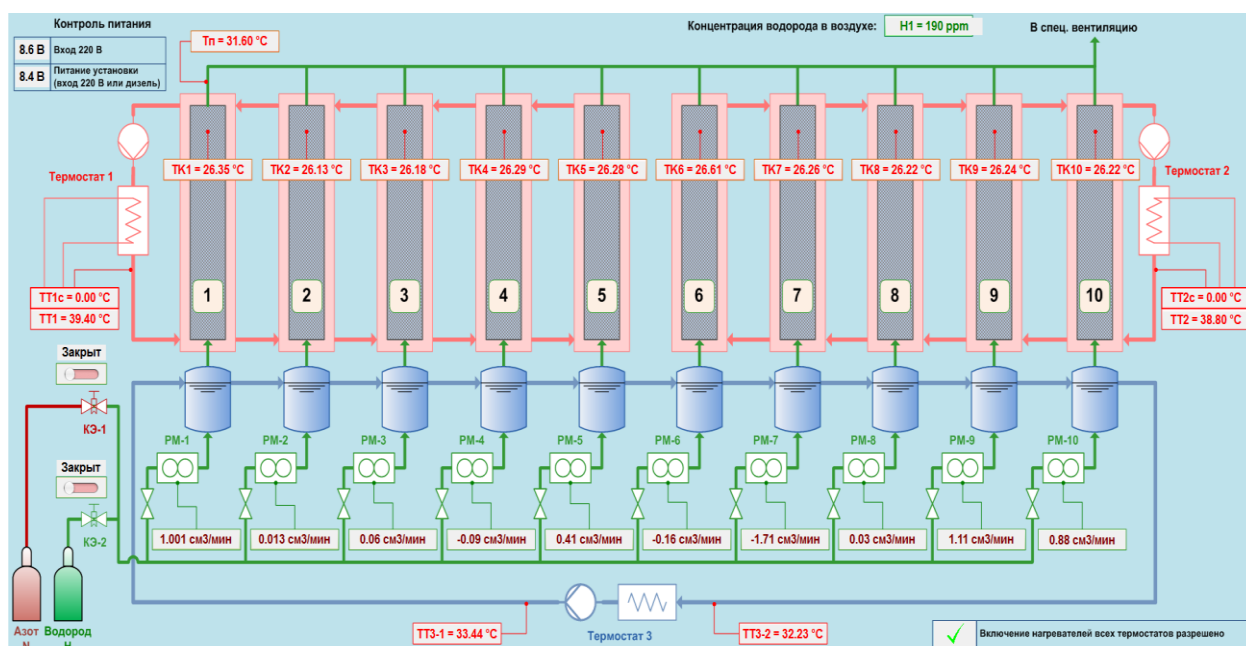
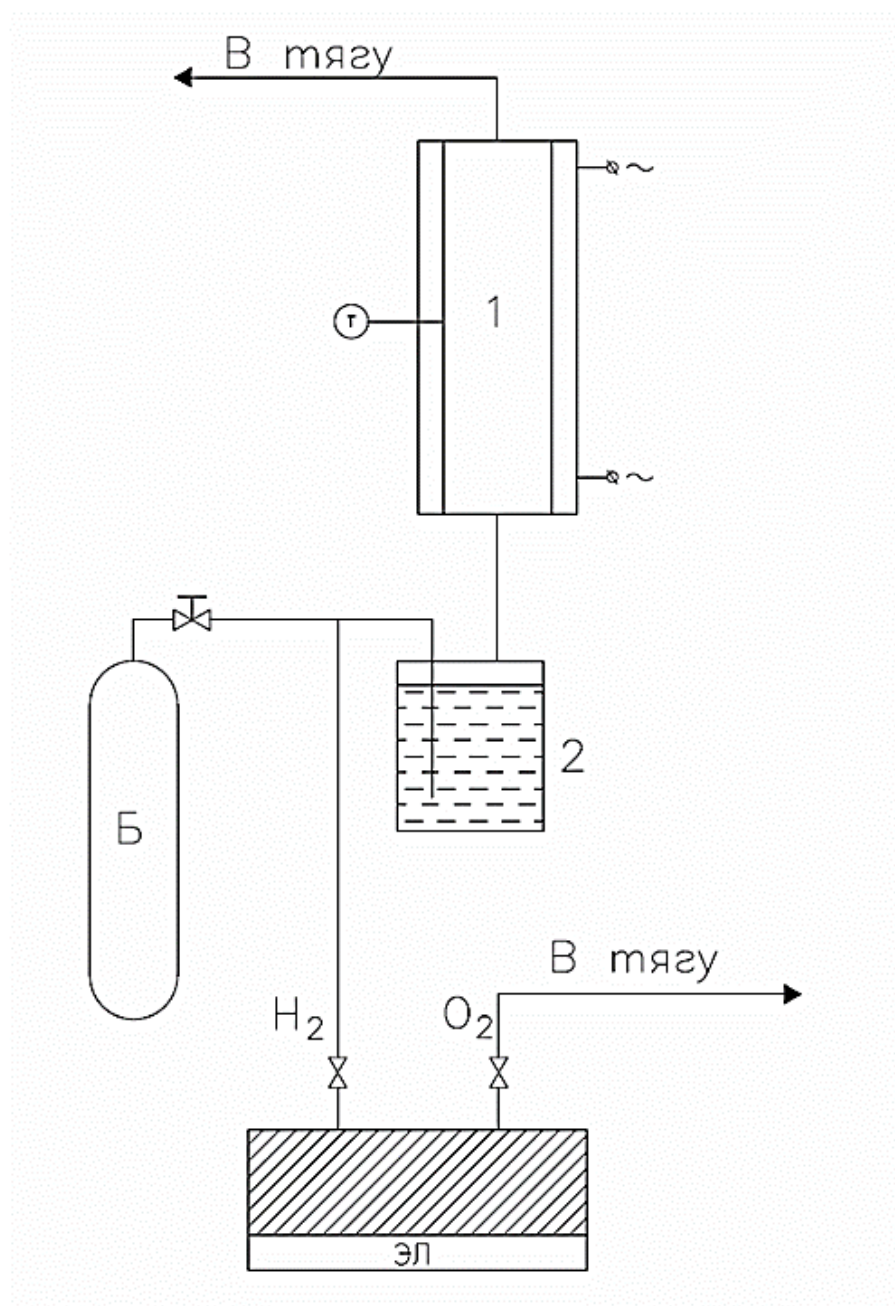


Рисунок 29 – Запись хода процесса синтеза катализатора с использованием системы контроля и управления технологическим процессом

Установка состоит из 10 стеклянных колонн, объединенных общей системой обогрева и подачи газа. Более подробная схема процесса восстановления представлена на рисунке 30 на примере одной колонны.



1 – колонна; 2 – барботер; Б – баллон с азотом; ЭЛ – электролизер; Т – датчик температуры

Рисунок 30 – Колонна для восстановления платины на поверхности носителя

Контроль за процессом восстановления осуществлялся дистанционно при помощи компьютерной программы, позволяющей регистрировать температуры в колоннах и термостатах, поток газа и данные с аварийного датчика водорода, установленного в помещении лаборатории.

2.2 Методика приготовления гидрофобизированного катализатора

2.2.1 Гидрофобизация

Для синтеза гидрофобизированного катализатора использовался носитель $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ марки трилистник со следующими параметрами: объем пор $0,70 \pm 0,05 \text{ см}^3/\text{г}$, удельная поверхность $200 \pm 10 \text{ м}^2/\text{г}$, средний радиус пор $10,7 \pm 0,5 \text{ нм}$, насыпная плотность $0,70 \pm 0,05 \text{ г/см}^3$ (исследование проводилось в ЦКП им. Д.И. Менделеева). Для создания гидрофобизирующих покрытий было исследовано 3 вещества: метилтриметоксисилан, фенилсилсесквиоксан и метилфенилсилсесквиоксан (рисунок 31).

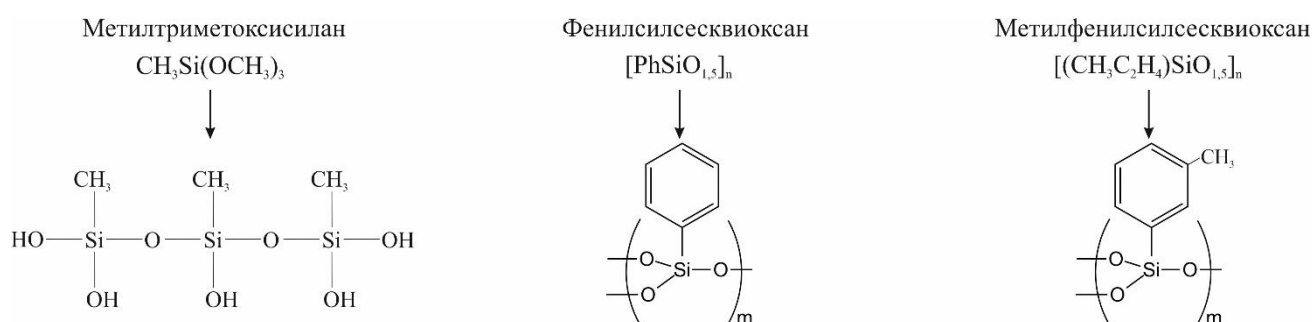


Рисунок 31 – Формулы выбранных модификаторов

Гидрофобизация всех образцов проводилась по следующей методике.

1. Подготовка носителя. Подготовка носителя представляет собой предварительное прокаливание в атмосфере воздуха гранул Al_2O_3 при температуре 350°C с целью удаления адсорбированных газов и органических соединений. Температура отжига носителя выбиралась по результатам ДТА-ТГ исследований (методика измерения изложена в разделе 2.4). Например, на рисунке 32 приведено изменение массы носителя при его отжиге до температуры 500°C .

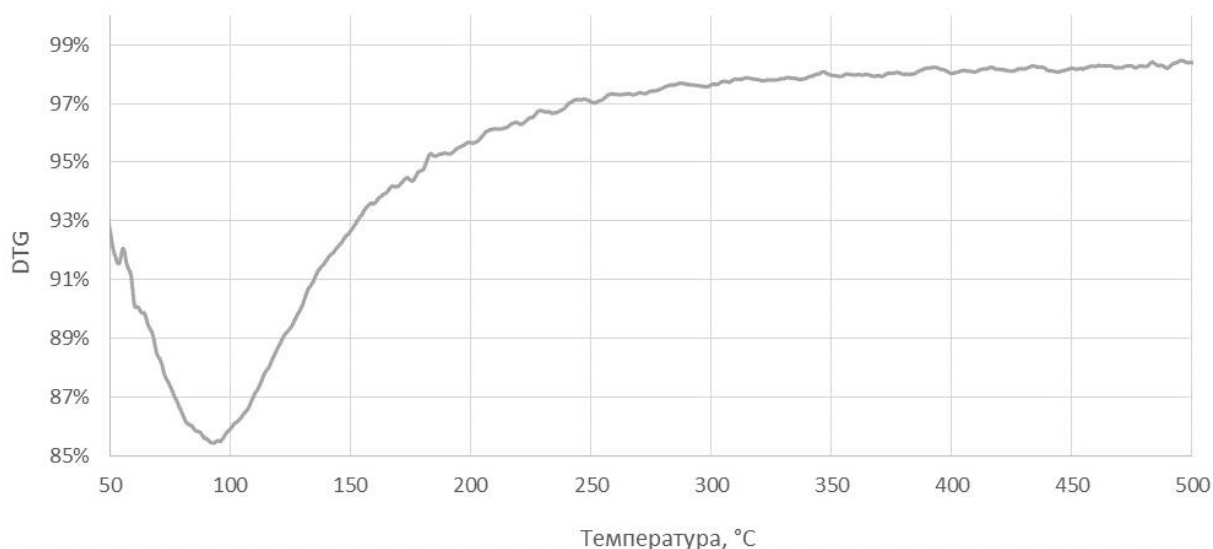


Рисунок 32 – Изменение массы носителя при отжиге до 500°C (DTG – дифференциал изменения массы образца)

Из представленной зависимости видно, что скорость изменения массы образца (DTG) увеличивается от 50 до 90°C. В диапазоне от 90 до 300°C скорость изменения массы уменьшается, после чего, при температурах порядка 300-350°C масса образцов перестает изменяться.

2. Подготовка модификатора. Растворение метилтриметоксисилана (МТМС) осуществлялось в расчете на 100 г носителя в соотношении: 50 г воды, 50 г этилового спирта и 40 г МТМС. Растворение фенилсилсесквиоксана (ФССО) и метилфенилсилсесквиоксана (МФССО) осуществлялось в ацетоне (концентрации растворов 2,4 и 5 %).

3. Пропитка осуществлялась путем помещения равных объемов носителя и раствора в закрытую чашку Петри на сутки в место с ограниченным доступом световых лучей.

4. Через 24 часа образцы высушивались при комнатной температуре визуально до полного испарения растворителя. Далее производится ступенчатая сушка носителя в сушильном шкафу: 1,5 часа при 80°C; 30 мин при 150°C; 30 мин при 200°C; 30 мин при 250°C. Ступенчатый отжиг подготовленного носителя обусловлен необходимостью последовательного низкотемпературного удаления адсорбированного ацетона и последующей высокотемпературной сушкой

полимера. Отжиг сразу при высокой температуре приводит к выгоранию гидрофобного покрытия.

5. Для создания катализатора с массовым содержанием платины 0,51 масс. % используется метод полной пропитки носителя раствором гексахлорплатиновой кислоты $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в ацетоне с последующим восстановлением платины в токе водорода (методика изложена в главе 2.1). Количество платины было рассчитано исходя из насыпной плотности носителя таким образом, чтобы объемное содержание активного металла в синтезированных катализаторах на Al_2O_3 и на СДВБ было одинаковым.

2.2.2 Методика проведения термических испытаний

Наиболее важной характеристикой гидрофобизирующего покрытия, препятствующего смачиванию активных центров, является его стойкость при термическом воздействии. В связи с этим проводились испытания образцов катализатора для определения стабильности гидрофобных свойств после длительного воздействия высоких температур. Схема установки для определения термостабильности гидрофобных модифицированных покрытий представлена на рисунке 33.

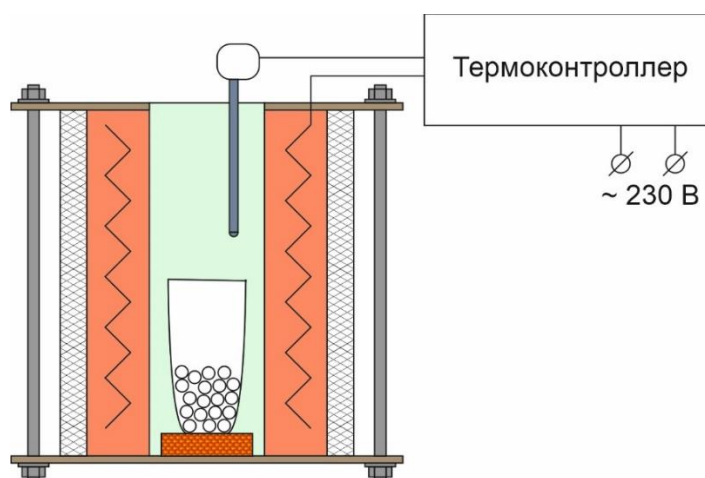


Рисунок 33 – Схема установки для определения термостойкости модифицированных покрытий

Для нагрева исследуемые образцы в керамических тиглях помещались в печь шахтного типа (рисунок 33) с рабочим диапазоном до 1200°C. Контроль температуры прокаливания осуществлялся по текущему значению термопары типа ТХК. Перед началом эксперимента были определены значения краевых углов смачивания (Θ_0) для исходных образцов. Затем проводилось прокаливание при заданной температуре не менее 1 часа, после чего определялось текущее значение Θ . Испытания проводились в интервале температур 673-823 К. Потеря гидрофобных свойств после прокаливания характеризовалась снижением угла смачивания менее 90°. При значениях $90^\circ \leq \Theta \leq \Theta_0$ наблюдалась частичная потеря гидрофобных свойств.

Смачивание количественно характеризуется краевым углом Θ или $\cos\Theta$, краевой угол Θ определяется как угол между касательной, проведенной к поверхности смачивающей жидкости, и смачивающей поверхности твердого тела, при этом он всегда отсчитывается от касательной в сторону жидкой фазы. Касательную проводят через точку соприкосновения трех фаз. Равновесные краевые углы, рассчитанные на основе баланса сил, действующих по периметру смачивания, определяются уравнением Юнга:

$$\cos\Theta_0 = \frac{\sigma_{sv} - \sigma_{sl}}{\sigma_{lv}}, \quad (19)$$

где σ_{sv} и σ_{sl} – поверхностные энергии на границе твердое тело – пар и твердое тело – жидкость; σ_{lv} – поверхностное натяжение жидкости.

Поверхность является гидрофобной при $\Theta > 90^\circ$. Краевой угол смачивания находят по основным размерам каплей жидкости, наносимых на твердые поверхности. По высоте h и диаметру основания d (рисунок 34). Значения $\cos\Theta$ рассчитывались по формуле:

$$\cos\Theta = \frac{(d/2)^2 - h^2}{(d/2)^2 + h^2}. \quad (20)$$

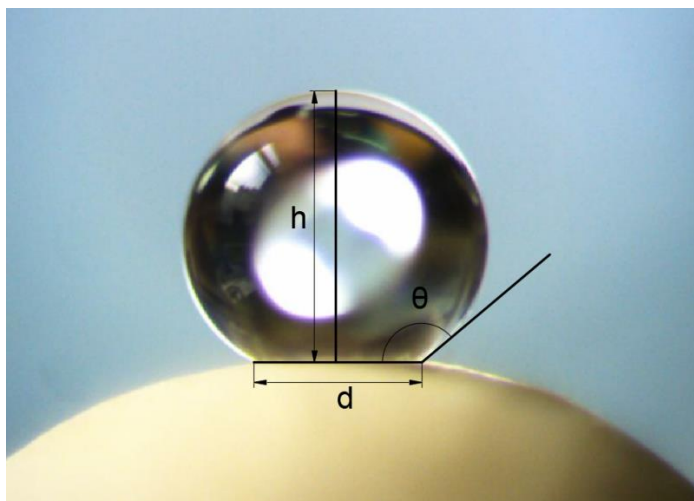


Рисунок 34 – Определение геометрических параметров капли воды

Параметры капли h и d измерялись с помощью установки, представленной на рисунке 35, основными узлами которой являются гониометр «ЛК-1» и встроенная камера «Levenhuk C310 NG», установленная внутри прибора. Обработка снимков с целью определения параметров h и d проводилась в программе Autodesk AutoCAD 2015.



Рисунок 35 – Гониометр «ЛК-1», подключенный к ПК

Для каждого образца были измерены гидрофобные свойства трех различных гранул гидрофобизированной подложки – в трех различных участках на каждой грануле.

2.3 Методика проведения дифференциально-термического анализа

Для исследования образцов носителей на термостойкость был проведен дифференциально-термический анализ в потоке воздуха и гелия на приборе на приборе EXSTAR TG/DTA 7300 (SII)². Образцы нагревали с постоянной скоростью 25 °С/мин. Состав газообразных продуктов, выделяющихся при нагревании, устанавливали при помощи квадрупольного масс-спектрометра THERMOSTAR (Pfeiffer Vacuum). Схематически процесс проведения ДТА-ТГ с масс-спектрометрией представлен на рисунке 36.

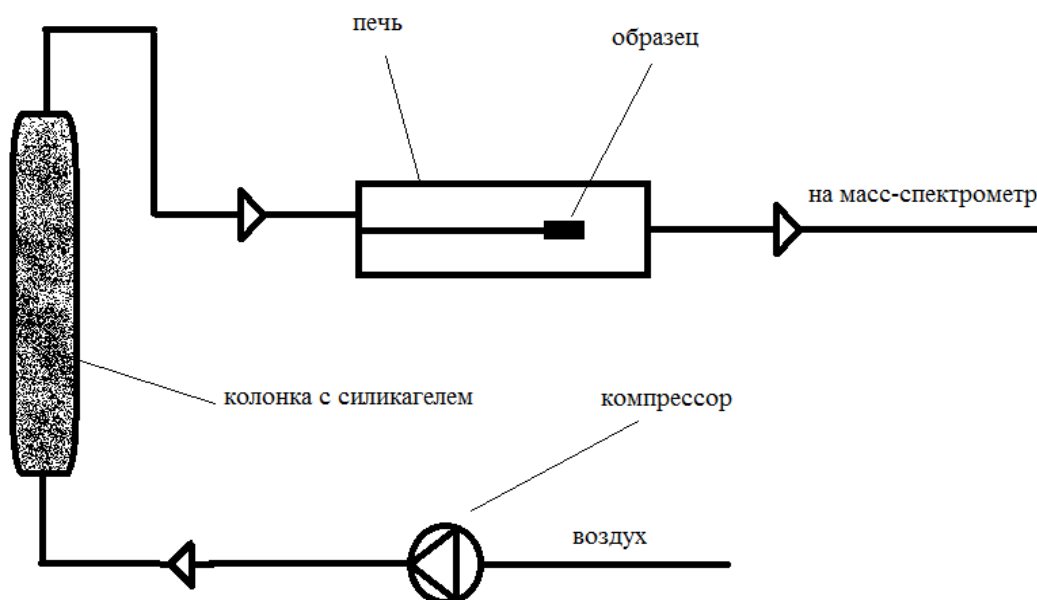


Рисунок 36 – Схема проведения ДТА-ТГ исследований с осушенным воздухом

Продувку печного пространства прибора (для отвода выделяющихся в процессе нагревания газов) проводили осушенным воздухом (воздух из компрессора пропускали через колонку с силикагелем) или гелием. Скорость продувки составляла 100 мл/мин.

² Автор выражает благодарность доценту кафедры технологии редких элементов и наноматериалов на их основе Жукову Александру Васильевичу за помощь в проведении дифференциально-термического анализа.

2.4 Методика проведения гидродинамических исследований в колонне с насадочно-каталитическим слоем

В качестве объекта исследования была выбрана насыпная спирально призматическая насадка из нержавеющей стали СПН 3х3х0,2 мм (СЕЛИВАНЕНКО™) и синтезированные образцы катализатора Pt/СДВБ. Параметры контактных элементов представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Параметры контактных элементов

Параметр	Значение	Ед. изм.
Насадка		
Материал	Проволока из легированной стали	
ρ	7740	кг/м ³
H	2	мм
ε	0,907	м ³ /м ³
$a_{уд}$	1863	м ² /м ³
$d_{экв}$	1,95	мм
Катализатор		
Материал	СДВБ	
d	0,8-1,2	мм
Концентрация платины	0,9	масс. %

Свободный объем насадочного и насадочного-каталитического слоя ε определялся объемным методом: контактные элементы засыпались в мерный цилиндр и заполнялись известным объемом воды. По разности уровней (объема) воды в цилиндре с контактными элементами ($V_{\text{слоя}}$) и без них ($V_{\text{св}}$) определялась доля свободного объема:

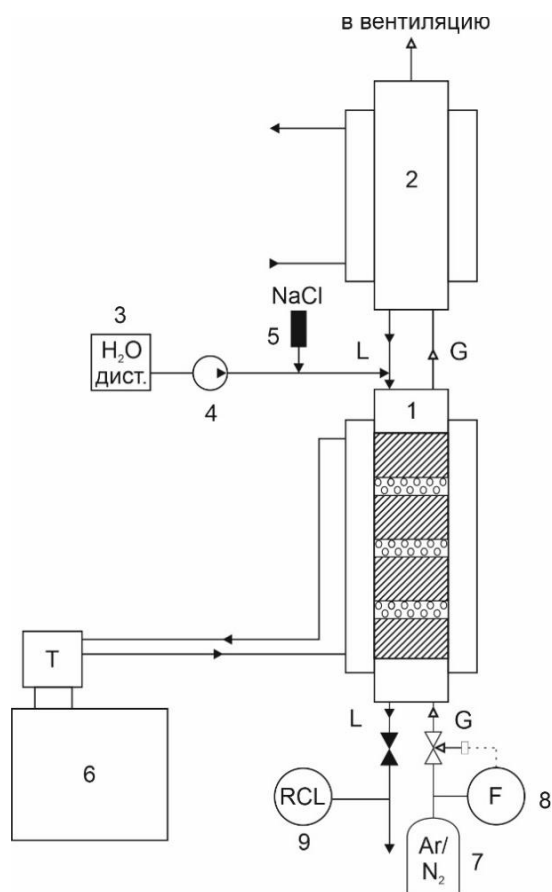
$$\varepsilon = \frac{V_{\text{св}}}{V_{\text{слоя}}}. \quad (21)$$

Эквивалентный диаметр насадочного элемента рассчитывался по следующему уравнению:

$$d_{\text{экв}} = \frac{4\varepsilon}{a_{\text{уд}}}. \quad (22)$$

Для расчета удельной активной поверхности фаз $a_{\text{уд}}$ применялось допущение, что активная поверхность равна геометрической и представляет собой боковую поверхность проволоки, применяемой при изготовлении насадки.

Описание установки. Для экспериментального определения гидродинамических условий в насадочно-каталитической колонне использовался метод импульсного ввода трассера. Схема экспериментальной установки показана на рисунке 37.



1 – колонна; 2 – холодильник-конденсатор; 3 – емкость с дистиллированной водой; 4 – жидкостной насос; 5 – емкость для ввода трассера; 6 – циркуляционный термостат; 7 – баллон с ОСЧ азотом или аргоном; 8 – контроллер потока газа;
9 – кондуктометрическая ячейка

Рисунок 37 – Принципиальная схема установки для проведения эксперимента с импульсным вводом трассера

Основной частью установки является сменная колонна 1 с внутренним диаметром от 0,025 до 0,046 м, заключенная в рубашку для водяного обогрева (20-60°C) с помощью циркуляционного термостата 6. Колонна послойно или смешанно заполняется гранулами исследуемого катализатора Pt/СДВБ и спирально-призматической насадки СПН из нержавеющей стали 3х3х0,2 мм.

Перед началом эксперимента емкость 3 заполнялась дистиллированной водой. Затем включался циркулирующий термостат 6 для обогрева колонны 1 до нужной температуры (если требуется). С помощью дозирующего насоса 4 на орошение колонны подавалась дистиллированная вода. На выходе из колонны жидкость попадает в кондуктометрическую ячейку 9 для измерения сопротивления. Для контроля за расходом жидкости в ходе экспериментов несколько раз проводилось измерение потока на выходе из колонны. После снятия кривой отклика исследуемый параметр изменялся (поток газа, жидкости или температура) и эксперимент проводился заново.

Эксперимент может проводиться как с противотоком газа, так и без него. В условиях противотока в качестве газа-носителя был использован ОСЧ азот, поступающий из баллона 7. Величина потока азота регулировалась котроллером 8. В таком случае, выходя из колонны 1, парогазовая смесь попадает в холодильник-конденсатор 2, который предназначен для отделения выходящего из колонны газа от паров воды. Конденсат из холодильника-конденсатора 2 поступает обратно в колонну 1.

Загрузка и запуск колонны. В нижнюю часть колонны помещался опорный элемент из нержавеющей сетки и слой более крупной насадки 4х4х0,2 мм высотой 5 см. Таким образом, гранулы катализатора не проваливались через опорный элемент. Колонна послойно заполнялась смесью катализатора и насадки таким образом, чтобы высота слоя катализатора не превышала 2 мм (рисунок 38). Объемное соотношение между катализатором и насадкой варьировалось в зависимости от условий эксперимента, при этом высота насадочно-каталитического слоя составляла от 0,15 до 0,6 м.



Рисунок 38 – Загрузка колонны для гидродинамических исследований

В рамках данной работы были рассмотрены два возможных варианта запуска колонны:

- **Осушка.** Перед началом экспериментов насыпной слой осушался потоком воздуха ($T_{т.р.} = -64^{\circ}\text{C}$). В этом случае при малой плотности орошения поток жидкости не полностью смачивает насадочный слой, следовательно, образуются каналы, по которым определенными струйками будет двигаться жидкость.
- **Затопление.** Перед началом экспериментов насыпной слой полностью затопливался (время выдержки 10-15 минут), далее в колонну подавался рабочий поток газа (если это требуется), устанавливался рабочий поток по жидкости и производился дренаж воды из колонны. Это позволило обеспечить полное смачивание насадки и образование на ней подвижной пленки воды с максимальной поверхностью контакта фаз в колонне.

Получение кривой отклика. Чувствительным элементом при измерении электропроводности является проточная кондуктометрическая ячейка (RCL-метр). Конструкция классической ячейки представляет собой два параллельных измерительных электрода, погруженных в раствор. Электроды ячейки подключались к ПК для непрерывного измерения и фиксации электропроводности раствора. После выхода системы на гидродинамический стационар, который

характеризовался постоянством потока жидкости на выходе из колонны, в момент времени $t=0$ во входящий поток жидкости вводилась метка в течение максимально короткого промежутка времени (см. уравнение 14, глава 1.3.1). В качестве индикатора использовался 1М раствор соли NaCl в количестве 0,3-1 мл. Выбор трассера обусловлен достаточно простой регистрацией линейной зависимости концентрации от электропроводности и его химической инертностью. Пересчет сигнала ячейки (сопротивления) в концентрацию (моль/л) осуществлялся с помощью встроенного в ПО калибровочного уравнения. Погрешность определения концентрации NaCl составляла $\pm 2\%$. Время снятия кривой отклика составляло 3-4 величины дисперсии σ (см. уравнение 17 глава 1.3.2) Способ постановки эксперимента соответствует закрыто-закрытой схеме, когда невозможна обратная диффузия трассера в колонну в точках входа и выхода жидкости из колонны. Типичный вид кривой представлен на рисунке 39.

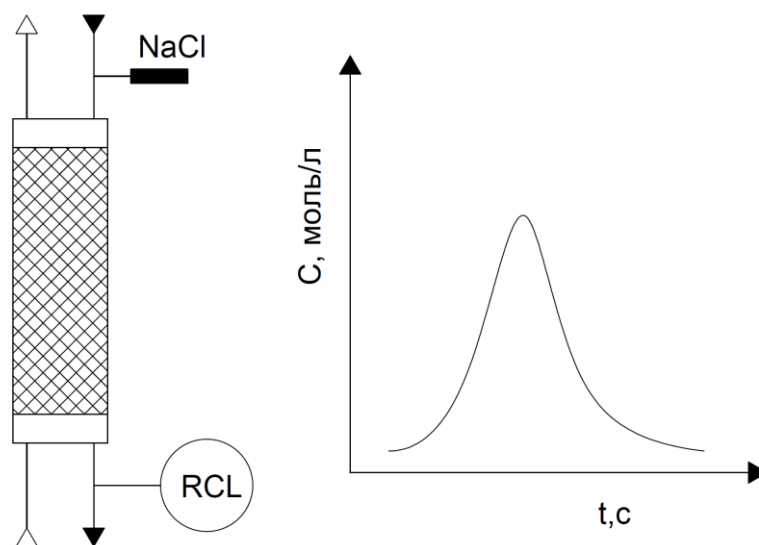


Рисунок 39 – Типичный график зависимости C от t

После выхода кривой отклика по методу отсечек измерялась динамическая задержка. Перед началом данного эксперимента измерялась масса приемной емкости. После прекращения подачи жидкости в колонну в течение 1-1,5 часа происходило стекание воды, которая считается динамической задержкой. Количество стекающей воды определялось по разности масс емкости в начале и в

конце эксперимента. Величина общей удерживающей способности оценивалась по среднему времени пребывания соли в колонне.

Для обработки экспериментальных данных была выбрана модель продольного перемешивания: линейная скорость жидкой фазы по сечению насадочно-каталитического слоя принимается постоянной, градиентом концентраций трассера в осевом направлении пренебрегаем, а любые виды возвратного движения потока в продольном направлении (молекулярная диффузия, турбулентные пульсации, застойные или байпасные зоны) объединяются понятием коэффициента продольного перемешивания $D_{пр}$ ($\text{м}^2/\text{с}$). По экспериментальной кривой отклика системы на внесенное возмущение определялась плотность распределения времени пребывания трассера в реакторе $E(t)$:

$$E(t) = \frac{c(t)}{\int_0^{\infty} c(t) dt} \quad (23)$$

Дальнейшая обработка функции $E(t)$ проводилась по методу моментов. Первый момент функции распределения является математическим ожиданием и характеризует среднее время пребывания частиц трассера в реакторе τ (с):

$$\tau = \int_0^{\infty} t E(t) dt, \quad (24)$$

Отсюда рассчитывалась линейная скорость движения потока жидкости v (м/с):

$$v = \frac{H_{\text{слоя}}}{\tau^1}, \quad (25)$$

и суммарная задержка насадочно-каталитического аппарата $\Delta H_{\text{сумм}}$ (см^3):

$$\Delta H_{\text{сумм}} = L_{\text{уд}} \cdot \tau, \quad (26)$$

где $H_{\text{слоя}}$ – высота насадочно-каталитической части, $L_{\text{уд}}$ – удельный поток жидкости в колонне.

Статическая задержка представляет собой то количество жидкости, которое удерживается на насадке за счет действия капиллярных сил, и определялась по уравнению:

$$\Delta H_{\text{стат}} = \Delta H_{\text{сумм}} - \Delta H_{\text{дин}} \quad (27)$$

Второй момент функции распределения σ^2 является дисперсией случайной величины и характеризует степень размытия кривой отклика:

$$\sigma^2 = \int_0^{\infty} (t - \tau)^2 E(t) dt \quad (28)$$

Чем больше значение второго момента, тем больше значение коэффициента продольного перемешивания. Для расчета $D_{пр}$ использовали приближение для закрыто-закрытых систем:

$$\frac{\sigma^2}{\tau^2} = \frac{2}{Bo} - \frac{2}{Bo^2} (1 - e^{-Bo}), \quad (29)$$

где критериальное число Bo характеризует отношение скорости обратного перемешивания потока к скорости движения потока:

$$Bo = \frac{vH_{слоя}}{D_{пр}} \quad (30)$$

Для определения степени асимметричности кривой отклика относительно среднего значения рассчитывается третий момент:

$$s^3 = \frac{1}{\sigma^{3/2}} \int_0^{\infty} (t - \tau)^3 E(t) dt \quad (31)$$

Если величина $s^3 > 0$, тогда кривая отклика смещена вправо, т.е. основное количество трассера выходит из колонны дольше, чем среднее время пребывания потока в ней. Если $s^3 < 0$, тогда в аппарате наблюдаются байпасные зоны и поток выходит, не взаимодействуя с основным количеством задержки.

Для определения погрешности измерения гидродинамических характеристик насыпных слоев проводилась серия параллельных экспериментов. Оценку среднего арифметического значения каждой из определяемых величин проводили по формуле:

$$x_{cp} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i, \quad (32)$$

где x – измеряемая величина.

Среднее квадратичное отклонение среднего арифметического (оценки измеряемой величины) для серии из n измерений (не менее 8) рассчитывали по формуле:

$$S_{x_{cp}} = \sqrt{\frac{1}{n(n-1)} \sum_{i=1}^n (x_i - x_{cp})^2} \quad (33)$$

Доверительные границы Δ (без учета знака) случайной погрешности оценки измеряемой величины вычисляли по формуле:

$$\Delta = t_{\text{Ст}} \cdot S_{x_{\text{cp}}}, \quad (34)$$

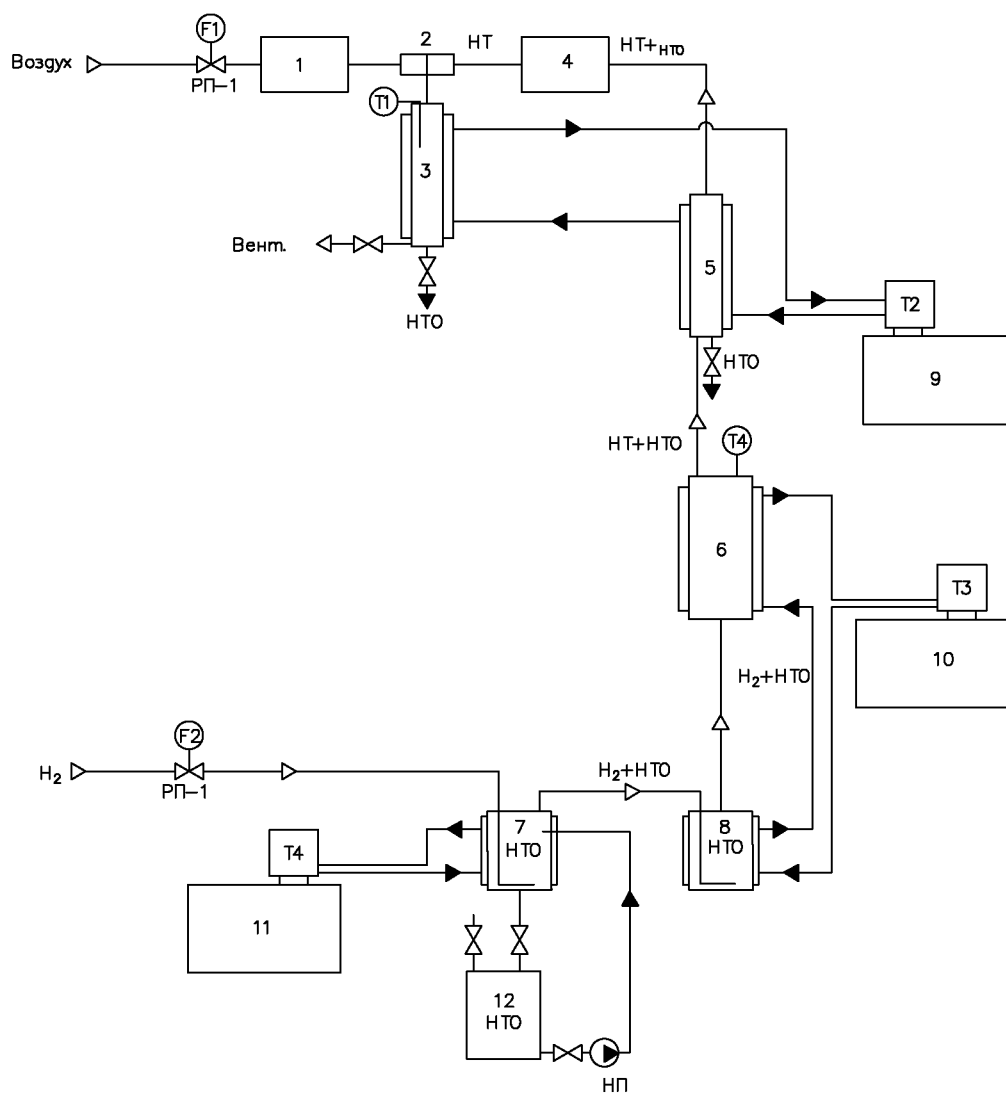
где $t_{\text{Ст}}$ – критерий Стьюдента, который зависит от доверительной вероятности P и числа результатов измерений n (например, при $P=0,95$ и $n=8$, $t=2,365$).

Относительная погрешность в процентах рассчитывается по следующему уравнению:

$$\delta = \frac{\Delta}{x_{\text{cp}}} \cdot 100\%, \quad (35)$$

2.5 Методика исследования каталитической активности в реакции изотопного обмена водорода с парами воды

Исследование активности синтезированных катализаторов проводилось в реакции каталитического изотопного обмена водорода с парами воды. Схема экспериментальной установки представлена на рисунке 40.



1,4 – адсорбционный осушитель, 2 – кварцевая горелка, 3,5 – холодильник-конденсатор, 6 – прямоточный реактор, 7 – насытитель, 8 – нормализатор, 9,10,11 – термостат, 12 – емкость, НП – перистальтический насос, РП – регулятор потока газа, Т – измеритель температуры, F – измеритель расхода газа

Рисунок 40 – Принципиальная схема установки для исследования кинетики КИО водорода с парами воды

Установка представляет собой термостатируемый прямоточный реактор внутренним диаметром $d_{\text{кол}} = 0,015$ мм. Перед началом эксперимента в насытитель заливалась вода необходимого изотопного состава. Температура в реакторе, насытителе и холодильниках 3 и 5 поддерживалась при помощи термостатов 9, 10 и 11. Исследования проводились при атмосферном давлении на модельной смеси протий-третий. Поток водорода природного изотопного состава (120 нл/ч) перед подачей в реактор с образцом катализатора ($V_{\text{кат}} = 2-3$ мл) насыщался парами тритированной воды до относительной влажности $RH = 100\%$ при температуре проведения эксперимента ($T = 40-80^\circ\text{C}$) или при постоянном влагосодержании, соответствующем $RH = 100\%$ при температуре 33°C . На выходе из реактора пары воды конденсировались в теплообменнике 5 ($T = 2^\circ\text{C}$), далее водород осушался с использованием силикагелевой ловушки 4 и сжигался в пламенной горелке 2 в потоке сухого воздуха. Отбор проб осуществлялся из насытителя 8, холодильников 3 и 5. Концентрации трития в исходной воде, конденсате и рекуперате, полученном при сжигании водорода, определялась жидкостным сцинтилляционным методом на приборе Tri-Carb-2810 с использованием сцинтилляционного раствора Ultima GoldTM (рисунок 41).



Рисунок 41 – Внешний вид Tri-Carb-2810

Экспериментальные константы скорости исследуемых процессов $k_{\text{эксп}}$ определялись исходя из кинетического закона скорости реакции первого порядка по уравнению:

$$-\ln \cdot (1 - F) = k_{\text{эксп}} \cdot t_{\text{конт}}, \quad (36)$$

где $t_{\text{конт}}$ – время контакта.

Степень обмена F для реакции изотопного обмена рассчитывали по следующему уравнению:

$$F = \frac{C_{\tau}}{C_{\infty}}, \quad (37)$$

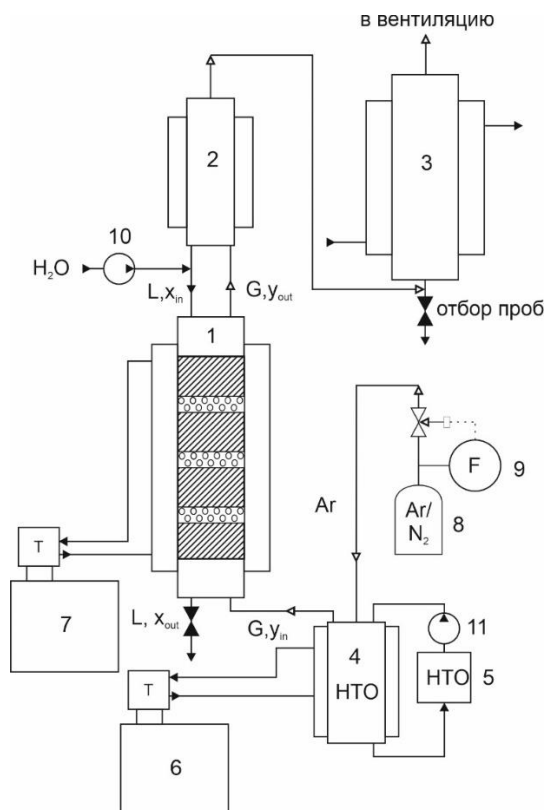
где C_{τ} – текущая концентрация, C_{∞} – равновесная концентрация изотопа.

$$C_{\infty} = \frac{z_0}{\alpha + \lambda}, \quad (38)$$

где z_0 – концентрация тяжелого изотопа в исходном паре, α – коэффициент разделения в системе, λ – соотношение потоков (см. глава 2.6).

2.6 Определение массообменных характеристик процесса ФИО

Для определения массообменных характеристик процесса фазового изотопного обмена (ФИО) воды использовалась колонна с независимыми потоками. Схема установки представлена на рисунке 42. Основной частью установки является стеклянная колонна 1 с внутренним диаметром $d_{\text{кол}} = 0,025$ м, заключенная в рубашку, обогреваемую водой из циркуляционного термостата 7. Колонна послойно заполнялась катализатором Pt/СДВБ с размером гранул 0,8-1,2 мм и спирально-призматической насадкой СПН из нержавеющей стали с размером элемента $3 \times 3 \times 0,2$ мм. Объемное соотношение между катализатором и насадкой в экспериментах составляло 1 к 4 соответственно, при этом высота слоя составляла 0,15 м. Соотношение между катализатором и насадкой было выбрано после гидродинамических испытаний и сопоставления полученных результатов для различных типов загрузок.



- 1 – колонна изотопного обмена; 2,3 – холодильник-конденсатор; 4 – насытитель,
 5 – емкость с тритированной водой; 6,7 – циркуляционные термостаты;
 8 – баллон с газом-носителем (аргон, ОСЧ азот), 9 – контроллер потока газа;
 10,11 – жидкостные насосы

Рисунок 42 – Схема установки по определению
 массообменных характеристик ФИО

На питание колонны подавалась дистиллированная вода природного изотопного состава при помощи жидкостного насоса 10. Противотоком в колонну поступает поток газа-носителя (ОСЧ азот или аргон) из баллона 8, который вначале проходит через термостатируемый насытитель 4 для насыщения газа-носителя парами тритированной воды. Для поддержания постоянства концентрации изотопа в насытителе предусмотрена циркуляция воды с помощью насоса 11. Таким образом, уже насыщенный парами тритированной воды газ-носитель поступает в колонну 1, где происходит фазовый изотопный обмен между парами воды и жидкой водой. Выходя из колонны 1, парогазовая смесь попадает в холодильник-конденсатор 2, предназначенный для отделения выходящего из колонны газа от паров воды. Отбор проб конденсата и жидкой воды, выходящей из колонны ФИО,

проводили после достижения стационарного режима работы установки из емкости 5, холодильника-конденсатора 3, а также внизу колонны. Для каждого эксперимента осуществлялась проверка сходимости материального баланса. Максимальное расхождение материального баланса по третию во всех экспериментах не превышало 10 %.

Величину, эквивалентную теоретической ступени (h , ВЭТС) находили по выражению:

$$h = \frac{\ln \frac{\Delta z_6}{\Delta z_M}}{\ln \frac{\alpha}{\lambda}} \quad (38)$$

$$\Delta z_6 = \frac{y_{in}}{\alpha_{нас}} - \frac{x_{out}}{\alpha} \quad (39)$$

$$\Delta z_M = y_{out} - \frac{x_{in}}{\alpha} \quad (40)$$

где α – коэффициент разделения в процессе ФИО при соответствующей температуре в колонне;

$\alpha_{нас}$ – коэффициент разделения при соответствующей температуре в насытителе.

Величину единицы переноса (h_{oy} , ВЕП) рассчитывали по формуле:

$$h_{oy} = h \cdot \frac{\frac{\alpha - \lambda_{ср}}{\alpha}}{\ln \frac{\alpha}{\lambda_{ср}}} \quad (41)$$

В расчетах использовалось среднее значение величины соотношения потоков $\lambda_{ср}$, рассчитанное как среднеарифметическое следующих величин:

$$\lambda_{конц} = \frac{x_{out} - x_{in}}{y_{in} - y_{out}} \quad (42)$$

$$\lambda_{пот} = \frac{G_{H_2O}}{L} \quad (43)$$

Величина объемного коэффициента массопередачи K_{OyV} (моль/(м³·ч)) рассчитывалась как отношение удельного потока пара и газа-носителя к высоте единицы переноса:

$$K_{OyV} = \frac{G_{H_2O} + G_H}{S \cdot \text{ВЕП}}, \quad (44)$$

где S – площадь сечения колонны (м²).

Равновесное количество паров воды (G_{H_2O}) в потоке газа-носителя (G_H) можно рассчитать, используя справочные данные по давлению насыщенных паров воды при различных температурах [114]:

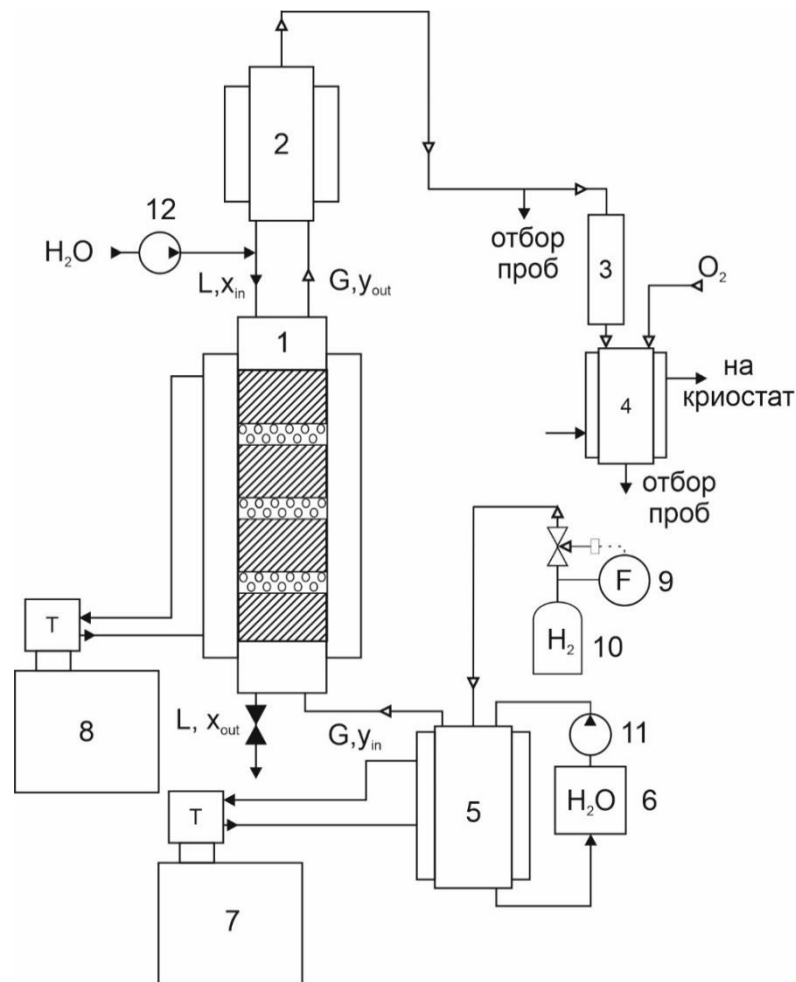
$$G_{H_2O} = G_H \cdot \frac{P^0 \cdot RH}{P - P^0 \cdot RH}, \quad (45)$$

где G_H – поток газа-носителя (моль/с); P^0 – парциальное давление паров воды при данной температуре (Па); RH – относительная влажность воздуха; P – атмосферное давление (Па).

Измерение концентрации трития осуществлялось жидкостным сцинтилляционным методом на приборе Tri-Carb 2810 TR.

2.7 Методика исследования массообменных характеристик процесса ХИО между жидкой водой и водородом

Исследование массообменных характеристик процесса химического изотопного обмена (ХИО) в системе вода-водород проводили на установке с независимыми потоками с возвратом конденсата воды из потока водорода, выходящего из колонны (рисунок 43). Основной ее частью является термостатируемая стеклянная колонна 1 ($d_{\text{кол}} = 0,025$ м, $H = 0,5$ м), загруженная смесью гидрофобного катализатора на СДВБ или гидрофобизированного катализатора на основе Al_2O_3 и гидрофильной спирально-призматической насадки ($3 \times 3 \times 0,2$ см) из нержавеющей стали при их объемном соотношении 1:4. Высота активного слоя $H_{\text{слоя}}$ составила 0,15 м. Параметры загрузки выбраны исходя из предыдущих испытаний.



- 1 – колонна изотопного обмена; 2 – холодильник-конденсатор;
 3 – ловушка с силикагелем; 4 – горелка; 5 – насытитель; 6 – емкость с водой;
 7,8 – циркуляционный термостат; 9 – контроллер потока газа;
 10 – баллон с водородом; 11,12 – жидкостной насос

Рисунок 43 – Принципиальная схема противоточной установки для исследования эффективности процесса ХИО в системе вода-водород

Перед началом экспериментов на термостатах 7, 8 и на криостате устанавливалась заданная температура. Исследования проводились в диапазоне температур от 285 до 413 К (12-140°C). Эксперименты при температурах, выше точки кипения воды, проводились при давлении 0,2-0,6 МПа. На питание колонны 1 подавался поток воды L с известным содержанием трития с помощью насоса 12. После установления рабочей температуры и стабильного потока L на выходе из колонны противотоком ему подавался водород с расходом G из баллона 10 и поджигалась пламенная горелка 4. Перед подачей в колонну поток

водорода нормализировался по температуре и влажности в обогреваемом насытителе 5, а после колонны осушался в холодильнике-конденсаторе 2 и силикагелевой ловушке 3. Время подачи водорода фиксировалось как время начала эксперимента. На изотопный анализ отбирались пробы воды на выходе из насытителя, конденсатора, пламенной горелки, а также пробы питающей воды.

Методика расчета массообменных характеристик (ВЭП, ВЭТС, $K_{\text{овв}}$) аналогична методике в главе 2.6. Коэффициент разделения в системе протий-триций в области низких концентраций дейтерия был рассчитан по следующему уравнению:

$$\ln \alpha_{\text{HT}} = \frac{7,182 \cdot 10^2}{T} + \frac{2,4989 \cdot 10^4}{T^2} + 0,292 \ln T - 2,426. \quad (46)$$

Энергия активации процесса рассчитывалась из логарифмической формы уравнения Аррениуса:

$$\ln k = \ln A \cdot \frac{E_A}{RT}, \quad (47)$$

где A – предэкспоненциальный множитель, k – константа скорости реакции. В таком случае E_A определяется как тангенс угла наклона прямой, построенной в координатах $\ln k - 1/T$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ГЛАВА 3. ЭФФЕКТИВНОСТЬ ГИДРОФОБНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ
В ПРОЦЕССЕ ИЗОТОПНОГО ОБМЕНА МЕЖДУ ВОДОРОДОМ И ВОДОЙ

Как было показано в литературном обзоре, катализаторы активации молекулярного водорода делятся на две основные группы: гидрофобные катализаторы на основе полимерных носителей и гидрофобизированные катализаторы на стандартных неорганических носителях, покрытых гидрофобным слоем. Состав, структура и размер гранул носителя оказывают существенное влияние на массообменные и гидродинамические свойства разделительных колонн на их основе. Первым этапом оптимизации процесса ХИО стал подбор носителя для катализатора изотопного обмена. Синтез и исследование органических носителей было выполнено в рамках гранта РФФИ № 19-38-90014, а изучение гидрофобизированных носителей – грант РФФИ № 18-33-00545.

3.1 Подбор гидрофобных носителей

Исходным сырьем для синтеза СДВБ являются жидкие стирол и дивинилбензол. Синтез производится³ в реакторе периодического действия, обогреваемого до температур 90-100°C. Для обеспечения пористой структуры использовали ортоксилол (2,6 %). Процесс гранулирования производили в центробежной форсунке с распылением в нерастворитель (вода) с получением сферических гранул сополимера в диапазоне размеров от 0,3 до 2,0 мм. Для синтеза катализатора была отобрана фракция с размером гранул 0,8-1,2 мм. Последней стадией синтеза является осушка носителя потоком воздуха при температуре 115°C [115] или промывка ацетоном при температуре 25°C. Параметры носителя, такие

³ Синтез носителя был выполнен в АО «ВНИИХТ»

как удельная поверхность, пористость, объем и средний диаметр пор представлены в таблице 3⁴.

Таблица 3 – Параметры гидрофобного носителя на СДВБ

№	T _{сушки} , °C	Отмывка ацетоном	Наличие о-ксилола	S _{уд} , м ² /г δ = 0,15 %	V _{пор} , см ³ /г δ = 2 %	<d> _{пор} , нм δ = 2 %
1	115	-	-	117,3	1,12	38,4
2	25	+	-	125,8	1,17	37,4
3	25	+	-	124,9	1,25	40,0
4	115	-	+	118,6	1,49	47,1
5	25	+	+	129,3	1,42	44,0

Далее по методике, изложенной в главе 2.1, был выполнен синтез катализатора (0,9 масс. % Pt на СДВБ) и определена его каталитическая активность в процессе КИО между водородом и парами воды в соответствии с методикой, описанной в разделе 2.5. На рисунке 44 показано влияние параметров носителей (объем пор, см³/г) на активность катализатора (экспериментальную константу скорости реакции изотопного обмена, с⁻¹).

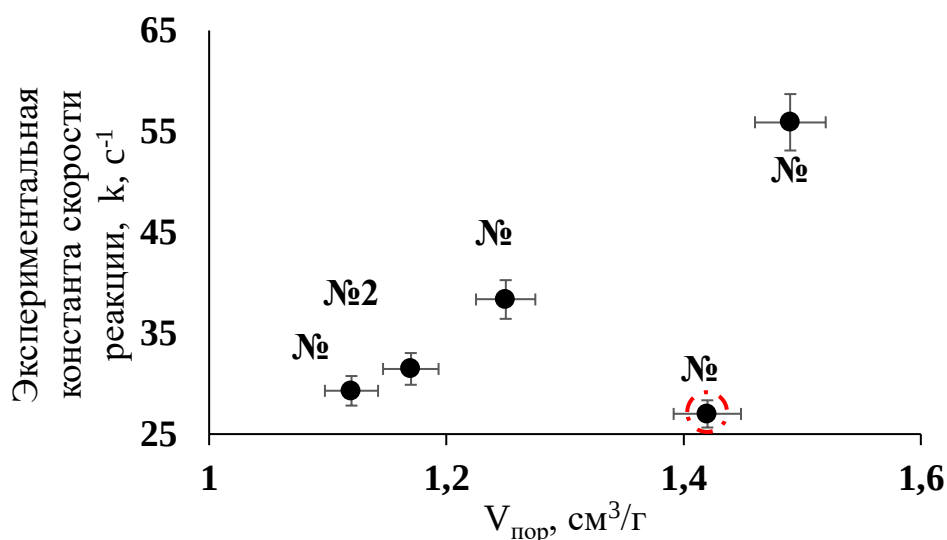


Рисунок 44 – Зависимость активности катализатора Pt/СДВБ от параметров носителя

⁴ Исследования выполнены в ЦКП им. Д.И. Менделеева

Из представленных в таблице 3 и на рисунке 44 данных видно, что добавление порообразователя (2,6 % раствор ортоксилола) на стадии синтеза СДВБ (образец №4) позволяет увеличить диаметр и объем пор и повысить активность катализатора. Следует отметить, что диаметр пор синтезированных образцов (37,4-47,1 нм) несколько превышает диаметр пор [30 нм], указанный в патенте [17]. При этом максимально достигаемая каталитическая активность (образец №4 – $k = 55,9 \text{ с}^{-1}$) примерно в 2 раза выше, чем для катализатора РХТУ-3СМ ($k = 21 \text{ с}^{-1}$) [17].

Для образцов №1-№4 наблюдается линейная зависимость активности катализатора $k \text{ (с}^{-1}\text{)}$ от удельного объема пор (см. рисунок 44). Для образца № 5 в сравнении с образцом №4 (при синтезе обоих образцов использовался порообразователь) критической является замена отмывки носителя ацетоном на термическую сушку (при 115°C), что снижает активность катализатора примерно в 2 раза (см. образцы №4 и №5). О-ксилол является неполимеризующимся соединением, то есть во время сшивки полимеров остается внутри структуры, не участвуя в реакции полимеризации. Как показано в работе [115], о-ксилол удаляется из полимера на стадии сушки при температуре выше 70°C , образуя тем самым пористую структуру. Использование ацетона в качестве растворителя для о-ксилола не позволяет полностью убрать о-ксилол из структуры полимера, о чем свидетельствует меньший диаметр пор для образца 5 в сравнении с образцом 4 (см. таблица 3).

Таким образом, для дальнейших исследований был выбран образец носителя №4: о-ксилол в качестве порообразователя в сочетании с термической сушкой при 115°C . Исключение стадии отмывки носителя ацетоном позволяет заметно снизить расход реактивов и повысить безопасность производства катализатора на его основе. Для определения влияния размерного эффекта катализатора на процесс ХИО по методике приготовления образца №4 были синтезированы две партии катализаторов с размером гранул 0,8-1,2 мм и 1,4-1,8 мм.

В качестве основы для катализатора на неорганическом носителе был выбран $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, основные характеристики которого приведены в главе 2.2.1.

3.2 Подбор гидрофобизирующей пропитки для неорганического носителя

Следующим этапом был произведен подбор полимерной гидрофобизирующей пропитки для неорганического носителя Al_2O_3 марки трилистник⁵. Подробная методика гидрофобизации образцов и их характеристика представлена в главе 2.2.1. Определение степени гидрофобности поверхности носителя и ее термостойкости проводилось по величине краевого угла смачивания гранулы носителя Θ жидкой водой. Измерения проводились на цифровом гониометре ЛК-1, с точностью определения краевого угла $\pm 1^\circ$ (методика в разделе 2.2.2).

Для контроля термостойкости гидрофобного покрытия образцы катализаторов выдерживались при температуре T на воздухе не менее 1 часа. В данном случае термостойкость является критерием стабильности покрытия. Результаты термических испытаний образцов носителя, обработанных различными гидрофобизирующими пропитками, представлены в таблице 4. Для контроля гидрофобных свойств покрытия после термических испытаний осуществлялась случайная выборка трех гранул носителя с последующим измерением угла смачивания на трех различных участках на каждой грануле.

⁵ Редкинский катализаторный завод

Таблица 4 – Исследование термической стабильности гидрофобизированных образцов Al_2O_3

Полимер	$C_{\text{пол.}}$ масс. %	Прирост массы образца Δm , %	Краевой угол смачивания $^\circ$		
			T=523 K	T=673 K	T=773 K
МТМС	29	14,2	120-150	104-152	90-154
	20	14,0	96-142	98-126	X
	10	4,7	137-141	X	X
ФССО	6	4,4	123-143	108-144	X
	5	12,2	110-147	134-155	X
	4	8,4	134-155	134-157	110-144*
	2	6,4	138-155	97-145	X
МФССО	5	9,4	109-156	109-149	X
	4	12,1	118-150	93-142*	X
	2	9,0	138-151	X	X

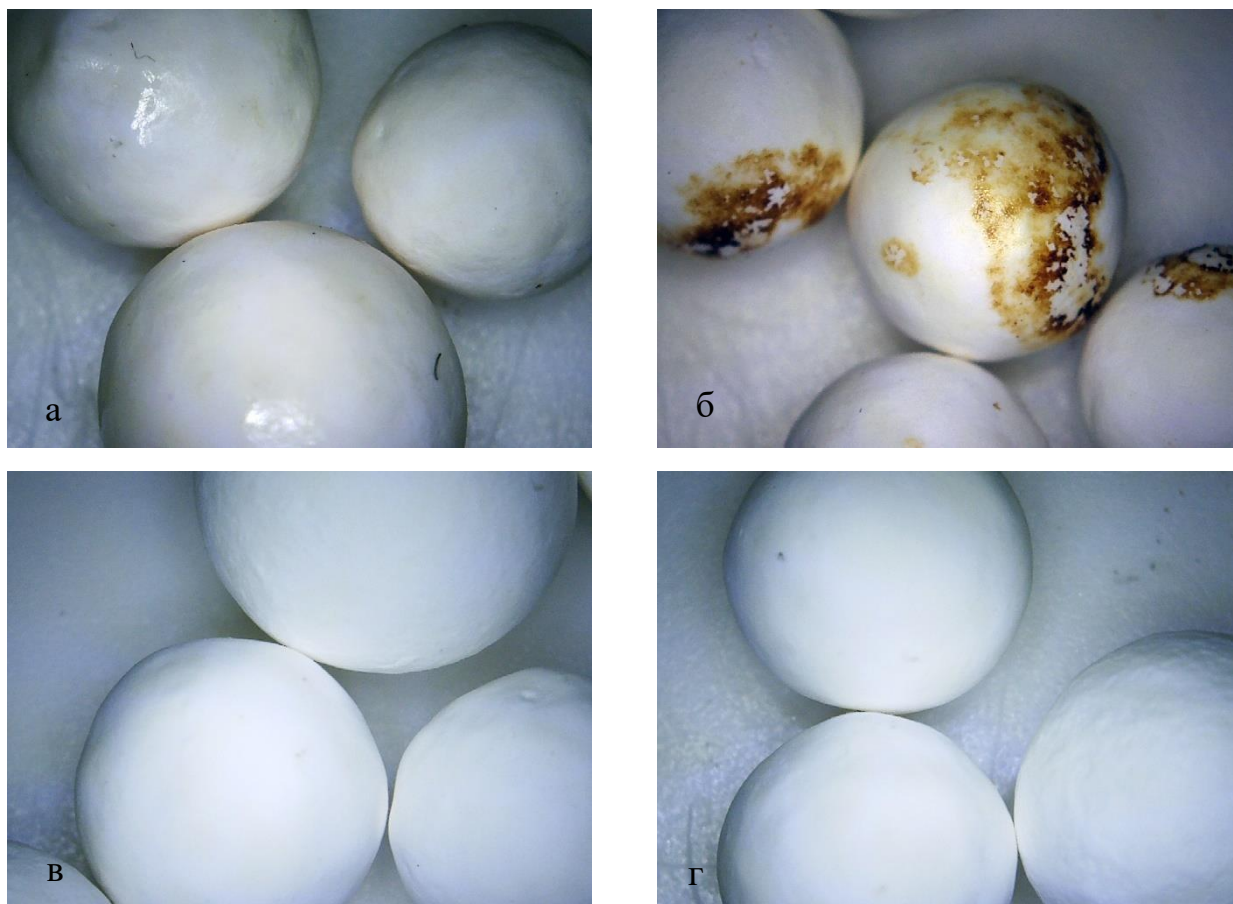
* - частичная потеря гидрофобности (значение $\Theta < 90^\circ$ для 1 или 2 точек из 9)

X – полная потеря гидрофобных свойств (капля жидкости впитывается во время измерений)

Для реагентов ФССО и МФССО существует предельная концентрация полимера в ацетоне (около 5 масс. %), выше которой резко возрастает вязкость гидрофобизирующего раствора, полимер не проникает вглубь гранул носителя, формируя визуально наблюдаемый слой. При этом прирост массы (при концентрации более 4-5 масс. %) за счет гидрофобного покрытия снижается (см. таблица 4).

Модифицирующие покрытия на основе МТМС и ФССО являются наиболее термостабильными и разрушаются только после испытаний при температурах выше 773 K. Однако, для отдельных гранул носителя, пропитанных раствором ФССО, наблюдается изменение цвета после отжига при температуре T выше 773 K, что может быть связано с неравномерностью формирования полимерного покрытия и выгоранием мономерных хвостов. Наглядно полученный результат

продемонстрирован на модельных образцах носителя сферической формы (рисунок 45).



а – ФССО при 523 К; б – ФССО при 773 К;

в – МТМС при 523 К; г – МТМС при 773 К

Рисунок 45 – Снимки модельных образцов носителя с гидрофобным покрытием

Таким образом, наилучшие значения по термостабильности и воспроизводимости результатов были получены для гидрофобизатора МТМС (концентрация полимера в растворителе 29 масс. %), который был выбран для дальнейшего синтеза гидрофобизированного катализатора на основе Al_2O_3 .

3.3 Сравнение термостойкости гидрофобизированного носителя Al_2O_3 и СДВБ

Для сравнительного исследования термостойкости носителей был проведен дифференциально-термический анализ по методике, описанной в главе 2.3. Анализ проводился в потоке гелия, который имитирует инертную среду в колонне изотопного обмена, а также в потоке воздуха (рисунок 46).

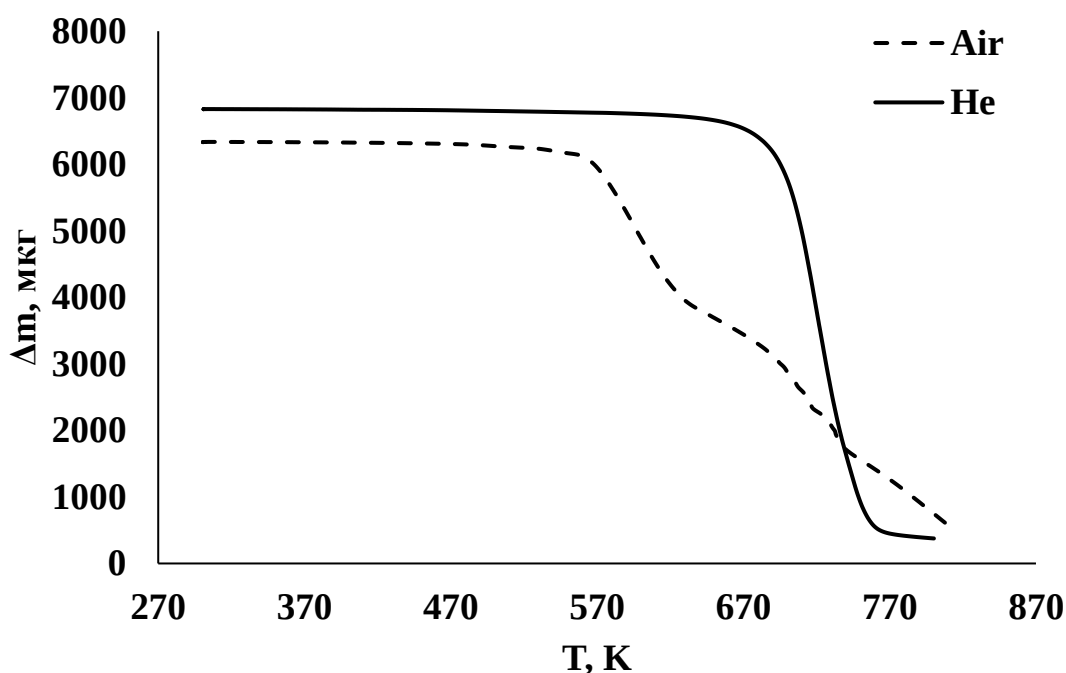


Рисунок 46 – Изменения массы СДВБ при нагреве в потоке воздуха и гелия

Из представленных данных видно, что термическая стойкость носителя СДВБ на воздухе составляет не менее 550-570 К, а в инертной атмосфере, характерной для колонны ХИО, – не менее 640-670 К. Полученные данные свидетельствуют о том, что термостойкость нового катализатора выше, чем у ранее полученного катализатора РХТУ-3СМ (483 К) [36].

Аналогичный анализ для гидрофобизированного раствором МТМС носителя Al_2O_3 представлен на рисунке 47.

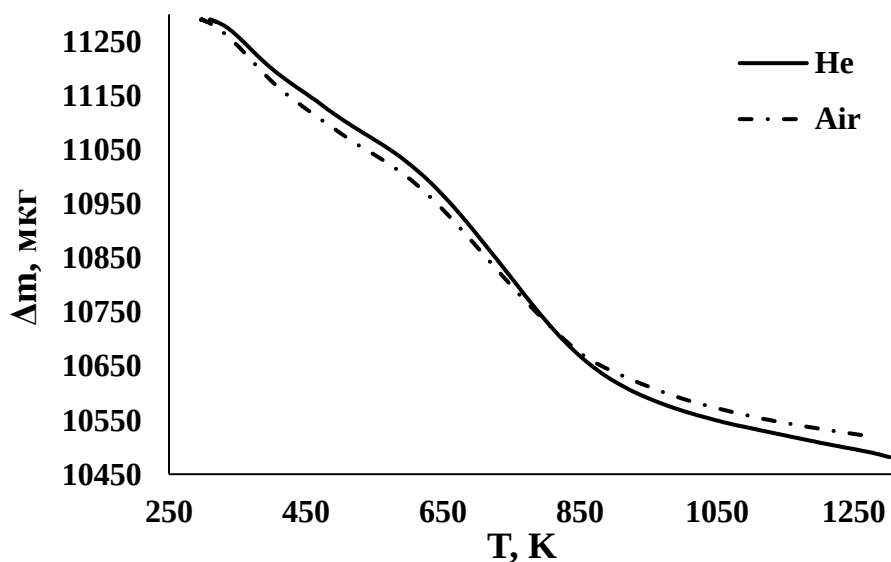


Рисунок 47 – Изменения массы модифицированного Al_2O_3 при нагреве в потоке воздуха и гелия

Результаты ДТА-ТГ анализа для модифицированного носителя Al_2O_3 не позволяют дать однозначной оценки о прочности гидрофобного покрытия, так как масса образца начинает изменяться уже при 270 К. Для выяснения причины данного эффекта дифференциально-термический анализ был проведен с последующим использованием квадрупольного масс-спектрометра для определения веществ, выделяющихся из образца при его нагреве. Полученные данные при нагреве в потоке гелия представлены на рисунке 48.

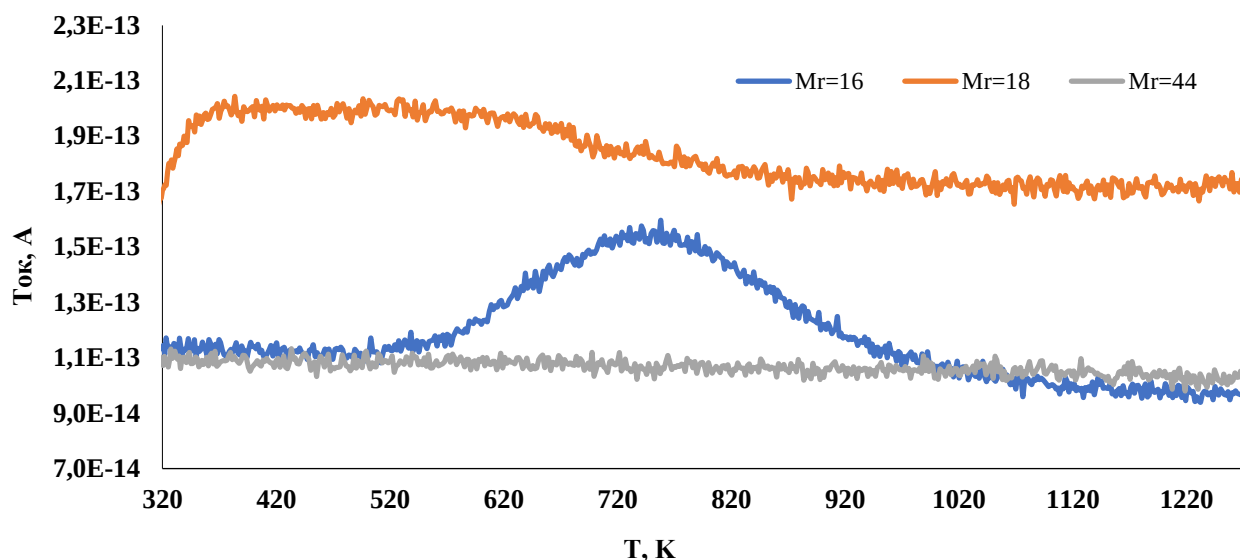


Рисунок 48 – Изменение аналитического сигнала масс-спектрометра при нагреве модифицированного Al_2O_3 в потоке гелия для ионов с массовыми числами $M_r = 16, 18$ и 44 (скорость нагрева $25^\circ\text{C}/\text{мин}$)

Проведенный анализ в инертной среде показывает, что изменение массы образца, в основном, обусловлено выделением паров воды ($M_r = 18$). Максимальное выделение паров воды наблюдается в диапазоне температур от 370 до 670 К. При температуре 540 К начинается выделение вещества с массой ионов $M_r = 16$, а максимум газовыделения достигается при температуре 780 К. Так как гидрофобный слой образован метильными группами, сшитыми с сеткой $[-\text{Si}-\text{O}-]$ (см. рисунок 10 раздел 1.5.2 и рисунок 31 раздел 2.2.1), то данный пик может быть обусловлен выделением атомарного кислорода в результате разрушения гидрофобного покрытия. Эти данные согласуются с исследованиями краевых углов смачивания после отжига в печи. При температуре 673-773 К наблюдается частичная потеря гидрофобных свойств и уменьшение угла смачивания. При отжиге в воздушной среде наблюдается несколько другая картина (рисунок 49).

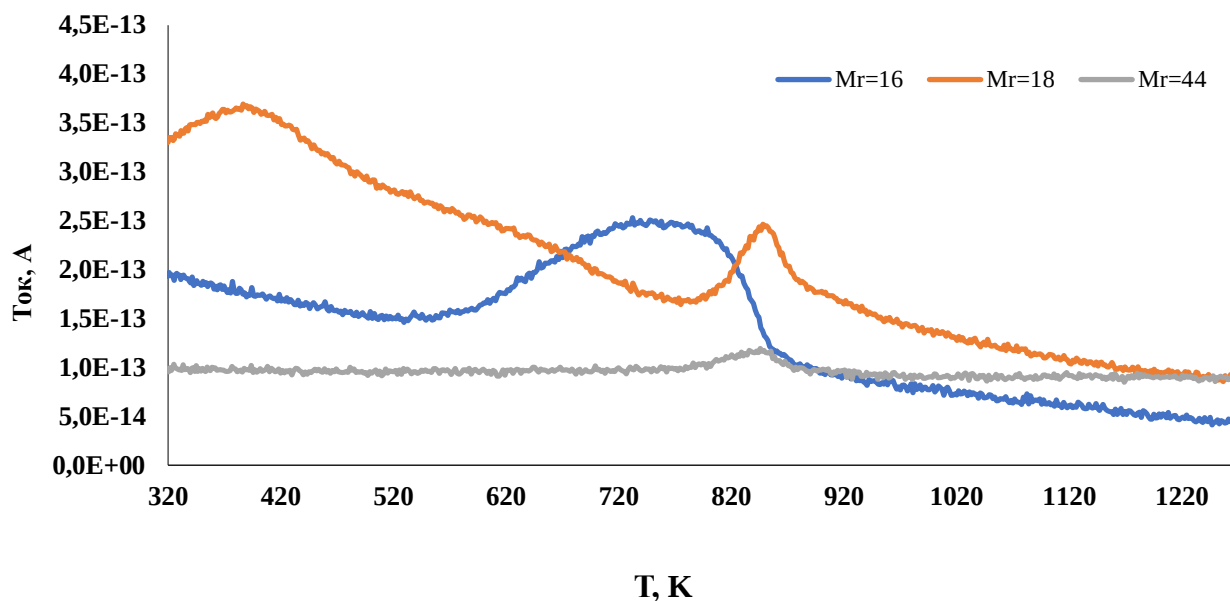


Рисунок 49 – Изменение аналитического сигнала масс-спектрометра при нагреве модифицированного Al_2O_3 в потоке воздуха (скорость нагрева $25^\circ\text{C}/\text{мин}$)

Нагрев в потоке воздуха также происходит с интенсивным выделением паров воды в начале эксперимента. Частичное разрушение гидрофобного покрытия начинается при температуре 550-600 К (появляется пик атомарного кислорода $\text{Mr} = 16$). При температурах 770-800 К идет активное окисление метильных групп метилтриметоксисилана с образованием паров воды ($\text{Mr} = 18$) и углекислого газа ($\text{Mr} = 44$).

Анализ представленных данных позволяет сделать вывод о том, что по сравнению с нагревом в воздухе при нагреве в инертной среде гранулы органического гидрофобного носителя СДВБ и гидрофобное покрытие (на основе МТМС) неорганического носителя Al_2O_3 обладают большей термостойкостью.

Анализ термостойкости по величине краевых углов смачивания позволяет дать только приблизительную оценку наличия гидрофобного слоя. Отметим, что с ростом температуры отжига от 523 до 773 К расширяется диапазон значений краевых углов смачивания: для МТМС – от $120\text{-}150^\circ$ до $90\text{-}150^\circ$ (таблица 4). Для носителя Al_2O_3 данные ДТА-ТГ анализа в сочетании с масс-спектрометрией подтверждают начало разрушения гидрофобного покрытия в инертной среде уже

при 550-600 К, которое совпадает с выделением атомарного кислорода. Из рисунка 46 следует, что температура деструкции СДВБ составила 650 К.

3.4 Сравнение гидродинамических и массообменных характеристик разделительных колонн при использовании в них синтезированных катализаторов

Исследование влияния типа контактных элементов на величину гидравлического сопротивления насыпного слоя проводилось на лабораторном стенде (диаметр колонны 0,046 м, высота насыпного слоя 0,6 м) в условиях противотока газа и жидкости (экспериментальная методика изложена в разделе 2.4). Насыпной слой представлял собой послойную загрузку гидрофильной СПН насадки (высота слоя не более 8 мм) и гидрофобного катализатора (высота слоя не более 2 мм) в соотношении 1 к 4. Параметры контактных элементов представлены в таблице 5. Максимальная линейная скорость газовой смеси (до 0,2 м/с) и применяемое отношение объемов катализатор-насадка (1 к 4) были выбраны на основе литературных данных по эксплуатации массообменных установок с данными типом контактных элементов [25, 32].

Таблица 5 – Параметры контактных элементов

Название контактного элемента	Материал	Геометрический размер, форма
Спирально-призматическая насадка СПН	Нержавеющая сталь	3x3x0,2 мм, спирально-призматическая
Pt/СДВБ стандартная партия, содержание Pt = 0,90 масс. %	Гидрофобный СДВБ	0,8-1,2 мм, шар
Pt/СДВБ крупная партия, содержание Pt = 0,86 масс. %	Гидрофобный СДВБ	1,4-1,8 мм, шар
Pt/Al ₂ O ₃ , содержание Pt = 0,51 масс. %	Гидрофобизированный Al ₂ O ₃	2,0x2,0x4,0 мм, трилистник

На вход в колонну подавали воздух со следующими параметрами: поток газа до $G = 1,3 \text{ м}^3/\text{ч}$; относительная влажность $RH = 100 \%$ при $t = 40^\circ\text{C}$. Мольное отношение λ [поток орошения L от 0,05 до 1 л/ч] потоков газа и жидкости было выбрано постоянным и равным 1. В качестве способа запуска колонны были использованы 2 основных режима: 1 – осушка смешанного слоя насадка-катализатор; 2 – его затопление (см. раздел 2.4). Полученные экспериментальные данные представлены в таблицах 6 и 7, и на рисунке 50.

Таблица 6 – Зависимость гидравлического сопротивления насыпного слоя от типа контактного элемента и режима запуска колонны

Линейная скорость газа v, м/с	Плотность орошения L _{уд} , кг/м ² с	Гидравлическое сопротивление, Па			
		СПН 100%	СПН 80% - Pt/Al ₂ O ₃ 20%	СПН 80% - Pt/СДВБ (1,4- 1,8 мм) 20%	СПН 80% - Pt/СДВБ (0,8- 1,2 мм) 20%
1 режим запуска – предварительная осушка колонны (δ = 2-5 %)					
0,02	0,016	62	73	101	92
0,04	0,032	226	232	266	291
0,06	0,048	422	406	445	499
0,08	0,064	639	631	662	739
0,10	0,080	928	886	968	1034
0,12	0,096	1248	1198	1308	1371
0,14	0,113	1589	1571	1707	1700
0,16	0,129	1900	1928	2047	2091
0,18	0,145	2332	2360	2502	2544
0,20	0,161	2756	2773	2963	3001
2 режим запуска – предварительная затопление колонны (δ = 2-5%)					
0,02	0,016	80	87	121	104
0,04	0,032	241	279	320	321
0,06	0,048	424	470	557	527
0,08	0,064	659	680	708	798
0,10	0,080	913	959	1000	1119
0,12	0,096	1211	1326	1327	1486
0,14	0,113	1643	1676	1809	1883
0,16	0,129	2083	2019	2211	2241
0,18	0,145	2558	2537	2715	2785
0,20	0,161	2877	2995	3058	3183

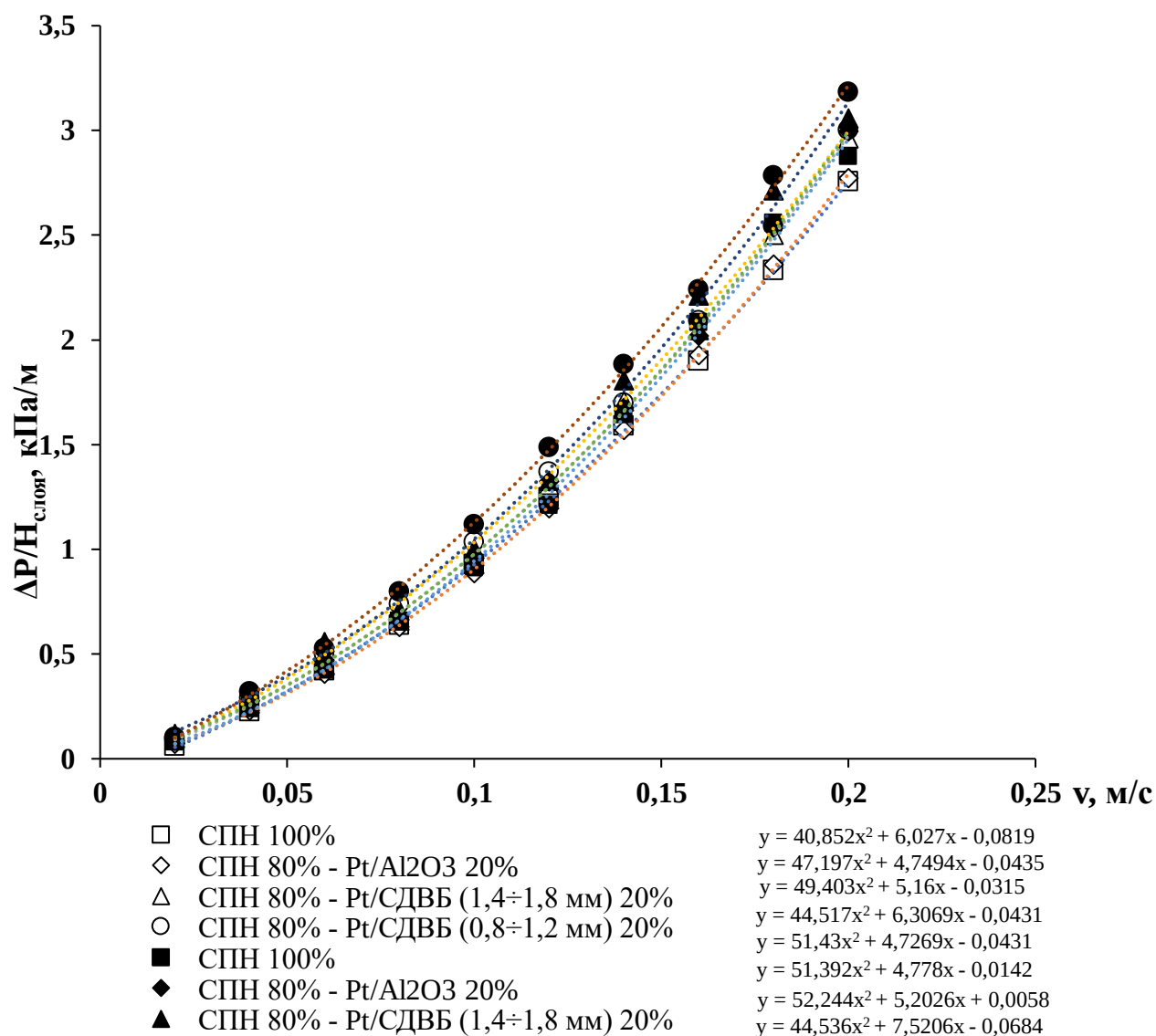


Рисунок 50 – Зависимость гидравлического сопротивления от линейной скорости (маркер без заливки – режим запуска осушка, маркер с заливкой – режим запуска затопление)

Из представленных в таблице 6 и на рисунке 49 данных видно, что во всем исследованном диапазоне скоростей газа (до 0,2 м/с) и при поддержании величины мольного соотношения λ , равного 1, добавление 20 об. % любого из исследованных катализаторов не приводит к захлебыванию колонны. Величина гидравлического сопротивления ΔP возрастает при изменении способа предварительной подготовки насадочно каталитического слоя от сухого запуска к затопленному. В зависимости

от типа катализатора прослеживается тенденция к уменьшению гидравлического сопротивления с ростом размера зерна катализатора.

Далее была исследована зависимость массообменных характеристик катализатора в процессе химического изотопного обмена между водородом и водой от скорости потока водорода. Эксперимент проводился по методике, описанной в главе 2.7 при температуре 60°C и мольном отношении потоков (вода-водород) приблизительно равном 1. Расхождение материального баланса во всех экспериментах не превышало 10 %. Полученные данные представлены в таблице 7. Для сравнения в таблице 7 и на рисунке 51 приведены литературные данные [116, 117], для платиновых катализаторов на основе СДВБ с размером гранул 0,5-0,8 мм и 0,8-1,2 мм.

Таблица 7 – Массообменные характеристики процесса ХИО при использовании разных катализаторов в зависимости от потока газа ($T_{\text{эксп}} = 60^{\circ}\text{C}$; $\alpha_{\text{ХИО}} = 5,296$; $d_{\text{кол}} = 0,025$ м; $H_{\text{слоя}} = 0,15$ м; без предварительного затопления)

Катализатор	G_{H_2} , моль/ч	$\lambda_{\text{ХИОср}}$	v , м/с	ВЭП, см	ВЭТС, см	$K_{\text{оув}}$, кмоль/(м ³ ч)
Al_2O_3 , $k^1 = 20,0 \pm 1,0 \text{ c}^{-1}$	5,36	1,155	0,068	6,5	12,7	167,7
	13,4	0,965	0,170	13,0	27,0	210,7
	18,8	0,982	0,238	17,8	36,9	214,6
СДВБ 0,8-1,2 мм, $k = 30,0 \pm 1,7 \text{ c}^{-1}$	5,36	1,025	0,068	3,0	6,1	362,8
	8,04	1,002	0,102	4,3	8,9	379,8
	13,4	0,983	0,170	5,3	11,1	510,9
	18,8	0,912	0,238	6,2	13,2	615,4
СДВБ 1,4-1,8 мм, $k = 28,0 \pm 1,5 \text{ c}^{-1}$	5,36	1,003	0,068	4,3	8,9	253,3
	8,20	1,054	0,104	6,5	13,1	257,9
	11,8	1,021	0,149	8,8	18,0	272,0
	17,3	0,933	0,219	10,8	22,7	326,8
РХТУ-3СМ ² 0,8-1,2 мм $k = 10,1 \pm 0,8 \text{ c}^{-1}$ 0,8-1,2 масс. %Pt $d_{\text{кол}} = 0,02$ м	10,1	1	0,2	12,9	22,8	248,4
РХТУ-3 ³ 0,5-0,8 мм $k = 10,1 \pm 0,8 \text{ c}^{-1}$ 0,8-1,2 масс. %Pt $d_{\text{кол}} = 0,028$ м	22,1	1	0,22	10	20	363,24

¹Активность катализатора измерена в проточном реакторе по методике, описанной в главе 2.4 при 60°C .

²Результаты для катализатора РХТУ-3СМ приведены в работе [116].

³Результаты для катализатора РХТУ-3 представлены в работе [117].

Анализ литературных данных показывает, что при одинаковой методике приготовления [17] платиновых катализаторов на основе СДВБ увеличение размера гранул (в диапазоне от 0,5-0,8 до 0,8-1,2 мм) приводит к увеличению эффективности массообмена, что может быть связано с изменением вклада

диффузионного торможения в суммарную скорость процесса изотопного обмена водорода с водой. На основании данной зависимости на опытно-промышленной установке ЭВИО [25] в 2013 году был произведен переход от катализатора РХТУ-3 к катализатору РХТУ-3СМ.

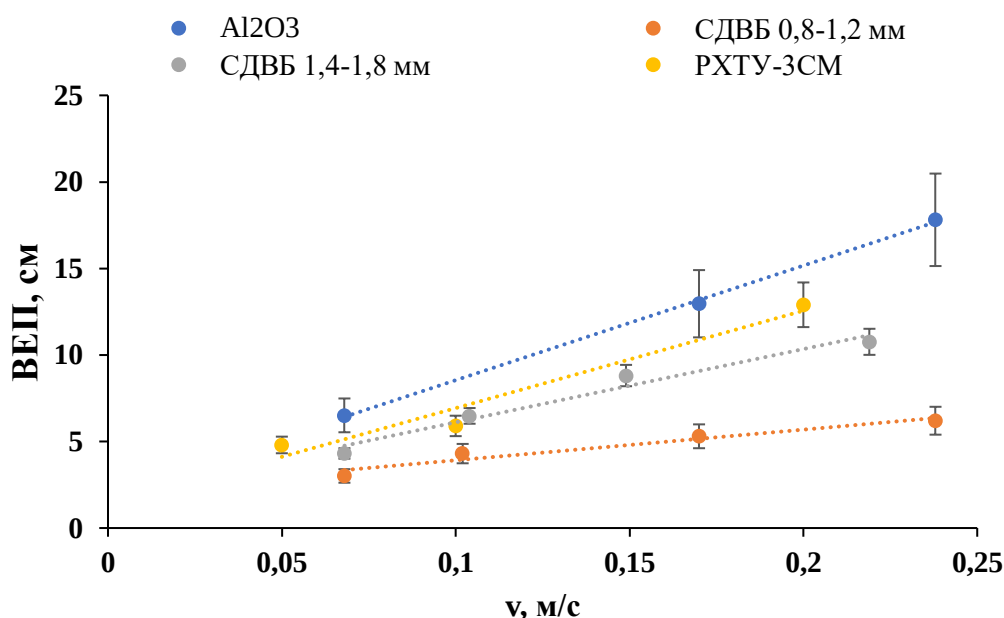


Рисунок 51 – Зависимость ВЕП от скорости потока газа для катализаторов $\text{Pt/Al}_2\text{O}_3$; $\text{Pt/СДВБ } 0,8-1,2 \text{ мм}$; $\text{Pt/СДВБ } 1,4-1,8 \text{ мм}$; РХТУ-3СМ

Из представленных в таблице 7 данных видно, что при одинаковой методике приготовления (одинаковое удельное содержание платины на единицу объема колонны) каталитическая активность k гидрофобных катализаторов Pt/СДВБ независимо от размера их гранул (0,8-1,2 и 1,4-1,8 мм) совпадает ($k = 28-30 \text{ с}^{-1}$) и в 1,5 раза выше, чем у гидрофобизированного катализатора $\text{Pt/Al}_2\text{O}_3$ ($k = 20 \text{ с}^{-1}$). При этом гидрофобизированный катализатор $\text{Pt/Al}_2\text{O}_3$ обладает сопоставимыми значениями ВЕП в сравнении с опытно-промышленным катализатором РХТУ-3СМ и при необходимости может быть использован как его замена.

Анализ приведенной на рисунке 51 зависимости показывает, что с ростом эквивалентного диаметра гранул исследованных в настоящей работе катализаторов, наблюдается увеличение ВЕП в представленном диапазоне линейных скоростей газа. При низком содержании платины в катализаторе

(~1 масс. %) активная поверхность платины не превышает 0,3 % от суммарной поверхности носителя (0,3 м²/г носителя с $S_{уд}$ 118,6 м²/г) [58]. С ростом размера гранул изменяется отношение внешней и внутренней поверхностей катализатора: внешняя пропорциональна квадрату диаметра, внутренняя – кубу. Это означает, что с увеличением диаметра гранул катализатора снижается количество диффузионно-доступной платины. Сравнение с литературными данными показывает, что изменение активности платиновых катализаторов на основе СДВБ в большей степени связано со способом приготовления катализаторов, а не с размерным эффектом.

Таким образом, при одинаковом расходе платины, катализатор на СДВБ обладает лучшей эффективностью по сравнению с катализатором на Al_2O_3 . Увеличение размера гранул катализатора на основе СДВБ не позволило изменить пропускную способность, но привело к снижению массообменных характеристик (ВЭТС, ВЕП). Дальнейшим направлением исследований стало определение оптимальных условий эксплуатации разделительной колонны изотопного обмена с точки зрения гидродинамики движения потока жидкости через насыпной слой катализатора и насадки.

ГЛАВА 4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОПТИМАЛЬНЫХ ГИДРОДИНАМИЧЕСКИХ УСЛОВИЙ ЭКСПЛУАТАЦИИ РАЗДЕЛИТЕЛЬНОЙ КОЛОННЫ ИЗОТОПНОГО ОБМЕНА

Анализ литературных данных показал (глава 1.3), что для оценки гидродинамического режима в насадочных колоннах часто используется косвенный метод исследования, основанный на определении кривой отклика на импульсный ввод трассера [103, 110, 113]. Однако убедительных данных о подобных исследованиях для комбинированных насадочно-каталитических слоев практически не встречается. Например, в работе [118] исследовалась структура потоков в колонне со смешанной загрузкой гидрофобного катализатора PtCA (углеродный аэрогель), нанесенного на поверхность колец Диксона (7 мм) из нержавеющей сетки, и керамических колец Рашига (6 мм). В результате обработки кривых отклика в работе [118] были сделаны следующие качественные выводы: с увеличением потока жидкости уменьшается время пребывания частиц потока τ в колонне и незначительно возрастает задержка слоя по жидкой фазе ΔH .

Целью данного раздела работы стало определение принципиальной возможности использования метода импульсного ввода трассера для определения структуры потоков в комбинированных насадочно-каталитических слоях, оптимального соотношения между гидрофобными и гидрофильными контактными элементами, а также способа запуска разделительных колонн. Работы были выполнены при финансовой поддержке РФФИ грант № 20-08-00452 А.

4.1 Влияние плотности орошения и способа запуска колонны на структуру потоков

Эффективность распределения потока жидкости по поверхности контактных элементов зависит от исходного состояния насыпного слоя (высушенный или предварительно затопленный слой). Например, если поверхность изначально смочена пленкой жидкости, то нисходящий поток будет распределяться по поверхности всей насадки, занимая максимально возможную поверхность. Если насадочно-каталитический слой высушить, то подаваемая на орошение колонны жидкость будет двигаться через насыпной слой в струйном режиме по случайно выбранному пути. При этом наблюдаемые значения коэффициента продольного перемешивания должны существенно отличаться от пуска к пуску. Для проверки данного предположения были проведены исследования гидродинамики потоков в колонне с послойной загрузкой катализатора (Pt/СДВБ 0,8-1,2 мм) и насадки (СПН 3х3х0,2 мм). Загрузка производилась таким образом, чтобы слой катализатора не превышал 1-2 мм. Режимы подготовки колонны: 1 – колонна перед началом эксперимента предварительно высушивается потоком аргона; 2 – колонна перед началом эксперимента затопливается. Полученные результаты представлены в таблице 8, а подробная методика проведения экспериментов и обработки данных изложена в главе 2.4.

№	τ, с	ΔH _{сумм} , об. %	v·10 ⁻⁴ , м/с	σ, с	s, с	Bo	D _{пр} , м ² /с, (х 10 ⁻⁵)
1. С предварительно высушенным слоем							
1	252,5	38,3	5,9	122,6	241,3	7,3	12,2
2	189,1	28,7	7,9	112,3	212,5	4,4	27,0
3	202,7	30,7	7,4	116,3	220,4	4,8	23,0
4	177,8	27,0	8,4	111,6	208,8	3,7	33,7
5	161,1	24,5	9,3	104,1	195,2	3,4	40,6
6	153,8	23,4	9,8	99,1	186,0	3,5	42,0
7	159,9	24,3	9,4	103,0	193,1	3,5	40,5
8	176,3	26,8	8,51	110,6	206,4	3,8	33,8
Среднее значение	184,2	28,0	8,3	109,9	207,9	4,3	31,6
Погрешность в определении, %							18
2. С предварительно затопленным слоем							
1	203,7	30,8	7,4	82,9	175,9	10,96	1,01
2	184,4	28,0	8,1	71,8	152,5	12,00	1,01
3	189,8	28,8	7,9	77,9	164,4	10,78	1,10
4	189,8	28,8	7,9	78,4	164,7	10,67	1,11
5	194,0	29,5	7,7	77,9	164,2	11,23	1,03
6	193,9	29,4	7,7	82,1	171,8	10,05	1,16
7	192,0	29,1	7,8	75,3	158,4	11,91	0,98
8	192,0	29,1	7,8	75,3	158,4	11,91	0,98
Среднее значение	192,4	29,2	7,8	77,7	163,8	11,20	1,05
Погрешность в определении, %							5,2

Из представленных в таблице 8 данных видно, что при предварительном затоплении колонны удастся добиться равномерного орошения насадочного каталитического слоя, ошибка в определении коэффициента продольного перемешивания не превышает 5,2 %. Осушение насыпного слоя приводит к существенным пульсациям и хаотичному выбору жидкостью канала для движения через слой насадки, ошибка в значении коэффициента продольного перемешивания составляет 18 %.

Вторым этапом исследований стало изучение влияния способа запуска колонны и плотности орошения на гидродинамические характеристики колонны в условиях противотока. Как и в первом этапе исследований, было рассмотрено два варианта запуска: 1 – предварительно высушенный насыпной слой и 2 – предварительно затопленный насыпной слой. Способ загрузки катализатора и насадки – послойно в объемном соотношении 1 к 4 (объемная доля катализатора $\varphi_{\text{кат}} = 20 \%$). Полученные результаты экспериментов представлены в таблице 9.

Таблица 9 – Влияние плотности орошения на гидродинамические условия в слое катализатора и насадки ($T = 40^{\circ}\text{C}$; $L_{\text{уд}} = 0,063\text{--}0,128 \text{ кг/м}^2\text{с}$; $G_{\text{Ar,уд}} = 0,068 \text{ м}^3/\text{м}^2\text{с}$; $H_{\text{слоя}} = 0,15 \text{ м}$, $d_{\text{кол}} = 0,026 \text{ м}$; $\varphi_{\text{кат}} = 20 \text{ об. \%}$)

$L_{\text{уд}}, \text{ кг/м}^2\text{с}$	$\tau, \text{ с}$	$\sigma, \text{ с}$	$\Delta H_{\text{сумм}}, \text{ об. \%}$	$D_{\text{пр}}, \text{ м}^2/\text{с}, (\times 10^{-5})$	Во
1. С предварительно высушенным слоем					
0,039	703	651	18,0	6,7	0,48
0,063	497	302	20,8	1,1	4,1
0,077	422	232	21,7	1,0	5,4
0,096	248	158	15,9	2,5	3,6
0,115	240	190	18,3	5,9	1,6
0,132	272	194	24,0	3,3	2,5
0,148	211	193	20,9	17,7	0,6
0,167	296	281	32,0	23,8	0,32
0,181	224	215	27,1	41,9	0,24
2. С предварительно затопленным слоем					
0,040	785	378	20,7	0,4	7,4
0,062	527	250	21,9	0,6	7,8
0,078	436	261	22,6	2,1	2,5
0,095	336	164	21,2	0,9	7,2
0,128	306	241	26,1	4,6	1,6
0,132	260	171	22,9	4,2	3,2
0,182	170	90	20,5	2,3	5,8

Из представленных в таблице 9 данных видно, что для первого способа запуска (режим 1 – осушка) наблюдается тенденция к увеличению задержки $\Delta H_{\text{сумм}}$ с ростом плотности орошения $L_{\text{уд}}$. При предварительном затоплении колонны (режим 2) $\Delta H_{\text{сумм}}$ практически не изменяется с ростом $L_{\text{уд}}$, то есть предварительное затопление насадочно-каталитического слоя позволяет создать условия для равномерного орошения колонны.

Коэффициент продольного перемешивания $D_{пр}$ возрастает с увеличением плотности орошения $L_{уд}$ (рисунок 52).

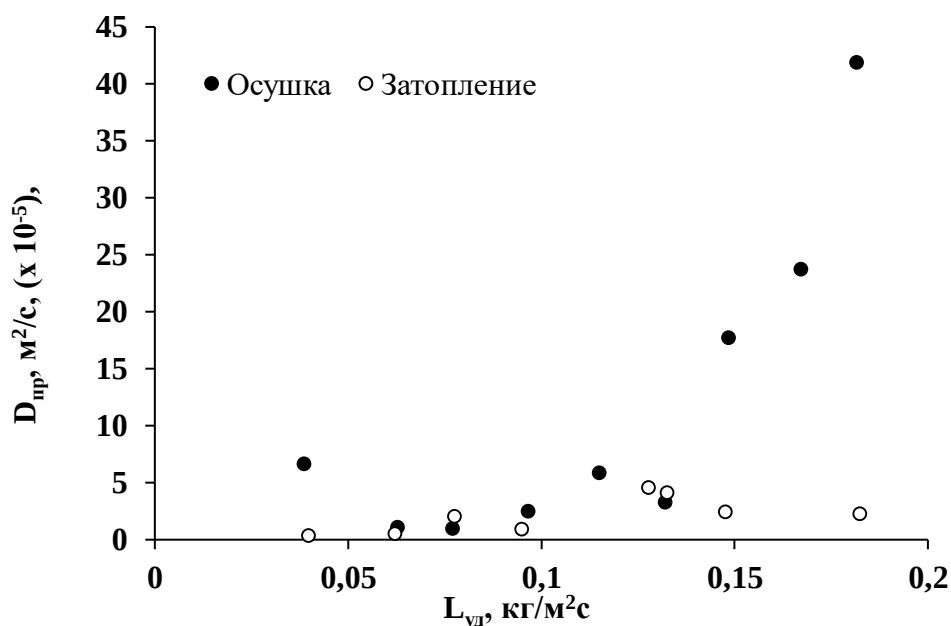


Рисунок 52 – Зависимость коэффициента продольного перемешивания от плотности орошения при различных режимах запуска колонны

Стоит отметить, что до плотности орошения около $0,132 \text{ кг/м}^2\text{с}$ значения $D_{пр}$ для обоих режимов в пределах погрешности эксперимента совпадают. При дальнейшем увеличении плотности орошения (более $0,132 \text{ кг/м}^2\text{с}$) значения коэффициента продольного перемешивания для предварительно высушенного слоя резко возрастают.

Видно также, что с ростом удельной плотности орошения насыпного слоя наблюдается снижение среднего времени пребывания частиц потока в колонне, при этом величина τ не зависит от способа запуска. Аналогичное влияние плотности орошения на среднее время пребывания частиц в колонне τ получено в работе [118].

Далее были исследованы гидродинамические характеристики процесса в условиях противотока газа и без него при двух режимах запуска колонны: 1 – предварительно высушенный слой; 2 – предварительно затопленный слой. Полученные результаты представлены в таблице 10.

Таблица 10 – Влияние потока газа на гидродинамические условия контакта фаз на слое катализатора и насадки

Режим работы колонны	τ , с	σ , с	$\Delta H_{\text{сумм}}$, об. %	$D_{\text{пр}}$, м ² /с, ($\times 10^{-5}$)	Во
Послойная загрузка катализатора и насадки					
1.1. Колонна предварительно высушена, без потока газа	218	116	3,3	12,3	5,9
1.2. Колонна предварительно высушена, $G_{\text{Ar,уд}} = 0,068 \text{ м}^3/\text{м}^2\text{с}$	460	249	21,3	1,0	4,8
2.1. Колонна предварительно затоплена, без потока газа	899	436	13,7	1,0	17,9
2.2. Колонна предварительно затоплена, $G_{\text{Ar,уд}} = 0,068 \text{ м}^3/\text{м}^2\text{с}$	480	255	22,2	1,3	5,1

Из представленных в таблице 10 данных видно, что наличие противотока газа оказывает влияние на количество жидкости, удерживаемой в колонне с послойной загрузкой катализатора и насадки. Например, для режима 1, при подаче в колонну газа, величина $\Delta H_{\text{сумм}}$ возрастает приблизительно в 7 раз, а в режиме 2 подача газа приводит к росту задержки в 1,6 раза. При этом значение коэффициента продольного перемешивания для режима 1 при условии подачи газа снижается в 12 раз, а для режима 2 остается постоянным. Изменение способа запуска колонны с насадочно-каталитическим слоем в условия противотока газа не оказывает влияния на гидродинамические характеристики: значения τ , σ , ΔH , $D_{\text{пр}}$ и Во для режимов 1 и 2 с противотоком газа (режимы 1.2 и 2.2, таблица 10) практически не изменяются.

Проведенные исследования показывают, что коэффициент продольного перемешивания зависит от характера течения жидкости в колонне со смешанным слоем гидрофобного катализатора Pt/СДВБ (0,8-1,2 мм) и СПН 3х3х0,2 мм и наличия противотока газа. На структуру потоков в большей степени оказывает влияние способ запуска колонны: предварительно высушенный или предварительно затопленный слой. Предварительное затопление насадочно-

каталитического слоя позволяет создать равномерную пленку жидкости, о чем свидетельствует уменьшение погрешности в определении коэффициента продольного перемешивания и отсутствие зависимости $\Delta H_{\text{сумм}}$ и $D_{\text{пр}}$ от плотности орошения. Таким образом можно сделать вывод, что метод импульсного ввода трассера дает полезную информацию для исследования структуры потоков в насадочно-каталитическом слое.

4.2 Влияние соотношения катализатор-насадка

Наличие гидрофобного катализатора в насадочно-каталитическом слое является препятствием для равномерного движения пленки жидкости. Добавление новой порции гидрофобного катализатора оказывает сильное влияние на гидродинамический режим. Например, в сравнении с загрузкой катализатора и насадки 1 к 8 при соотношении 1 к 3 на Е-кривой (рисунок 53) можно заметить наличие второго пика и более длинного «хвоста». При соотношении катализатор-насадка 1 к 2 заметно возрастает дисперсия (ширина пика).

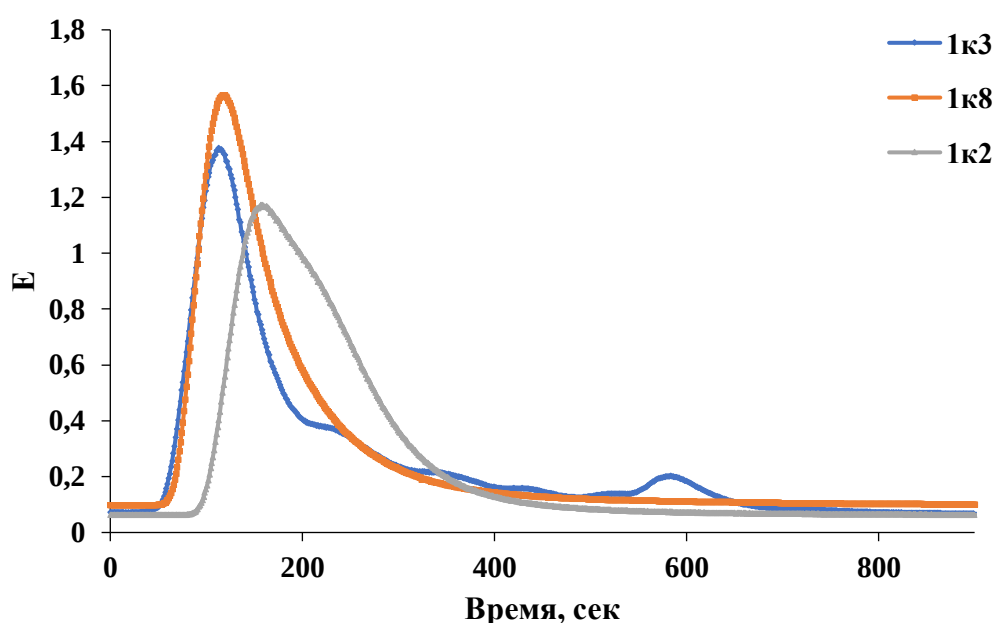


Рисунок 53 – Е-кривая при послойной загрузке катализатора и насадки (режим запуска – предварительно высушенный слой)

Условия проведения экспериментов и расчетные значения гидродинамических характеристик насыпного слоя в зависимости от объемной доли катализатора представлены в таблице 11.

Таблица 11 – Зависимость гидродинамики потоков в разделительной колонне от соотношения катализатор-насадка в сухом и предварительно затопленном слое ($T = 20^{\circ}\text{C}$; $L_{\text{уд}} = 0,061 \pm 0,008 \text{ кг/м}^2\text{с}$; $d_{\text{кол}} = 0,046 \text{ м}$; $H_{\text{слоя}} = 0,4 \text{ м}$; без противотока газа)

$\varphi_{\text{кат}}, \%$	$\Delta H_{\text{стат}},$ об. %	$\Delta H_{\text{дин}},$ об. %	$\Delta H_{\text{сум}},$ об. %	$D_{\text{пр}}, \text{м}^2/\text{с},$ ($\times 10^{-5}$)	Bo	$\tau, \text{с}$	$\sigma, \text{с}$	s
1 – Предварительно высушенный слой								
0,0	2,8	0,8	3,6	9,5	7,6	222,8	106,6	11,3
9,1	2,4	1,3	3,7	10,7	6,5	230,7	117,8	11,6
11,1	2,4	0,8	3,2	13,8	5,1	225,3	126,1	12,5
20,0	1,9	1,4	3,3	12,3	5,9	218,3	115,6	11,6
25,0	1,5	1,5	3,0	35,7	2,3	194,8	141,3	17,8
33,3	0,9	2,3	3,2	7,0	11,1	204,9	83,0	10,7
2 – Предварительно затопленный слой								
0,0	5,2	4,9	10,1	0,67	35,0	680,0	184,1	8,5
9,1	6,6	6,2	12,8	0,69	25,3	912,0	323,2	19,1
11,1	5,9	6,2	12,1	0,89	19,1	942,0	330,5	18,1
20,0	4,8	9,0	13,7	0,99	17,9	899,0	436,2	26,2
25,0	5,5	7,2	12,7	0,55	35,7	816,8	190,7	13,5
33,3	6,4	8,1	14,5	0,29	58,5	938,8	172,3	6,6

Анализ полученных данных (см. таблица 11) подтверждает ранее сделанные выводы о влиянии режима запуска на гидродинамические параметры: видно, что при переходе к предварительно затопленному слою коэффициент продольного перемешивания $D_{\text{пр}}$ уменьшается более, чем в 10 раз, а задержка насадочно-каталитического слоя увеличивается в 2-3 раза.

В случае предварительного осушения насадочно-каталитического слоя наблюдается перераспределение жидкости между статической и динамической составляющими задержки (рисунок 54). Добавление гидрофобных гранул катализатора с одной стороны препятствует нормальному смачиванию насадочных

элементов, а с другой стороны приводит к накоплению жидкости в застойных зонах.

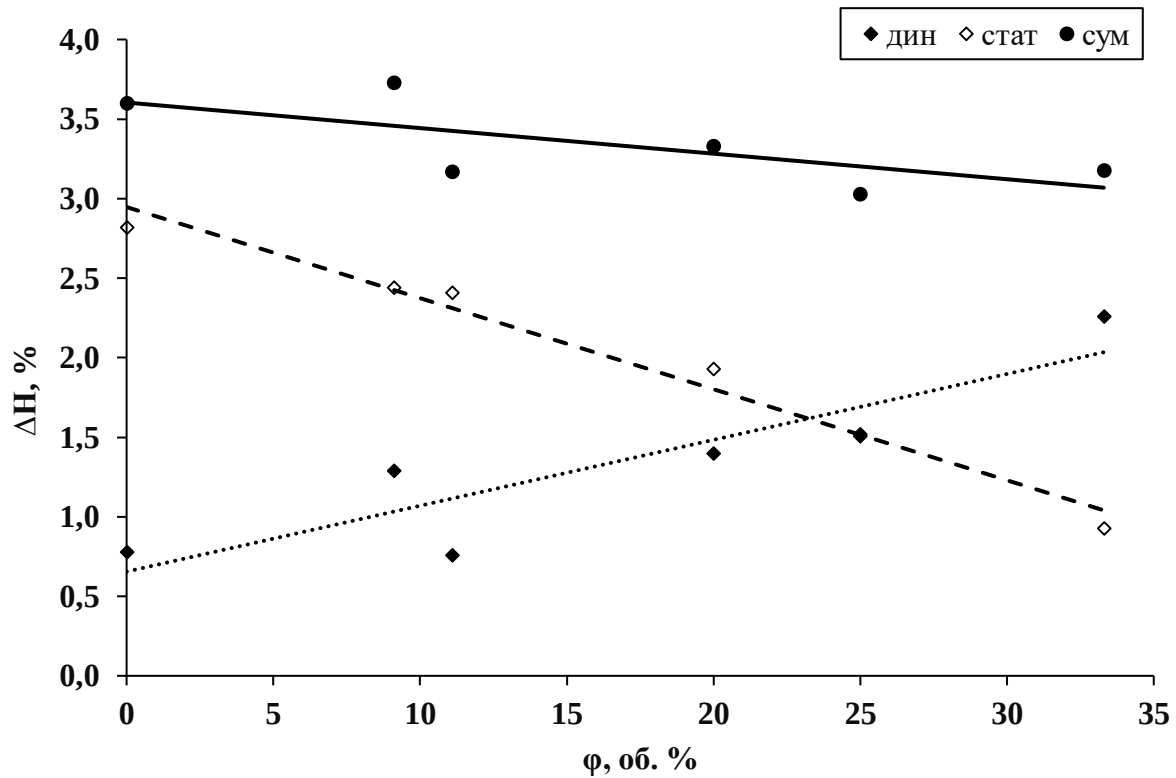


Рисунок 54 – Зависимость задержки в колонне от объемного содержания катализатора для предварительно осушенного слоя

Подобные результаты с запуском без предварительного затопления колонны были получены в работе [119]. В области малых значений критерия подобия Re показано, что изменение задержки насадочного слоя по жидкости в зависимости от объемной доли гидрофобного катализатора описывается уравнением:

$$\Delta H_{\text{сумм}} = A \cdot Fi^{1/3} + B \cdot Fr^{1/2}, \quad (48)$$

где Fi называется числом пленки и определяется как

$$Fi = \frac{Fr}{Re}, \quad (49)$$

где Fr – число Фруда, Re – число Рейнольдса [120].

Эмпирические константы A и B в уравнении 48 зависят от объемной доли гидрофобного катализатора и представляют собой вклады гравитационно-вязкого течения (движение статической задержки) и гравитационно-инерционного течения (движение динамической задержки). В [119] показано, что в области малых

значений критерия Re добавление гидрофобного катализатора снижает вязкое сопротивление, а силы инерционного взаимодействия становятся преобладающими. При этом, константа B равняется 0 в слое гидрофильной насадки и достигает 1 при объемной доле катализатора 33 %, параметр A снижается от 7,5 для случая чистой насадки до 4,5 при объемной доле гидрофобного катализатора 33 %. Сравнение статической и динамической задержек, а также эмпирических констант A и B от объемной доли катализатора представлено на рисунках 55 и 56 [119].

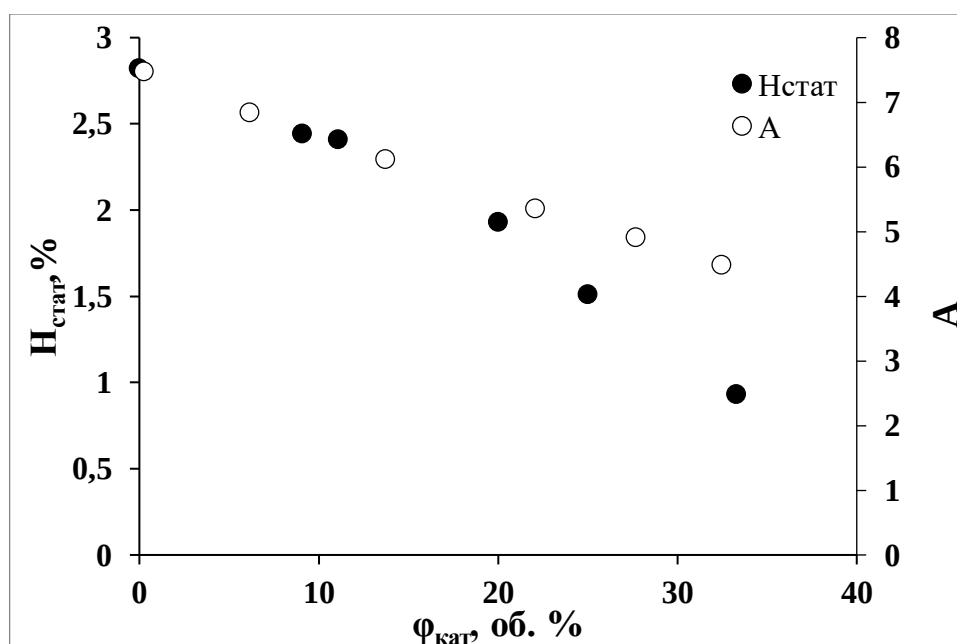


Рисунок 55 – Зависимость статической задержки и константы A от объемной доли гидрофобного катализатора

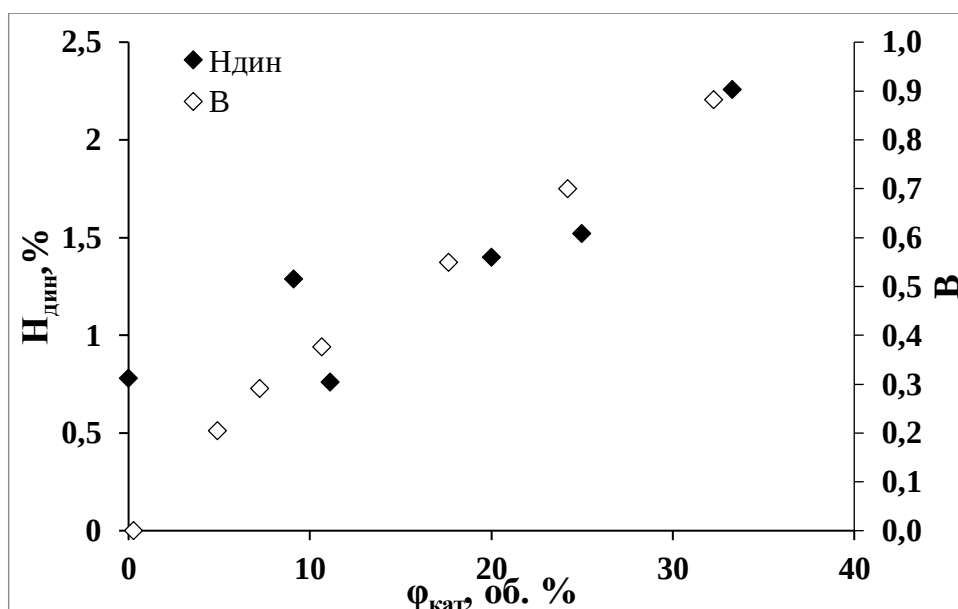


Рисунок 56 – Зависимость динамической задержки и константы В от объемной доли гидрофобного катализатора

При аналогичном анализе результатов для режима предварительно затопления зависимости динамической и статической задержек от эмпирических коэффициентов А и В не наблюдаются.

Исследование зависимости значения критерия Bo и коэффициента продольного перемешивания (см. таблица 11) не позволяют сделать однозначных выводов по гидродинамическому режиму течения жидкости в колонне. Например, с увеличением доли катализатора коэффициент $D_{\text{пр}}$ резко возрастает только при 25 об. % катализатора в колонне, а при дальнейшем увеличении доли катализатора $D_{\text{пр}}$ снижается. Аналогичная картина наблюдается для критерия Bo . Для уточнения данных параметров было предложено исключить влияние жидкости на насадочно-каталитический слой (слои катализатора размываются под действием потока жидкости) и измерить электрическое сопротивление таких слоев. Насадочные элементы, изготовленные из металла, касаясь друг друга, создают проводящую среду. Изменение параметров решетки при добавлении катализатора на полимерном носителе и увеличение расстояния между насадочными элементами приведет к разрыву отдельных цепей проводников и росту электрического сопротивления слоя R . Данные по зависимости электрического сопротивления

смешанного слоя одинакового объема от объемной доли катализатора представлены на рисунке 57. Для сравнения на рисунок добавлены экспериментальные значения зависимости коэффициента продольного перемешивания от объемной доли катализатора.

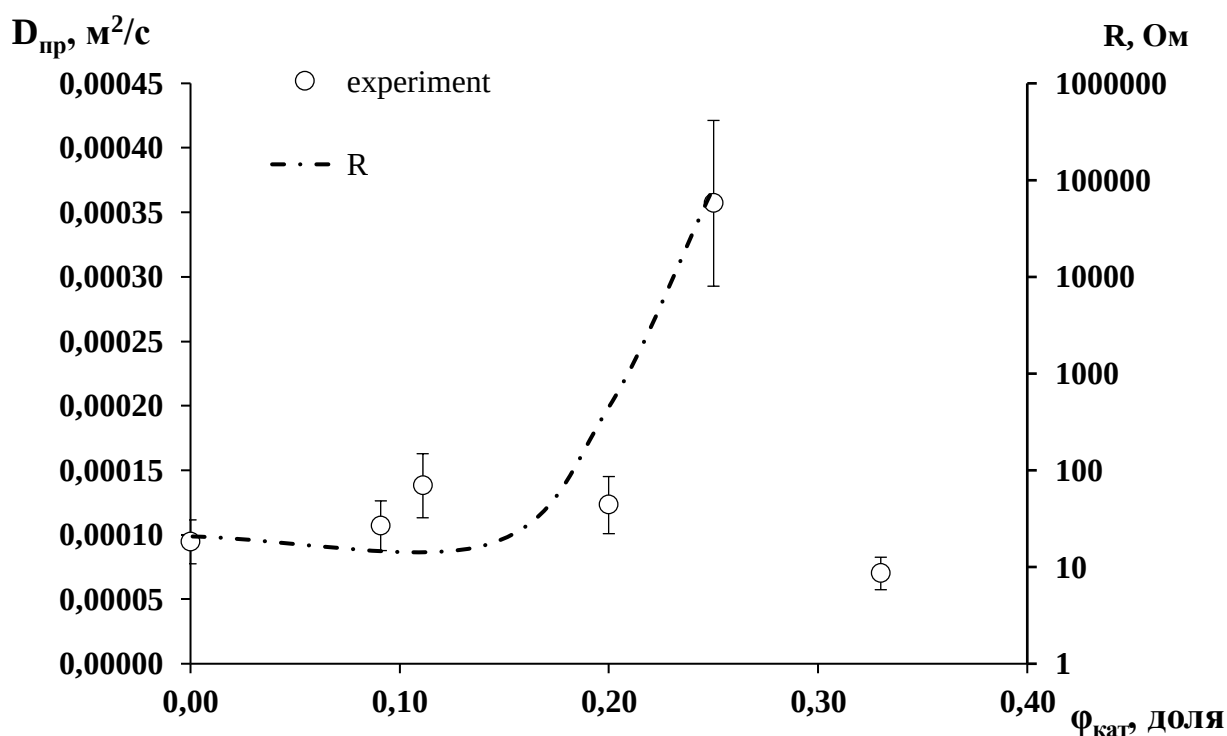


Рисунок 57 – Зависимость электрического сопротивления слоя от объемной доли катализатора

Из представленных на рисунке 57 данных видно, что результаты экспериментов по измерению электрического сопротивления слоя совпадают с результатами по измерению коэффициента продольного перемешивания $D_{\text{пр}}$ – при 20 об. % катализатора начинается резкий рост электрического сопротивления слоя из-за сокращения площади контакта между элементами насадки. Однако при увеличении доли катализатора в слое более 25 об. %. электрическое сопротивление многократно возрастает, а коэффициент продольного перемешивания, напротив, снижается. Полученные результаты показывают, что при превышении объемной доли катализатора 20 % наступает «порог перколяции» для насыпного слоя. Пропадает непрерывная связь между элементами насадки, что вызывает изменение характера течения жидкости: вода начинает двигаться через насыпной слой в струйном режиме, при этом значения коэффициента продольного перемешивания

резко снижаются. Таким образом, соотношение катализатор-насадка, равное 1 к 4 ($\phi_{\text{кат}} = 20$ об. %) принято оптимальным и все последующие эксперименты были проведены при данном соотношении. Стоит отметить, что данные выводы близки с результатами, полученными в работе [118]: на основе гидродинамических исследований структуры потоков было получено оптимальное соотношение между гидрофобным катализатором PtCA (углеродный аэрогель, нанесенный на поверхность колец Диксона) и насадкой в виде керамических колец Рашига равное 1 к 3 (25 об. % катализатора).

4.3 Моделирование гидродинамики в колонне с комбинированной загрузкой катализатора и насадки

Проведенные исследования по влиянию объемной доли катализатора в насадочно-каталитическом слое на гидродинамику потоков в колонне требуют большого количества экспериментальных данных и тщательного подбора условий проведения эксперимента. Поэтому для описания движения потока жидкости через насадочно-каталитический слой и наглядной демонстрации влияния на нее объемной доли катализатора и соотношения между статической и динамической задержками в среде программирования Python была разработана математическая модель процесса перколяции – «Column» на основе метода случайных направленных блужданий (сверху-вниз) по простой кубической решетке [121]. Подробный код программы представлен в Приложении А. При описании модели применяются следующие допущения: каждая ячейка решетки представляет собой насадочный (смачиваемый) или каталитический (не смачиваемый) элемент; при движении по решетке разрешен переход из любых соседних вышележащих ячеек с насадкой в любые соседние нижележащие ячейки с насадкой; связь между ячейками устанавливается по ребрам, граням и вершинам (рисунок 58); распределение потока жидкости из исходной ячейки между насадочными ячейками считается равновероятностным; в первом приближении считаем, что расход жидкости может принимать любое минимальное значение.

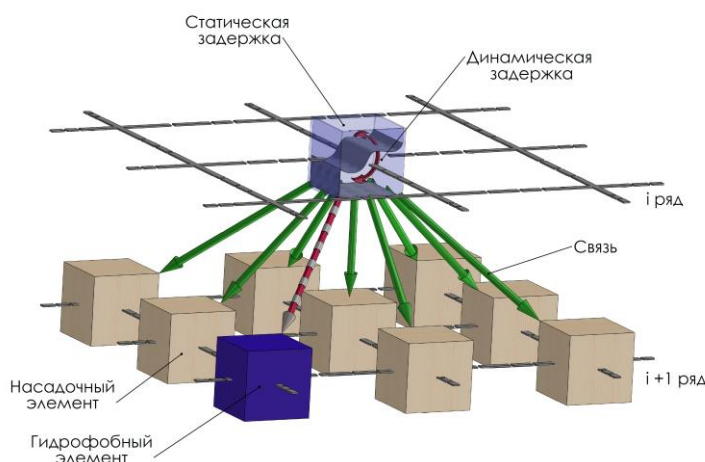


Рисунок 58 – Модель движения потока жидкости по колонне

При расчете времени прохождения потока через ячейку допускается, что вся задержка по жидкой фазе равномерно распределена между ячейками с насадкой. При этом поток взаимодействует с задержкой в ячейке, вытесняя динамическую задержку и обмениваясь со статической. То есть при прохождении трассера через колонну существует вероятность, что трассер покинет ячейку с потоком динамической задержки или останется в ячейке, перейдя в статическую задержку. Тогда вероятность покинуть ячейку определяется отношением статической задержки к суммарной и рассчитывается по уравнению:

$$e = 1 - \frac{\Delta H_{\text{стат}}}{\Delta H_{\text{сумм}}} \quad (48)$$

Время пребывания в колонне всех элементов потока, движущихся по разным траекториям через насыпной слой, различается. Для перехода от вероятности нахождения элемента потока L_i в i -ой ячейке к времени пребывания в ней t_i можно использовать следующее соотношение:

$$t_i = \frac{\Delta H_{\text{сумм},i}}{L_i} \quad (49)$$

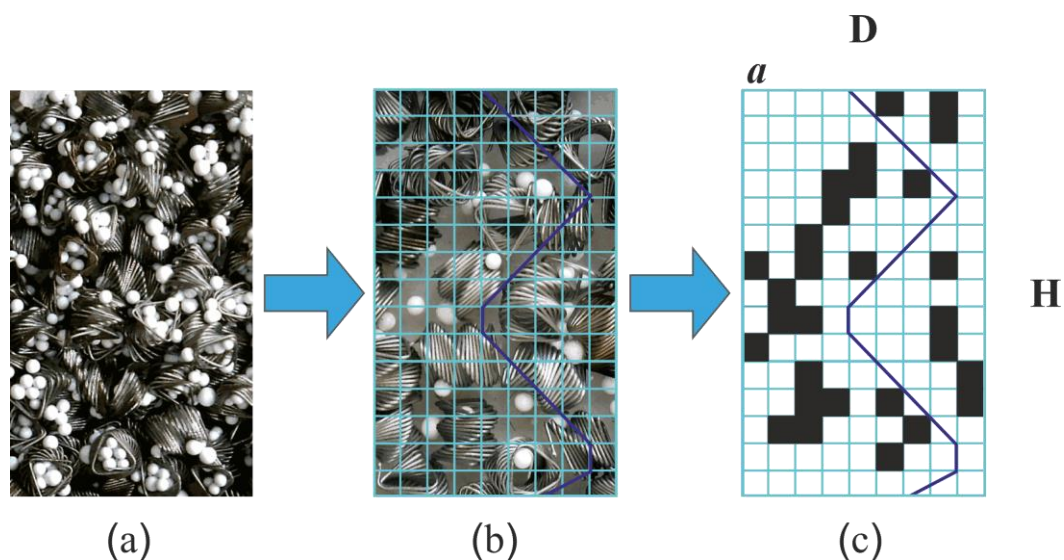
В таком случае суммарная диаграмма пребывания частиц потока в колонне $E(t)$ будет соответствовать функции распределения времени пребывания частиц трассера при его импульсном вводе в насыпную колонну:

$$E(t) = \frac{c(t)}{\int_0^\infty c(t)dt} \quad (50)$$

На рисунке 59 представлена двумерная упрощенная структура насыпного слоя, на которой наглядно показаны его геометрические характеристики. Простая кубическая решетка со стороной a равна эквивалентному диаметру насадочного элемента $d_{\text{экв}}$. Кубическая решетка вписана в цилиндрическую колонну, при этом диаметр D и высота H колонны кратны габариту a элементарной ячейки:

$$D = ma, \quad (51)$$

$$H = ka. \quad (52)$$



а – внешний вид разделительной колонны со смешанной загрузкой гидрофильного насадки и гидрофобного катализатора;

б – фото насыпного слоя на плоскости;

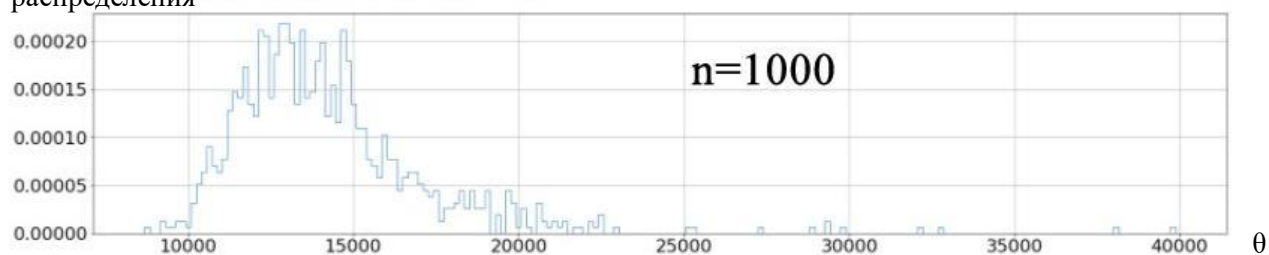
с – модельное заполнение колонны

Рисунок 59 – Модель насадочно-каталитического слоя

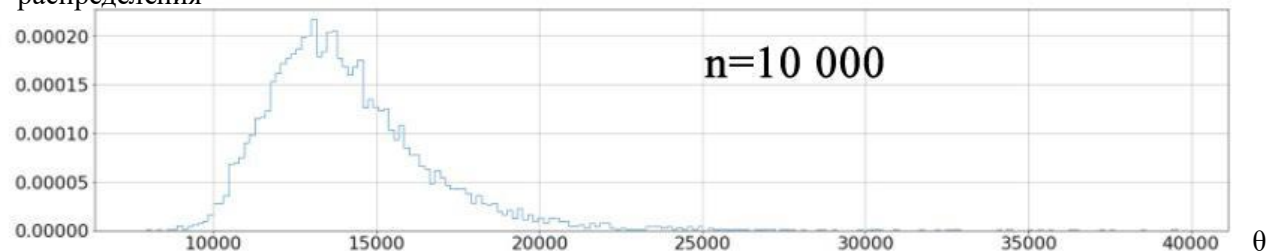
Снижение статистической погрешности при построении функции распределения времени пребывания элементов жидкости в колонне достигается за счет увеличения числа рассматриваемых траекторий движения n (не менее 10 000 для каждого случая) – сглаживание кривой путем увеличения точек. Лучший результат наблюдается при $n = 100\,000$. Дальнейшее увеличение количества рассматриваемых траекторий движения многократно увеличивает время расчета. Результаты численного моделирования на программе «Column» плотности распределения времени пребывания в зависимости от числа траекторий представлены на рисунке 60.

Плотность
распределения

120



Плотность
распределения



Плотность
распределения

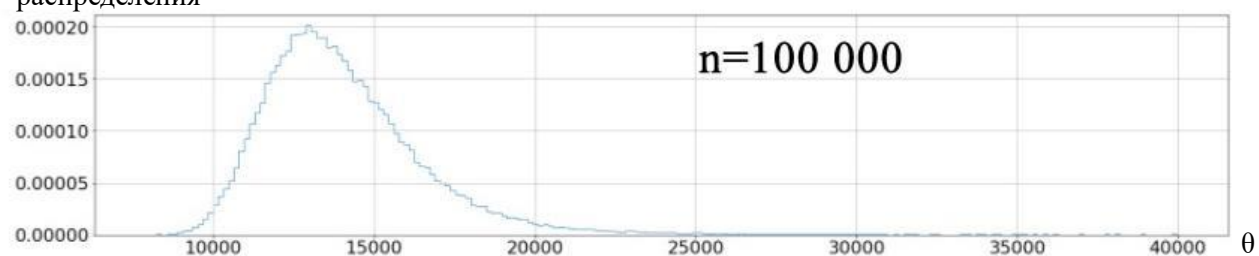


Рисунок 60 – Результаты численного моделирования плотности распределения времени пребывания потока в колонне в зависимости от числа рассматриваемых траекторий n

На рисунке 61 показано сравнение экспериментальной кривой отклика на импульсный ввод трассера и модельной кривой, рассчитанной в программе «Column».

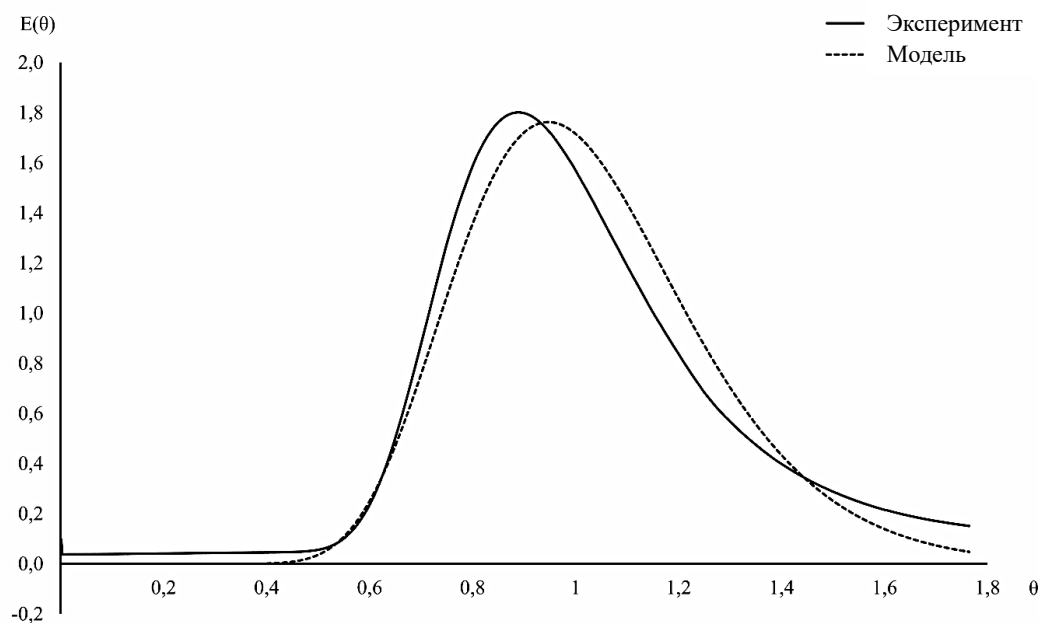


Рисунок 61 – Сравнение экспериментальной и модельной Е-кривой

Далее было проведено сравнение экспериментальных данных зависимости коэффициента продольного перемешивания от объемной доли катализатора, данных по измерению электрического сопротивления насадочно-каталитического слоя и результатов расчета по математической модели «Column» (рисунок 62).

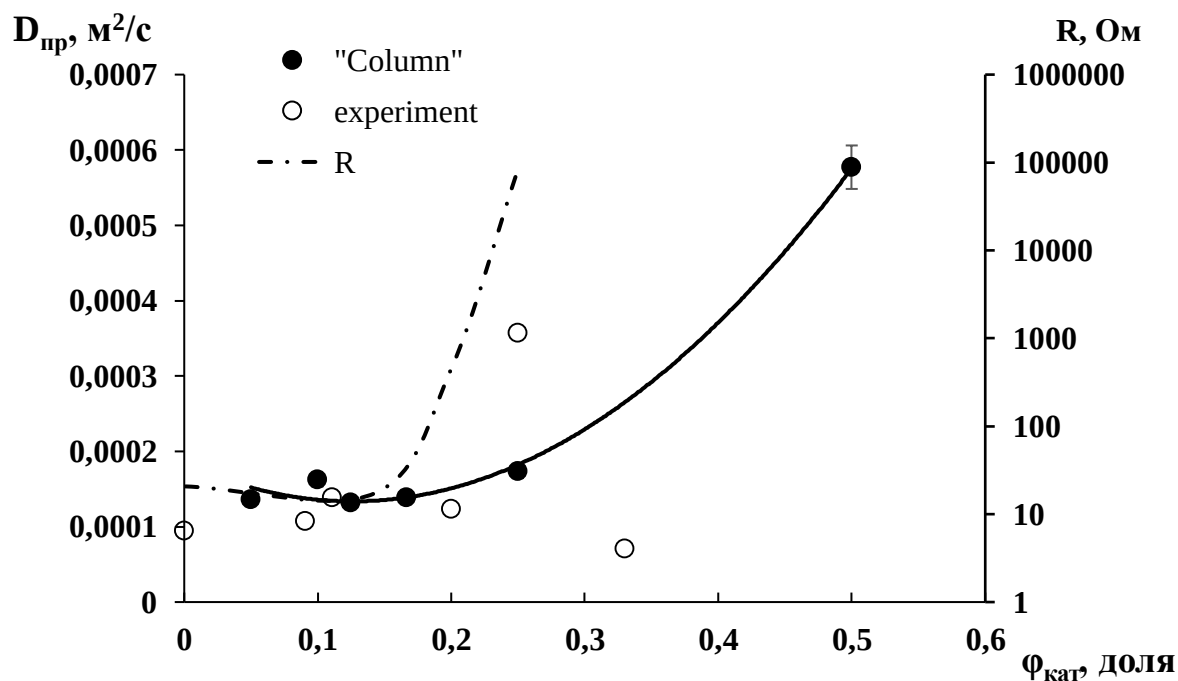


Рисунок 62 – Зависимость коэффициента продольного перемешивания и электрического сопротивления слоя от объемной доли катализатора

Из представленных на рисунке 62 данных видно, что до 20 об. % катализатора результаты математического моделирования удовлетворительно совпадают с экспериментальными данными (коэффициент продольного перемешивания и электрическое сопротивление слоя). Эксперименты по исследованию коэффициента продольного перемешивания показывают, что при превышении 20 об. % происходит изменение характера течения жидкости (наблюдается изменение коэффициента продольного перемешивания). В тоже время рост расчетного значения коэффициента продольного перемешивания начинается после 25 об. % катализатора, предположительно потому, что алгоритм работы программы Column при вычислениях использует ряд достаточно грубых предположений. Тем не менее полученный результат предсказывает достаточно близкую к экспериментальным значениям величину порога перколяции, равную 20-25 об. %. Полученные на основании моделирования результаты подтверждают выбранное ранее на основе экспериментальных данных оптимальное с точки зрения режима течения жидкости в колонне соотношение между катализатором и насадкой, равное 1 к 4 (20 об. %).

ГЛАВА 5. ИССЛЕДОВАНИЕ СТАДИЙ ХИМИЧЕСКОГО ИЗОТОПНОГО ОБМЕНА

На основе проведенных в работе исследований был подобран оптимальный с точки зрения скорости реакции и термостойкости катализатор – Pt/СДВБ с размером гранул 0,8-1,2 мм, уточнены параметры загрузки и способ запуска колонны. Однако эффективность протекания процесса химического изотопного обмена также зависит от внешних условий и определяется вкладом как фазовой, так и каталитической составляющих. Загрузка колонны должна обеспечивать достаточную скорость реакции в широком диапазоне температур. Например, для опытно-промышленного катализатора РХТУ-3СМ в диапазоне температур от 330 до 350 К и давлении 0,128-0,166 МПа значения ВЭТС находятся в диапазоне от 20 до 30 см (максимальная линейная скорость газа в колонне не превышала 0,18 м/с) [122]. Целью данного раздела работы стало раздельное исследование стадий ФИО, КИО, и затем суммарного процесса ХИО и определение массообменных характеристик процесса ХИО в широком диапазоне температур – от 285 до 413 К.

5.1 Эффективность стадии фазового изотопного обмена

Данные по исследованию эффективности массообмена в процессе фазового изотопного обмена между жидкой водой и ее парами представлены в таблице 12. Для сравнения были выбраны два режима предварительной подготовки колонны: 1 – колонна перед началом эксперимента продувается потоком аргона без подачи жидкости для осушки насадочно-каталитического слоя; 2 – колонна перед началом эксперимента затопливается. В качестве газового потока использовали аргон с величиной удельного потока $G_{\text{Ar,уд}} = 0,068 \text{ м}^3/\text{м}^2\cdot\text{с}$. Катализатор Pt/СДВБ 0,8-1,2 мм и насадка СПН 3х3х0,2 мм загружаются послойно в объемном соотношении 1 к 4. Подробная методика проведения эксперимента изложена в главе 2.6.

Таблица 12 – Эффективность процесса ФИО в колонне, загруженной послойной смесью катализатора и насадки ($d_{\text{кол}} = 0,025$ м, $H_{\text{слоя}} = 0,15$ м, $G_{\text{Аг,уд}} = 0,068$ м³/м²·с)

Т, К	α	$L_{\text{уд}}$, кг/м ² ·с	$G_{\text{H}_2\text{O, уд}}$ кг/м ² ·с	λ	$\delta\lambda^*$, %	ВЕР, см	$K_{\text{оув}}$, кмоль/м ³ ·ч
1. С предварительно высушенным слоем							
283	1,115	0,044	0,00067	0,012	4,5	5,3	2,1
293	1,103	0,057	0,00126	0,022	3,6	3,9	2,9
313	1,075	0,060	0,0042	0,070	7,5	5,0	2,3
333	1,056	0,065	0,0130	0,200	8,2	3,7	3,7
353	1,043	0,081	0,0469	0,576	9,8	1,7	12,3
2. С предварительно затопленным слоем							
285	1,112	0,054	0,00075	0,014	1,2	2,3	4,9
293	1,103	0,055	0,00126	0,023	7,9	2,3	4,9
313	1,075	0,070	0,0042	0,060	1,8	2,2	5,2
331	1,058	0,060	0,0116	0,195	9,6	2,0	6,5
353	1,043	0,079	0,0469	0,593	12	1,3	15,5

$\delta\lambda^*$ - расхождение материального баланса, %.

На рисунке 63 представлена зависимость коэффициента массопередачи от парциального давления паров воды.

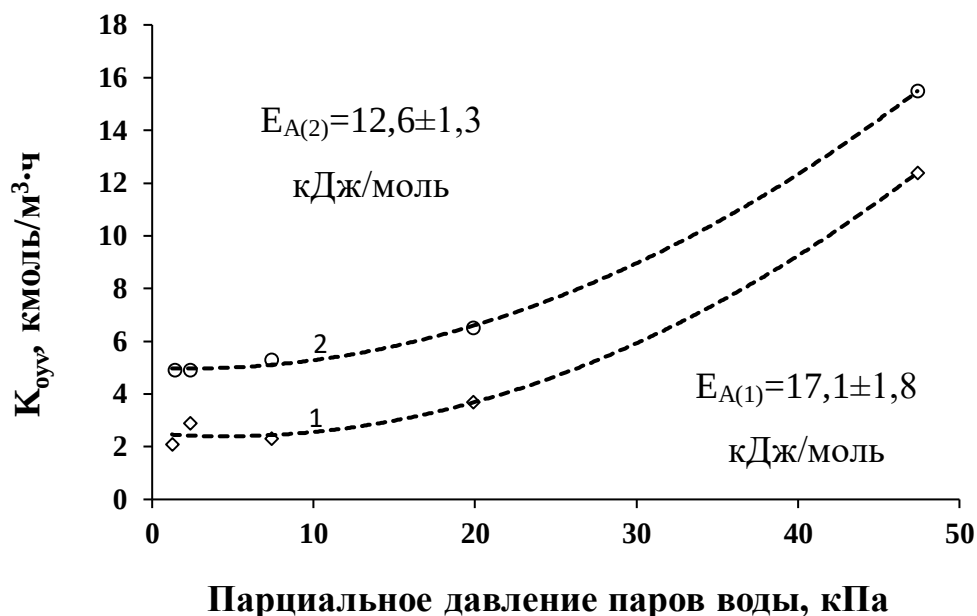


Рисунок 63 – Зависимость массообменных характеристик от парциального давления паров воды (1,2 – режимы предварительной подготовки насадочно-каталитического слоя)

Как видно из рисунка, эффективность массообмена между жидкой водой и ее парами возрастает с повышением температуры, а ВЕП снижается (табл. 12). Значение наблюдаемой энергии активации E_A для коэффициента массопередачи (см. уравнение 43) составило $17,1 \pm 1,8$ кДж/моль для высушенного слоя (режим 1) и $12,6 \pm 1,3$ кДж/моль для затопленного слоя (режим 2), что соответствует диффузионной области протекания реакции. Увеличение температуры проведения процесса приводит к изменению количества возвратного конденсата, росту удельной плотности орошения насадочно-каталитического слоя и увеличению активной поверхности контакта фаз. Однако во всем исследованном диапазоне температур не удастся добиться сопоставимой равномерности орошения в разных режимах запуска колонны, и различие в коэффициентах массопередачи для них сохраняется на уровне примерно в 3 кмоль/м³ч.

Для объяснения полученной зависимости был произведен теоретический расчет массообменных характеристик в условиях, аналогичных проведенному эксперименту (см. таблица 12). Расчет производился по методике, представленной в работе [123]. Модель Браво [123] подходит для описания дистилляционных

процессов в насадочных колоннах, где лимитирующей является стадия переноса в газовой фазе. При значениях коэффициента разделения α , близких к единице, для расчета высоты единицы переноса можно использовать следующее уравнение:

$$\text{ВЕП} = \text{ВЕП}_{\text{ж}} + \text{ВЕП}_{\text{п}}, \quad (53)$$

$$\text{ВЕП}_{\text{ж}} = \frac{L}{k_{\text{ж}} a \rho_{\text{ж}}}, \quad (54)$$

$$\text{ВЕП}_{\text{п}} = \frac{G}{k_{\text{п}} a \rho_{\text{п}}}, \quad (55)$$

где $k_{\text{ж}}$ и $k_{\text{п}}$ – коэффициенты массопередачи по жидкой и паровой фазе, м/с; a – площадь поверхности насадочного элемента, м²/м³.

Частный коэффициент массоотдачи для паровой фазы $k_{\text{п}}$ рассчитывался по двухпленочной модели Уитмана-Льюиса:

$$k_{\text{п}} = \frac{Nu D_{\text{п}}}{d_{\text{экв}}}. \quad (55)$$

Для расчета критерия подобия Нуссельта использовалось следующее эмпирическое уравнение:

$$Nu = 0,0328 Re_{\text{п}}^{0,77} Pr_{\text{п}}^{0,33}. \quad (56)$$

Для расчета коэффициента массоотдачи в жидкой фазе $k_{\text{ж}}$ применяется диффузионная модель Хигби:

$$k_{\text{ж}} = 2 \left(\frac{D_{\text{ж}} w}{\pi d_{\text{экв}}} \right)^{0,5}, \quad (57)$$

где $D_{\text{ж}}$ и $D_{\text{п}}$ – коэффициенты диффузии для воды и водяного пара соответственно, м²/с.

Далее было проведено сравнение расчетных значений ВЕП для газовой и жидкой фаз с экспериментальными данными (таблица 12). Графическая интерпретация результатов представлена на рисунке 64.

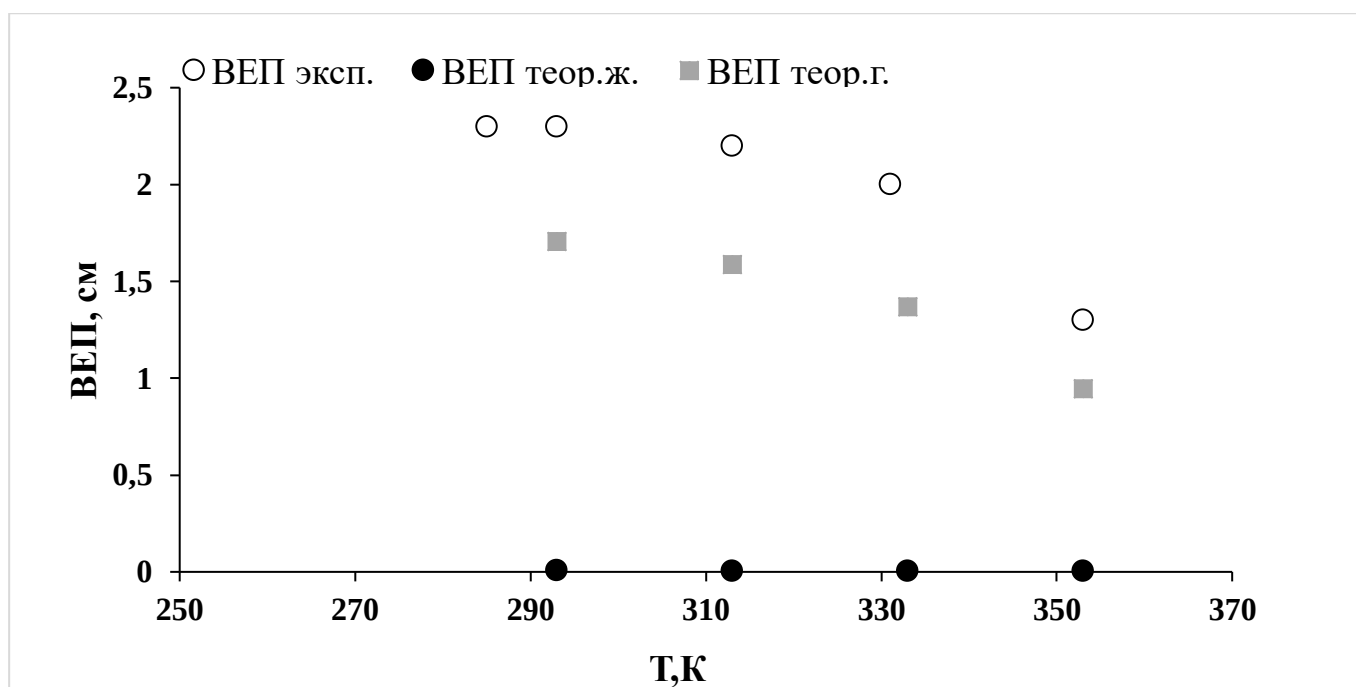


Рисунок 64 – Зависимость суммарной экспериментальной ВЕП и расчетной ВЕП для жидкой и газовой фазы от температуры

Из представленных данных видно, что расчетные значения высоты единицы переноса для газовой фазы на порядок превышают расчетные значения высоты единицы переноса для жидкой фазы, а характер зависимости теоретических значений совпадает с характером зависимости расчетного значения ВЕП для газовой фазы. Различие между теоретическими и экспериментальными значениями по газовой фазе могут быть связаны с допущениями модели Браво: эмпирические коэффициенты уравнения 56 были получены для регулярных насадок [123]. Анализ представленных на рисунке 64 данных подтверждает вывод о диффузионной области протекания процесса: лимитирующей стадией является подвод и отвод реагентов в газовой фазе. Это означает, что при постоянной температуре увеличение давления газа-носителя в системе приведет к росту плотности газа и снижению коэффициента массопередачи.

5.2 Эффективность стадии каталитического изотопного обмена

Целью данного исследования стало определение температурной зависимости константы скорости реакции процесса КИО в прямоточном реакторе, заполненном

гидрофобным катализатором Pt/СДВБ с размерами гранул 0,8-1,2 мм. Процесс проводили в температурном диапазоне 303-353 К при относительной влажности водорода $RH = 100 \%$ (см. глава 2.5). Результаты исследования представлены в таблице 13.

Таблица 13 – Температурная зависимость наблюдаемой константы скорости реакции изотопного обмена между парами воды и молекулярным водородом при постоянной относительной влажности $RH = 100 \%$ ($d_{\text{кол}} = 0,015$ м, $V_{\text{кат}} = 2-3$ см³, $G_{\text{H}_2} = 0,120$ нм³/ч)

Т, К	1000/Т	k, с ⁻¹	lnk
303	3,30	19,8	2,99
313	3,19	19,8	2,99
323	3,10	24,8	3,21
333	3,00	32,0	3,47
343	2,92	42,1	3,74
348	2,87	21,1	3,05
353	2,83	11,9	2,48

Из представленных данных видно, что на температурной зависимости наблюдается экстремум в области температур 343 К. При температуре 303 К значения k снижаются до 19,8 с⁻¹, однако, остаются достаточными ($k > 10$ с⁻¹), чтобы процесс КИО не оказывал существенного влияния на скорость суммарного процесса ХИО [124]. Возможным объяснением такой зависимости является влияние конкурентной адсорбции водорода и паров воды на активных центрах катализатора. С повышением температуры происходит значительное увеличение содержания паров воды в газовой смеси. Молекулы пара блокируют доступ водорода к активным центрам поверхности катализатора. Для подтверждения данного предположения была снята аналогичная зависимость, но при постоянном влагосодержании водорода, соответствующего $RH = 100 \%$ при $T = 303$ К. Результаты экспериментов представлены в таблице 14.

Таблица 14 – Температурная зависимость наблюдаемой константы скорости реакции изотопного обмена между парами воды и молекулярным водородом при постоянном влагосодержании $RH = 100\%$ при $T = 303\text{ K}$ ($d_{\text{кол}} = 0,015\text{ м}$, $V_{\text{кат}} = 2\text{--}3\text{ см}^3$, $G_{\text{H}_2} = 0,120\text{ нм}^3/\text{ч}$)

T, K	1000/T	k, с ⁻¹	lnk
303,0	3,30	19,8	2,99
313,0	3,19	27,7	3,32
323,0	3,10	38,8	3,66
343,0	2,92	61,2	4,11
358,0	2,79	74,3	4,31

На рисунке 65 проведено сравнение зависимостей от температуры величин k, измеренных при постоянном и переменном влагосодержании потока водорода.

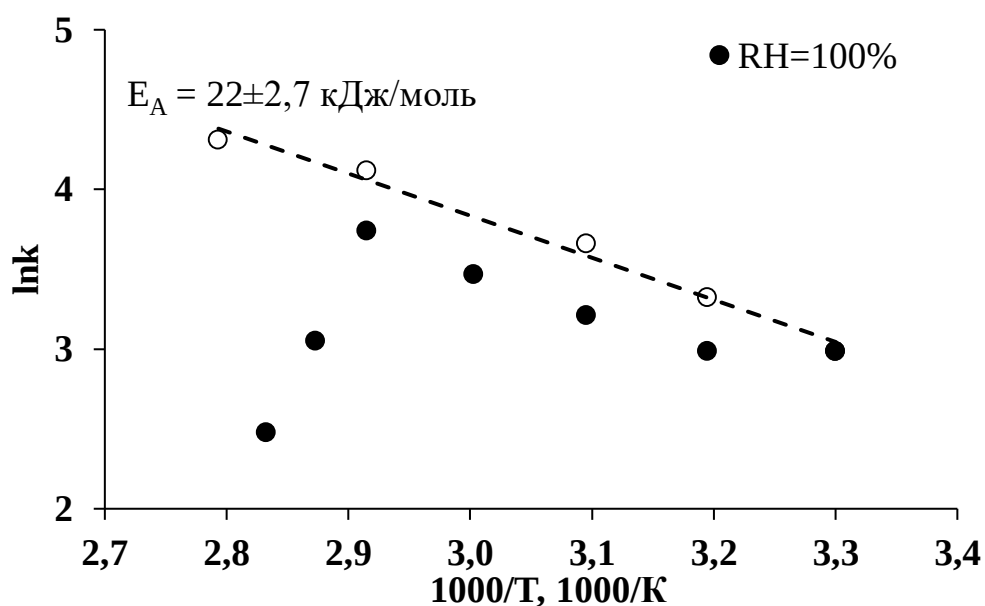


Рисунок 65 – Температурная зависимость константы скорости реакции изотопного обмена между парами воды и молекулярным водородом

Из представленных данных видно, что при постоянном влагосодержании увеличение температуры проведения процесса приводит к линейному росту скорости реакции. Значение наблюдаемой энергии активации составило $22,0 \pm 2,7$ кДж/моль, что соответствует смешанной диффузионно-кинетической области.

5.3 Исследование суммарного процесса химического изотопного обмена между жидкой водой и ее парами

Завершающим этапом экспериментов стало исследование суммарного процесса химического изотопного обмена в системе вода-водород в широком диапазоне температур (285-388 К). Эксперимент проводился по методике, описанной в главе 2.7. Для загрузки колонны использовалось соотношение между катализатором Pt/СДВБ (размер гранул 0,8-1,2 мм) и насадкой СПН (3х3х0,2 мм), равное 1:4. Полученные данные представлены в таблице 15.

Таблица 15 – Зависимость массообменных характеристик процесса ХИО от температуры ($d_{\text{кол}} = 0,025$ м; $H_{\text{слоя}} = 0,15$ м; $G_{\text{H}_2} = 0,120$ нм³/ч)

Т, К	α	λ	$\delta\lambda$, %	ВЭТС, см	ВЕР, см	$K_{\text{оув}}$, кмоль/(м ³ ·ч)
P=0,1 МПа						
285	7,934	0,966	1,8	13,5	5,6	195
293	7,347	0,985	4,0	14,4	6,2	176
313	6,162	1,022	1,0	11,7	5,4	202
318	5,921	1,082	2,2	8,8	4,3	257
323	5,697	1,000	2,7	5,7	2,7	401
333	5,296	1,025	15,9	6,1	3,0	363
343	4,949	1,019	14,0	6,8	3,4	321
355	4,588	0,961	13,1	9,7	4,9	223
365	4,322	0,991	2,7	12,1	6,3	173
P=0,2 МПа						
300	6,887	0,890	1,1	66,4	28,2	39
353	4,644	1,190	27,0	18,2	10,0	110
388	3,829	0,990	3,0	12,2	6,7	164
P= 0,6 МПа						
413	3,411	1,072	2,7	14,6	8,6	126

Исследование массообменных характеристик колонны, использующей синтезированный катализатор, показало, что на температурной зависимости объемного коэффициента массопередачи наблюдается оптимум (рисунок 66), обусловленный смешанной диффузионно-кинетической областью протекания реакции изотопного обмена.

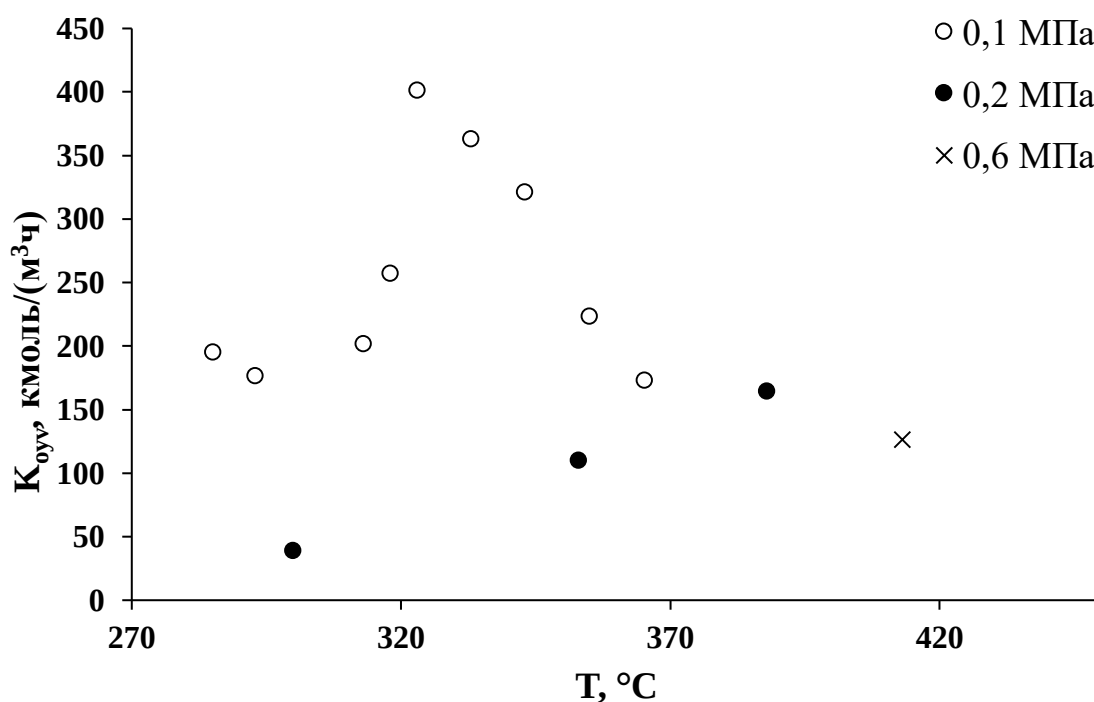


Рисунок 66 – Зависимость объемного коэффициента массопередачи процесса ХИО от температуры

При давлении 0,1 МПа и температуре 323 К достигается максимальное значение коэффициента массопередачи, которое в дальнейшем линейно снижается с ростом температуры. Схожая экстремальная зависимость коэффициента массопередачи от температуры была получена в работе [125]: максимальное значение достигается при 40°C, а затем снижается с ростом температуры. В работе [125] в качестве разделительного слоя использовалась послойная загрузка гидрофобного катализатора Pt/C/PTFE и гидрофильной насадки типа кольца Диксона в соотношении 3 к 4. Наличие оптимального значения температуры для коэффициента массопередачи свидетельствует о конкурирующем характере

протекания процессов КИО и ФИО в разделительной колонне. Для процесса ФИО между жидкой водой и ее парами повышение температуры приводит к росту давления насыщенных паров воды и росту коэффициента массопередачи, что показано в главе 5.1 настоящей работы. Исследования процесса КИО, представленные в главе 5.2, показывают, что с ростом температуры при 100 % влажности газа коэффициент массопередачи также носит экстремальную зависимость и снижается после 70°C , что связано с конкурентной адсорбцией между водородом и парами воды за активные центры катализатора.

Анализ зависимости, представленной на рисунке 66, показывает, что повышение давления водорода в системе (0,2 МПа) приводит к увеличению плотности газа и снижению коэффициента массопередачи. Это явление подтверждается и литературными данными. Так, в работе [49] показано, что при постоянной температуре (т.е. постоянном давлении паров воды $P_{\text{H}_2\text{O}} = \text{const}$) повышение давления водорода P_{H_2} приводит к снижению K_{ouv} (рисунок 67). Чем выше плотность газа, тем выше вклад диффузионной составляющей в суммарную скорость процесса: снижается скорость подвода и отвода реагентов от зерна катализатора.

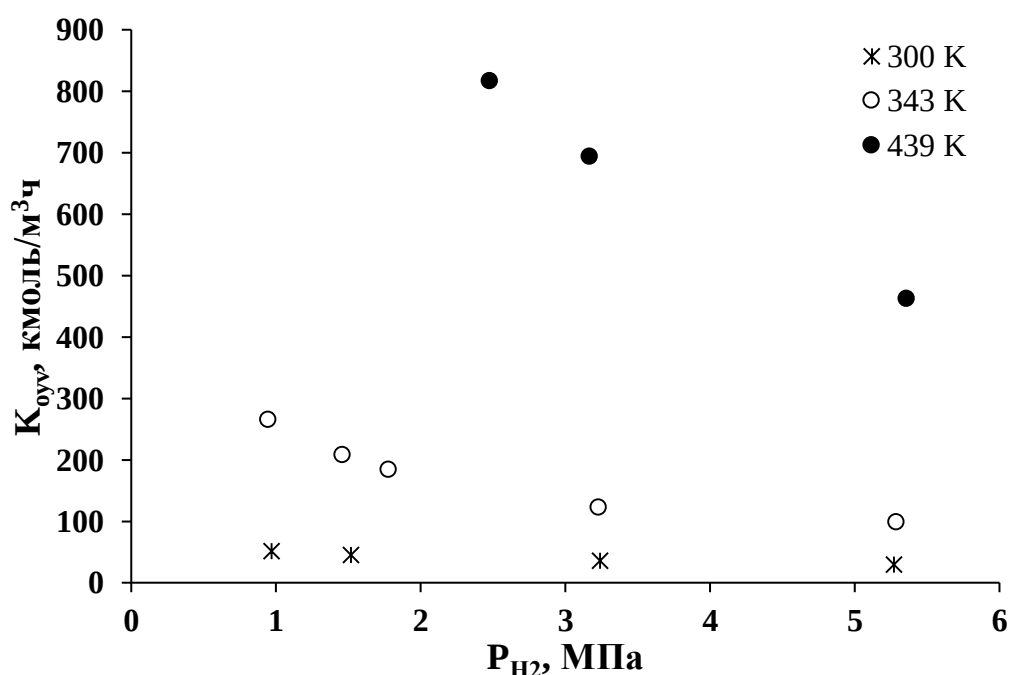


Рисунок 67 – Зависимость коэффициента массопередачи от давления водорода [49]

С повышением температуры увеличение скорости каталитической стадии снижает влияние диффузионной составляющей на суммарную скорость процесса изотопного обмена. Данная зависимость характерна как для области высоких давлений (см. рисунок 67) водорода, так и для области низких давлений (от 12 до 101 кПа). Исследования, проведенные в работе [126], показывают, что с ростом температуры при фиксированном давлении газа в системе коэффициент массопередачи увеличивается (рисунок 68).

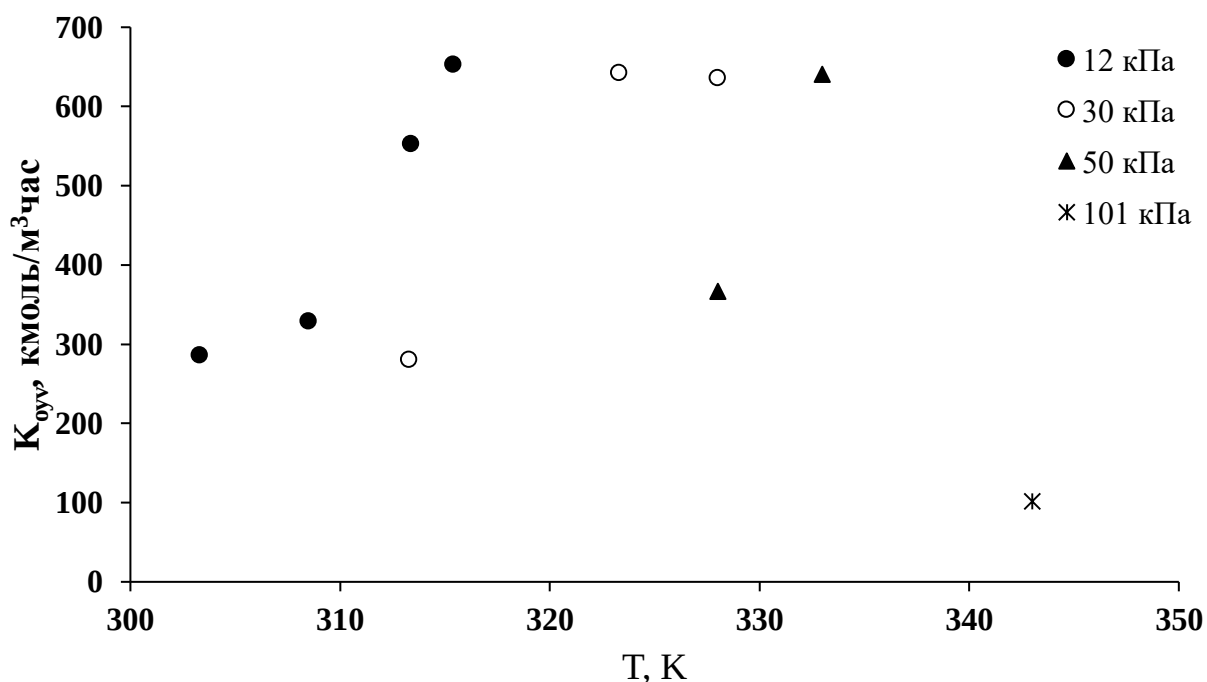


Рисунок 68 – Зависимость коэффициента массопередачи от температуры в области низких давлений [126]

Аналогичные выводы можно сделать и на основе настоящей работы. Сравнение экспериментальных значений K_{oy} (см. табл. 15), полученных при разных давлениях, но при примерно одинаковых величинах отношения давлений паров воды и водорода показало:

- в экспериментах, проведенных при 61°C (давление 0,1 МПа) и 80°C (давление 0,2 МПа), отношение пар/водород составляет примерно 0,3, а коэффициент массопередачи снижается в 3 раза от 330 кмоль/м²ч до 109,6 кмоль/м²ч;

- в экспериментах, проведенных при 86°C (давление 0,1 МПа) и 140°C (давление 0,6 МПа), отношение пар/водород составляет примерно 1,45, а коэффициент массопередачи снижается менее чем в 2 раза от 210 кмоль/м³ч до 128 кмоль/м³ч;

Сравнительный анализ экспериментальных и литературных данных позволяет сделать следующий вывод: при повышении давления в системе необходимо искать оптимальное значение объема разделительной установки. Уменьшение коэффициента массопередачи приведет к росту высоты колонны, однако с увеличением давления возрастет пропускная способность установки. Кроме того, проведенные в настоящей работе исследования показывают перспективность использования синтезированного катализатора Pt/СДВБ с размером гранул 0,8-1,2 мм для осуществления процесса химического изотопного обмена в системе вода-водород в варианте однотемпературной схемы. Применительно к реализации двухтемпературной схемы целесообразно проводить процесс при различном давлении в холодной и горячей колоннах. Снижение давления в холодной колонне позволит повысить коэффициент массопередачи, а повышение давления в горячей колонне позволит увеличить ее пропускную способность и уменьшить объем. Достаточно высокие значения K_{ouv} при $T = 285$ К, приблизительно равные 195 кмоль/м³ч, позволяют рекомендовать данный катализатор для холодной ступени двухтемпературной установки, работающей по технологии ХИО, в системе вода-водород. Стоит отметить, что в рамках повышения эффективности процесса химического изотопного обмена водорода с водой в настоящем исследовании достигнуты значения ВЭТС (при $T = 333-353$ К ВЭТС = 6,1-9,7 см) в 3 раза ниже, чем значения ВЭТС, полученные с применением опытно-промышленного катализатора РХТУ-3СМ в сопоставимых условиях (при $T = 330-350$ К, ВЭТС = 20-30 см) [122].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании проведенного исследования, направленного на оптимизацию процесса химического изотопного обмена водорода с водой в широком диапазоне температур в противоточных колоннах, заполненных смесью гидрофобного Pt катализатора и гидрофильной СПН насадки из нержавеющей стали, можно сделать следующие выводы:

1. Синтезирован гидрофобизированный катализатор Pt на неорганическом носителе (Al_2O_3 , форма трилистник, размер гранул 2x2x4 мм, содержание платины 0,51 масс. %) эффективность которого в процессе изотопного обмена в системе вода водород сопоставима с массообменными характеристиками опытно-промышленного катализатора РХТУ-ЗСМ.

2. Разработана технология синтеза носителя на основе СДВБ для гидрофобного платинового катализатора (размер гранул 0,8-1,2 мм, содержание платины 0,9 масс. %), обеспечивающая его активность в реакции изотопного обмена водорода с парами воды в сопоставимых условиях в три раза превышающая активность опытно-промышленного катализатора РХТУ-ЗСМ.

3. Предложен метод исследования структуры потоков в противоточной колонне с комбинированными слоями гидрофобного катализатора и гидрофильной насадки на основе анализа кривых отклика системы при импульсном вводе в жидкостной поток трассера. Показано влияние способа запуска и объемной доли гидрофобной составляющей в колонне на гидродинамические характеристики движения потока жидкости.

4. Разработана математическая модель «Column» движения жидкости через смешанный насадочно-каталитический слой на основе метода случайных направленных блужданий по простой кубической решетке и определено число случайных направлений, при котором расчетная и экспериментальные кривые отклика совпадают.

5. Сопоставление параметров, полученных при обработке экспериментальных кривых отклика системы на ввод трассера и значений

электрического сопротивления послойной загрузки гидрофобного катализатора Pt/СДВБ (диаметр гранул 0,8-1,2 мм) и гидрофильной насадки (СПН 3х3х0,2 мм) показало, что неразрывность движения потока жидкости соблюдается вплоть до объемного отношения катализатор-насадка 1:4.

6. Проведен комплекс экспериментов по определению массообменных характеристик процессов фазового, каталитического и в целом химического изотопного обмена в колонне, заполненной синтезированным катализатором Pt/СДВБ и стальной СПН 3х3х0,2 мм с объемной отношением 1:4. Опыты проведены в диапазоне температур 285-365 К. В процессе ФИО коэффициент массопередачи увеличивается с повышением температуры (в диапазоне температур 285-253 К – в 3 раза). В процессе КИО при 100 % влажности парогазовой смеси при температуре эксперимента максимальна величина константы скорости реакции достигается при отношении давлений паров воды и водорода, соответствующей температуре 323-343 К. Для процесса ХИО в диапазоне температур от 285 до 365 К (при $P = 0,1$ МПа) наблюдается максимум коэффициента массопередачи при $T = 323$ К, что соответствует оптимальному вкладу в эффективность суммарного процесса химического изотопного обмена обеих его составляющих.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

Сокращения

CECE – Combined Electrolysis and Catalytic Exchange (комбинированный электролиз и изотопный обмен);

LPCE - Liquid Phase Catalytic Exchange (жидкофазный каталитический обмен);

ВУОП – верхний узел обращения потоков;

КИО – каталитический изотопный обмен;

КХИО – колонна химического изотопного обмена;

МТМС – метилтриметоксисилан;

МФССО – метилфенилсилсесквиоксан;

НУОП – нижний узел обращения потоков;

СДВБ – сополимер стирола и дивинилбензола;

СПН – спирально-призматическая насадка;

ФССО – фенилсилсесквиоксан;

ФИО – фазовый изотопный обмена;

ХИО – химический изотопный обмен;

Обозначения

$a_{уд}$ – удельная поверхность, m^2/m^3 ;

C – концентрация, масс. % или моль/л;

d – диаметр, м;

$D_{пр}$ – коэффициент продольного перемешивания, m^2/c ;

e – вероятность покинуть ячейку;

E_A – энергия активации, кДж/моль;

F – степень обмена;

G – поток газа, моль/час;

H – высота, м;

k – константа скорости реакции, с^{-1} ;

L – поток жидкости, $\text{м}^3/\text{с}$ или моль/час;

$L_{\text{уд}}$ – плотность орошения колонны, $\text{кг}/\text{м}^2\text{с}$;

M – количество трассера, кг;

n – число теоретических ступеней разделения;

P – давление, Па;

P^0 – парциальное давление паров воды, Па;

R – универсальная газовая постоянная, $\text{м}^2\text{кг}/\text{моль}\cdot\text{К}\cdot\text{с}^2$;

R – электрическое сопротивление, Ом;

S – площадь сечения, м^2 ;

T – температура, $^{\circ}\text{C}$ или К;

$T_{\text{т.р.}}$ – температура точки росы, $^{\circ}\text{C}$;

t – время, с;

$t_{\text{в}}$ – время впрыска, с;

V – объем, м^3 ;

v – скорость, $\text{м}/\text{с}$;

$v_{\text{в}}$ – скорость обратного потока, $\text{м}/\text{с}$;

x – концентрация радиоизотопа в воде, Бк/мл;

y – концентрация радиоизотопа в газе, Бк/мл;

z – концентрация радиоизотопа в паре, Бк/мл;

Bo – число Боденштейна;

Fi – число пленки;

Fr – число Фруда;

Pe – число Пекле;

Re – критерий Рейнольдса;

RH – влажность, %;

ΔH – задержка, г или об. %;

Δm – прирост массы образца, г;

ΔP – гидравлическое сопротивление, Па;

K_{ov} – объемный коэффициент массопередачи, моль/м³ч;

x_{cp} – среднее арифметическое;

S_{xcp} – среднее квадратичное отклонение;

$\langle d \rangle$ – средний диаметр пор, нм;

$B_{\text{ЭТС}}(h)$ – высота, эквивалентная теоретической ступени разделения, см;

$B_{\text{ЕП}}(h_{ou})$ – высота единицы переноса, см.

Греческие символы

α – коэффициент разделения;

γ – насыпная плотность, кг/м³;

Δ – абсолютная погрешность;

δ – относительная погрешность, %;

ε – доля свободного объема, м³/м³;

θ – безразмерное время;

Θ – краевой угол смачивания, градусы;

λ – мольное соотношение потоков;

ρ – плотность, кг/м³;

φ – доля катализатора;

τ – первый момент, с

σ^2 – второй момент;

s^3 – третий момент;

Индексы

ХИО – химический изотопный обмен;

ФИО – фазовый изотопный обмен;

КИО – каталитический изотопный обмен;

ж – жидкость;

п – пар;

г – газ;

H₂O – вода;

НТ – тритированный водород;

кол – колонна (диаметр колонны);

слоя – слой (высота слоя);

кат – катализатор;

нас – насытитель;

пор – поры (диаметр пор);

пол – полимер;

сум – суммарная;

стат – статическая;

дин – динамическая;

экв – эквивалентный;

уд – удельный;

св – свободный;

ср – среднее значение;

конт – контакт (время контакта);

эксп – экспериментальный;

конц – по концентрациям;

пот – по потокам;

0 – для исходных значений;

τ – текущее значение;

∞ – равновесное значение;

in – входящее значение;

out – выходящее значение.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Андреев Б.М., Зельвенский Я.Д., Кательников С.Г. Тяжелые изотопы водорода в ядерной технике: Учебное пособие для вузов. М.: ИздАТ, 2000. 344 с.
2. Андреев Б.М. и др. Разделение изотопов водорода методом изотопного обмена в системе «газ – жидкость» и «газ – твердое тело». Состояние и перспективы на рубеже XXI века // 5-я Всероссийская (Международная) научная конференция «Физико-химические процессы при селекции 276 атомов и молекул». Сб. докл.: ЦНИИАтоминформ, 2000. С. 138 – 144.
3. Андреев Б.М., Магомедбеков Э.П., Розенкевич М.Б., Райтман А.А., Сахаровский Ю.А., Хорошилов А.В. Разделение изотопов биогенных элементов в двухфазных системах. М.: ИздАТ, 2003. 376 с.
4. Bornea A., Zamfirache M., Bidica N. Proposal for Combined Electrolysis and Catalytic Exchange System (CECE) development within the Pilot Plant // Fusion Engineering and Design. 2018. V. 136. P. 645-649.
5. L'vov B. V., Galwey A. K. Catalytic oxidation of hydrogen on platinum // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. 2013. V. 112. P. 815–822.
6. Чоркендорф И., Наймантсведрайт Х. Современный катализ и химическая кинетика: научное издание. Долгопрудный: Издательский Дом «Интеллект», 2010. 504 с.
7. Isomura S., Suzuki K., Shibuya M. Separation and Recovery of Tritium by Hydrogen-Water Isotopic Exchange Reaction. // Fusion Technol. 1988. Vol. 14. P. 518-523.
8. Waltham C. An Early History of Heavy Water. Canada: Vancouver B.C., 1998. 28 p.
9. The P-9 Project [Электронный ресурс]: Manhattan District, Washington: United States Department of Energy. Retrieved 1 March 2014. Доступ из Manhattan Project web site.
10. Производство тяжелой воды методом каталитического изотопного обмена в сочетании с электролизом в Трейле (Британская Колумбия) / В кн.

Производство тяжелой воды, под ред. Дж.М. Мэрфи, Г.С. Юри, И. Киршенбаума, перевод с английского под редакцией Я.Д. Зельвенского. М.: Издательство иностранной литературы, 1961. С. 21-77, 232-250.

11. Process and Catalyst for Enriching a Fluid with Hydrogen Isotopes: Canadian Patent No. 907.262, IC12CO1B5/02; August 15. 1972. 19 p.

12. Андреев Б.М. Химический изотопный обмен – современный способ производства тяжелой воды // Химическая промышленность. 1999. № 4. С. 219-224.

13. Sohn S.H., Chung H. S. et al. Development of Wetproofed Catalyst and catalytic Exchange Process for Tritium Extraction, KEPRI-93N-J02, 1995.

14. Shimizu M., Kitamoto A., Takashima Y. New proposition on performance evaluation of hydrophobic Pt catalyst packed in trickle bed // J. Nucl. Sci. Technol. 1983. V. 20. P. 36.

15. Ionita G., Peculea M. Preparation of Hydrophobic Platinum Catalyst: Romanian Patent No. 107842. 1991.

16. Izawa H., Isomura S., Nakane R. Gaseous Exchange Reaction of Deuterium between Hydrogen and Water on Hydrophobic Catalyst Supporting Platinum // Journal of Nuclear Science and Technology. 1979. V. 16. P. 741-749.

17. Способ приготовления платинового гидрофобного катализатора изотопного обмена водорода с водой: пат. 2307708 Рос. Федерация. № 2006102805/04; заявл. 31.01.2006; опубл. 10.10.2007, Бюл. № 28. 5 с.

18. Sheng-Yi Lee, Rutherford Aris. The Distribution of Activeingredients in Supported Catalysts Prepared by Impregnation // Catalysis Reviews: Science and Engineering. 1985. V. 27:2. P. 207-340.

19. Pinna F. Supported metal catalysts preparation // Catalysis Today. 1998. V. 41. P. 129-137.

20. Fratalocchi L. et al. A novel preparation method for “small” eggshell Co/ γ -Al₂O₃ catalysts: A promising catalytic system for compact Fischer–Tropsch reactors // Catal. Today. 2015. V. 246. P. 125–132.

21. Растунова И. Л. Детритизация и иммобилизация низкоактивных тритийсодержащих водных отходов: дис. докт. техн. наук: М., 2019. 308 с.

22. Ana Romulus George, Cristescu Ion, Dörrb Lothar. Werner Wurster Design and experimental activities in view of Water Detritiation–Isotopic Separation Systems combination in TRENDA facility // *Fusion Engineering and Design*. 2009. V. 24. P. 398-403.
23. Michling R., Bekris N., Cristescu I. Water detritiation processing of JET purified waste water using the TRENDA facility at Tritium Laboratory Karlsruhe // *Fusion Engineering and Design*. 2013. V. 88. P. 2361–2365.
24. Boniface A., Gnanapragasam N.V., Ryland D.K. Multi-purpose hydrogen isotopes separation plant design // *Fusion Sci. Technol.* 2015. V. 67. P. 258–261.
25. O.A. Fedorchenko, I. Alekseev, S.D. Bondarenko. Recent progress in the experimental study of LPCE process on “EVIO” pilot plant // *Fusion Sci. Technol.* 2017. V. 71. I. 3. P. 432–437.
26. Morishita T. et al. Tritium removal by hydrogen isotopic exchange between hydrogen gas and water on hydrophobic catalyst, Tritium Technology in Fission, Fusion and Isotopic Applications // *Proc. ANS Topical Meeting*, Dayton, Ohio, 1980. P. 415.
27. Bruggeman A., Braet J., Vanderbiesen S. Water detritiation: better SCK·CEN catalysts for liquid phase catalytic exchange // *Fusion Sci. Technol.* 2005. V.48. P. 102–107.
28. Zamfirache M., Bornea A., Stefanescu I. ICIT activities related to tritium management // *Fusion Eng. Des.* 2016. V. 109. P. 647–651.
29. Song K.M., Sohn S.H., Kang D.W. Installation of liquid phase catalytic exchange columns for the Wolsong tritium removal facility // *Fusion Eng. Des.* 2007. V. 82 P. 2264–2268.
30. Rogers M.L., Lamberger P.H., Ellis R.E., Mills T.K. Catalytic Detritiation of water // *ACS Symposium series*. V. 68. P. 171-176.
31. Seungwoo Paek et al. The performance of a trickle-bed reactor packed with a Pt/SDBC catalyst mixture for the CECE process // *Fusion Engineering and Design*. 2007. V. 82. P. 2252–2258.
32. Alekseev I. A. et al. Fifteen Years of Operation of CECE Experimental Industrial Plant in PNPI, *Fusion Science and Technology*. 2001. V.60. P. 1117-1120.

33. Bondarenko S. D., Alekseev I. A., Fedorchenko O. A., Vasyanina T. V. The Current Status of the Heavy Water Detritiation Facility at the NRC (Kurchatov Institute) – PNPI // *Fusion Science and Technology*. 2020. V. 76. P. 690-695.
34. Popescu Gh., Ana G., Bornea A. Commissioning of the LPCE and purification systems as front-end of the experimental pilot plant for D-T separation // *Fusion Engineering and Design*. 2020. V. 161 P. 112044.
35. Ana R. G., Cristescu I., Dörrb L. Werner Wurster Design and experimental activities in view of Water Detritiation–Isotopic Separation Systems combination in TRENTA facility // *Fusion Engineering and Design*. 2009. V. 24. P. 398-403.
36. Ткаченко В.А., Сахаровский Ю.А. Исследование гидрофобных катализаторов для разделения изотопов водорода в системе «вода-водород» по двухтемпературной схеме // *Успехи в химии и химической технологии*. 2012. Т. XXVI. С. 38-40.
37. Способ приготовления термостойкого гидрофобного платинового катализатора для реакции окисления водорода: пат. 2641113 Рос. Федерация. № 2017107090; заявл. 03.03.2017; опубл. 16.01.2018, Бюл. № 2.
38. Yang Y. et al. Preparation of alveolate hydrophobic catalyst for tritium waste gas treatment // *Fusion Engineering and Design*. 2016. V. 113. P. 184-189.
39. Edao Y., Iwai Y., Sato K. Performance of tritium analysis system using inorganic-based hydrophobic platinum catalyst // *Fusion Engineering and Design*. 2017. V. 124. P. 818-821.
40. Tritium facility [Электронный ресурс] URL: <http://www.cnl.ca/en/home/default.aspx> (Дата обращения 10.04.2021).
41. Иванова Н.И. Низкотемпературный каталитический конвертор водорода на основе гидрофобных катализаторов: дисс. канд. техн. наук. М., 2020. Режим доступа: <https://www.muctr.ru>.
42. Drăghia M., Pașca G., Porcariu F. Development of a Tritium Recovery System from CANDU Tritium Removal Facility // *Fusion Science and Technology*. 2015. V. 67. P. 328-331.

43. Trenin V.D., Alekseev I.A., Karpov S.P., Fedorchenko O.A. Full-Scale Experimental Facility for the Development Technologies for the Reprocessing of Tritium Contaminated Light and Heavy Water Wastes by CECE Process and Cryogenic Distillation // *Fusion Technology*. 1995. V. 28. P. 767-771.
44. Мосеева В.С., Смирнов Т.А., Букин А.Н. Верхний узел обращения потоков для установки разделения изотопов водорода на базе CECE технологии // *Успехи в химии и химической технологии*. 2019. Т. 33. № 9 (219). С. 55-57.
45. Heavy Water Reactors: Status and Projected Development // Technical reports series № 407. International Atomic Energy Agency. Vienna. 2002. 702 p.
46. Sugiyama N., Takada A., Morita Y. Dual temperature dual pressure water-hydrogen chemical exchange for water detritiation // *Fusion Engineering and Design*. 2015. V. 98. P. 1876–1879.
47. Kawakami K., Isobe M., Kosunoki K. Kinetic study of isotopic exchange reaction between hydrogen and water vapor over a Pt/SDBC hydrophobic catalyst sheet // *J. Chem. Eng.* 1988. V. 66. P. 338–343.
48. Belapurkar A.D., Gupta M.N., Iyer R. PTFE Dispersed hydrophobic catalysts for hydrogen—water isotopic exchange: I. Preparation and characterization // *Appl. Catal.* 1988. V. 43. P. 1–8.
49. Butler J.P. Hydrogen Isotope Separation by Catalyzed Exchange Between Hydrogen and Liquid Water // *Sep Sci Technol*. 1980. V. 15 P. 371–378.
50. Suppiah S., McCrimmon K., Lalonde S. Tritium Handling Experience at Atomic Energy of Canada Limited // *Fusion Science and Technology*. 2015. V. 67. P. 588-591.
51. Bruggeman A.E., Leysen R.F.R., Vermeiren P., Monsecour M. Method for preparing a catalyst for an isotopic exchange column: US Patent No. 4376066; Filed 21.07.1981; Publ. 08.03.1983.
52. Cristescu I., Cristescu I.-R., Tamm U., Penzhorn R.-D. Investigation of Separation Performances of Various Isotope Exchange Catalysts for the Deuterium-Hydrogen System // *Fusion Science and Technology*. 2002. V. 41. P. 1087-1091.

53. Vasut F. et al. Platinum supported on graphene – PTFE as catalysts for isotopic exchange in a detritiation plant // Fusion Engineering and Design. 2019. V. 146 P. 149–152.
54. Fiek H.J., Romaker J., Schindewolf U. Tritium-Anreicherung durch Isotopen-Austausch zwischen Wasserstoff und Wasser mittels hydrophoben Katalysators für die Kernbrennstoff-Wiederaufbereitung // Chemie Ingenieur Technik. 1980. V. 52. No. 11. P. 892-895.
55. He J., Wang H., Xiao C., Li J. Preparation and performance of Pt/PTFE/Foam SiC as a hydrophobic catalyst for LPCE // Fusion Engineering and Design. 2016. V. 113. P. 269-274.
56. Алексеев И.А. и др. Опытнo-промышленная установка для разделения изотопов водорода на основе метода изотопного обмена в системе жидкая вода – водород. // Сб. докладов 7-й Всероссийской (международной) научной конф. “Физико-химические процессы при селекции атомов и молекул”. Звенигород. 2002: ЦНИИАтоминформ. 2002. С. 30-35.
57. Ломазаров А.В., Сахаровский Ю.А., Шкуренок Д.Ю. Изотопный обмен водорода с водой и его окисление на гидрофобных палладиевых катализаторах // Успехи в химии и химической технологии. 2008. №8(88). С.62-66.
58. Шкуренок Д.Ю. Разработка бикомпонентных гидрофобных катализаторов изотопного обмена водорода с водой и окисления водорода.: автореф. дис. канд. хим. наук. М., 2010. 19 с.
59. Пак Ю.С., Магомедбеков Э.П., Розенкевич М.Б, Сахаровский Ю.А. Низкотемпературный каталитический конвертор водорода в воду с прямым контактом реакционной смеси с теплоносителем. // Сб. тез. докл. ICHMS 2009. С. 996-997.
60. Jimao Li, Chao Chen, Xiulong Xia et al. Preparation and characterization of super-hydrophobic Pt-based catalyst for H/D isotope separation between hydrogen and water. 12th International conference on tritium science and technology. April 22-26, 2019, Busan, Korea.

61. Iwai Yasunori, Sato Katsumi, Yamanishi Toshihiko. Development of Pt/ASDBC catalyst for room temperature recombiner of atmosphere detritiation system // *Fusion Engineering and Design*. V. 86, 2011, P. 2164-2167.
62. Tkachenko V., Ovcharov A. V., Rozenkevich M. B. Experimental Investigation of Concentration Dependency of Hydrophobic Catalyst Performance in Reaction of Isotope Exchange Between Water Vapor and Hydrogen, *Fusion Science and Technology*. 2017. V. 71 P. 207-214.
63. Molina R., Vílchez A., Canal C., Esquena J. Wetting properties of polystyrene/divinylbenzene crosslinked porous polymers obtained using W/O highly concentrated emulsions as templates // *Surf. Interface Anal.* 2009. V. 41. P. 371-377.
64. Xiaolong Fu et al. Superhydrophobic and superaerophilic hierarchical Pt@MIL-101/PVDF composite for hydrogen water isotope exchange reactions // *Journal of Hazardous Materials*. 2019. V. 380. P. 120.
65. Singh M. et al. Preparation and characterization of hydrophobic platinum-doped carbon aerogel catalyst for hydrogen isotope separation // *Bull. Mater. Sci.* 2014. V. 37 P. 1485-1488.
66. Pino N. et al. Hydrophobic zeolites for the upgrading of biomass-derived short oxygenated compounds in water/oil emulsions // *Applied Catalysis A: General*. 2018. V. 559. P. 94-101.
67. Морозова М. А., Рябов И. В., Иванова Н. А. Способы окисления водорода в каталитическом конвертере на основе гидрофобных катализаторов // *Ядерная физика и инжиниринг*. 2015. Т. 6. С. 451-457.
68. Butler J.P., Rolston J.H. Stevens W.H. Novel Catalysts for Isotopic Exchange between Hydrogen and Liquid Water In Separation of Hydrogen Isotopes // *ACS Symposium Series; American Chemical Society: Washington, DC*, 1978.
69. Lee H. S. Polymer brushes make nanopore filter membranes size selective to dissolved polymers // *Macromolecules*. 2010. V. 43. P. 565-567.
70. Modestov A.D., Emelyanenko K.A., Emelyanenko A.M. Application of laser micro- and nanotexturing for the fabrication of superhydrophobic corrosion-resistant coatings on aluminum // *Russian Chemical Bulletin*. V. 11. P. 2607-2611.

71. Iwai Y., Sato K., Taniuchi J. Room-Temperature Reactor Packed with Hydrophobic Catalysts for the Oxidation of Hydrogen Isotopes Released in a Nuclear Facility // *Journal of Nuclear Science and Technology*. 2011. V. 48. P. 1184-1192.
72. Катализатор сжигания водорода, способ его получения и способ сжигания водорода: пат. 2494811 Рос. Федерация. № 2494811 Р; заявл. 07.01.2011; опубл. 10.10.2013, Бюл. № 28. 17 с.
73. Wei Yu, Xinhai Yu, Shan-Tung Tu. Oxidation of hydrogen off-gas from a fuel cell using a microstructured reactor with hydrophobic Pt-Al₂O₃ catalyst coating // *Energy Procedia*. 2014. V. 61. P. 2854 – 2857.
74. Wei Yu et al. A microreactor with superhydrophobic Pt–Al₂O₃catalyst coating concerning oxidation of hydrogen off-gas from fuel cell // *Appl Energy*. 2016. V. 185. P. 1233-1244.
75. Музафарова А.Р., Емельянычева Е.А. Классификация, основные требования и конструктивные особенности современных насадочных контактных устройств // *Вестник технологического университета*. 2016. Т. 19. № 2. С. 63-67.
76. Ionita Gh., Bucur C., Spiridon I., Stefanescu I. An assessment on hydrogen isotopes separation by liquid phase catalytic exchange process // *J. Radioanal Nucl. Chem*. 2015 V. 305. P. 117–126.
77. Каган А.М., Юдина Л.А., Пушнов А.С. Активная поверхность элементов нерегулярных тепло-массообменных насадок // *Теор. Основы Хим. Техн.* 2012. Т. 46. №2. С. 199-206.
78. Behrens M., Saraber P.P., Jansen H. Performance Characteristics of a Monolith-like Structured Packing // *Chem. Biochem. Eng. Q.*, 2001. Vol. 15. №2. P. 49-57.
79. Wang C., Perry M., Seibert F. Characterization of novel structured packings for CO₂ capture // *Energy Procedia*. 2013. V. 37. P. 2145-2153.
80. Сумченко А.С. и др. Влияние способа запуска насадочной колонны на эффективность процессов ректификации воды и детритизации газов методом фазового изотопного обмена // *Теоретические основы химической технологии*. 2015. Т. 49. № 3. С. 267-276.

81. Rozenkevich M., Pak Yu., Marunich S. et al. Main Features of the Technology for Air Detritiation in Scrubber Column // *Fusion Science and Technology*. 2016. V. 70. No. 3. P. 435-447.
82. Регулярная ленточно-винтовая насадка: пат. 139117 U1 Рос. Федерация. № 2012149534/05; заявл. 21.11.2012, опубл. 10.04.2014, Бюл. № 10.
83. Sohn S.H., Lee K.J. Deactivation of Hydrophobic Pt/SDBC Catalyst in the WTRF LPCE Column for Tritium Separation // *Journal of Nuclear Science and Technology*. 2006. V. 43. P. 874-883.
84. Bornea A. et al. New catalytic packing performance: Theoretical and experimental characterization for LPCE process // *Fusion Engineering and Design*. 2019. V. 161. P. 112044.
85. Крель Э. Руководство по лабораторной перегонке. М.: Химия, 1980. 520 с.
86. E.M. Moghaddam, E.A. Foumeny, A.I. Stankiewicz, J.T. Padding. Hydrodynamics of narrow-tube fixed bed reactors filled with Raschig rings // *Chemical Engineering Science*. 2020. V. 5. P. 100057.
87. Андреев Б.М., Селиваненко И.Л. Каскад ректификационных колонн для получения H₂18O и воды, обедненной тяжелыми изотопами. // 9-я Всероссийская (Международная) научная конференция «Физико-химические процессы при селекции атомов и молекул», Звенигород, 4 – 8.10.2004 г. Сб докладов. М.: ЦНИИАтомнинформ. 2004. С. 233-236.
88. Долженкова Т.Ю., Кузьмин Д.А., Мосеева В.С., Букин А.Н. Выбор материала насадки и способа запуска колонны при малых плотностях орошения // *Успехи в химии и химической технологии*. Т. 31. № 10. 2017. С. 91-93.
89. Сайт фирмы Зульцер [Электронный ресурс] // Каталог: [сайт]. URL: <https://www.sulzer.com/en/shared/products/high-performance-random-packings> (Дата обращения: 13.04.2021).
90. Sugiyama T., Ushida A., Yamamoto I. Effects of the gas-liquid ratio on the optimum catalyst quantity for the CECE process with a homogeneously packed LPCE column // *Fusion Eng. Des.* 2008. V. 83. P. 1447–1450.

91. Sugiyama T. et al. Hydrogen-tritium isotope separation by CECE process with a randomly packed LPCE column // *Fusion Sci. Technol.* 2011. V. 60. № 4. P. 1323–1326.
92. Perevezentsev A. et al. Measurement of pressure drop and HETP in columns packed with different hydrophobic catalysts for tritium isotopic exchange between water and hydrogen // *Fusion Sci. Technol.* 2002. V. 41. P. 1102–1106.
93. Fedorchenko O.A. et al. Experimental Results and Experience with the LPCE Process // *Fusion Sci. Technol.* 2020. V. 76. № 3. P. 341–346.
94. Wang R. et al. Simulation of the catalyzed isotopic exchange between hydrogen and water in a trickle bed reactor // *Chem. Eng. Sci.* 2017. V. 171. P. 179–188.
95. Bornea A., Zamfirache M., Stefanescu I. Theoretical analysis for setting up a catalyst-packing mixture that equips a catalytic isotopic exchange column // *Fusion Sci. Technol.* 2017. V. 71. № 4. P. 532–536.
96. Klerk A. De. Voidage variation in packed beds at small column to particle diameter ratio // *AIChE J.* 2003. V. 49. № 8. P. 2022–2029.
97. Levenspiel O. *Tracer Technology.* // *Journal of Chemical Information and Modeling.* N.Y.: Springer, 2019. P. 1689.
98. Daw C.S., Halow J. Random walk model for biomass particle mixing in bubbling fluidized beds // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2014. V. 53. № 41. P. 15836–15844.
99. Platzer B. Hydrodynamics of Trickle-Beds. The Percolation Theory // *Chem. React. Des. Technol.* 1986. V. 82. № 8. P. 539–578.
100. Gorshkova E. et al. Three-phase CFD-model for trickle bed reactors // *Int. J. Nonlinear Sci. Numer. Simul.* 2012. V. 13. № 6. P. 397–404.
101. Pearson, J. R. A. A note on the Danckwerts boundary conditions for continuous flow reactors. *Chem. Eng. Sci.* 1959. V. 10. P. 281–284.
102. Hennico, A.N. et al. Longitudinal Dispersion in Packed Extraction Columns. U.S. Atomic Energy Comm. Rept. UCRL-10696 1963.
103. Danckwerts P. V. Continuous flow systems. Distribution of residence times. // *Chem. Eng. Sci.* 1953. V. 2, № 1. P. 1–13.

104. Levenspiel O. Tracer Technology: Modeling the Flow of Fluids. New York: Springer Science+Business Media, 2011. 96 p.
105. Bartova D., Jakeš B., Jiříčný V. et al. Axial dispersion flow in trickle bed reactor [Электронный ресурс] // ResearchGate: [Сайт] URL <https://www.researchgate.net/publication/252548373>. (дата обращения 01.05.2021)
106. Kramers H., Alberda G. Frequency response analysis of continuous flow systems // Chem. Eng. Sci. 1953. Vol. 2, № 4. P. 173–181.
107. Kunugita E., Otake T., Yamanishi T. Mixing Characteristics of Gas and Liquid Flowing through Gas-Liquid Packed Beds // Chem. Eng. 1962. V. 26, № 7. P. 800–806.
108. Valenz L., Rejl F.L., Linek V. Gas and Liquid Axial Mixing in the Column Packed with Mellapak 250Y, Pall Rings 25, and Intalox Saddles 25 under Flow Conditions Prevailing in Distillation Columns // Ind. Eng. Chem. Res. 2010. V. 49, № 20. P. 10016–10025
109. Macías-Salinas R., Fair J.R. Axial mixing in Modern Packings, Gas, and Liquid Phases: II. Two-Phase flow // AIChE J. 1999. V. 45, № 2. P. 222–239.
110. Fogler H.S. Distributions of residence times for chemical reactors // Elem. Chem. React. Eng. 2006. P. 867–944
111. Кафаров В.В., Глебов М.Б. Математическое моделирование основных процессов химических производств: Учеб. Пособие для вузов. М.: Высш.шк., 1991. 400 с.
112. Гельперин Н.И., Пибалк В.Л., Костанян А.Е. Структура потоков и эффективность колонных аппаратов химической промышленности. М: Химия, 1977 г. 264 с.
113. Броунштейн Б.И., Щеголев В.В. Гидродинамика, массо- и теплообмен в колонных аппаратах. Л.: Химия, 1988. 336 с.
114. Физические величины. Справочник. // М.: Атомиздат, 1999, 1075 с.
115. Ting Zhang, Fa Zhou, Jianhan Huang. College Ethylene glycol dimethacrylate modified hyper-cross-linked resins: Porogen effect on pore structure and adsorption performance // Chemical Engineering Journal. 2018. V. 339. P. 278-287.

116. Овчаров А.В. Расчет установок детритизации на основе изучения эффективности химического изотопного обмена водорода с водой: дис. канд. техн. наук. М., 2005. 169 с.

117. Perevezentsev A., Andreev B. M., Magomedbekov E. P. Difference in HETP and HTU for Isotopic Mixtures of Protium-Tritium and Protium Deuterium in Isotopic Exchange Between Water and Hydrogen on Hydrophobic Catalyst // *Fusion Science and Technology*. 2002. V. 41. P. 1107-1111

118. Sunil Goswami, Niranjana S. Shenoy, Krunal A. Mistry et al. Residence time distribution study in a pilot-scale liquid phase catalytic exchange (LPCE) column packed with a mixture of hydrophobic and hydrophilic catalysts // *Applied Radiation and Isotopes*. 2021. V. 176. P. 109840

119. Rangwala H.A. et al. Mass transfer in a trickle-bed column packed with a mixture of hydrophobic and hydrophilic spheres // *Can. J. Chem. Eng.* 1990. V. 68. I. 2. P. 237–242.

120. Букин А.Н., Уборский В.В. Массопередача и гидродинамика в колоннах с высокоэффективными контактными элементами: учеб. Пособие. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева. 2020. 104 с.

121. Seckendor J., Hinrichsen O. Review on the Structure of Random Packed-Beds // *Can. J. Chem. Eng.* 2020. V.1. P. 73. <https://doi.org/10.1002/cjce.23959>.

122. Alekseev I.A. et al. Operating experience of the experimental industrial plant for reprocessing of tritiated water wastes // *Fusion Engineering and Design*. 2001. V. 58 P. 439-443

123. Bravo J.L., Rocha J.A., Fair J.R. Mass transfer in gauze packings // *Hydrocarbon Processing*. 1985. P. 91-95

124. Слинько М.Г., Сахаровский Ю.А. Катализ в производстве тяжелой воды // *Катализ в промышленности*. 2002. №1. С. 4-12.

125. Peilong Li et al. Separation process study of liquid phase catalytic exchange reaction based on the Pt/C/PTFE catalysts // *Chinese Journal of Chemical Engineering*. 2019. V. 27. P. 1837–1845

126. Takahiko Sugiyama, Yamato Asakura et al. Preliminary Experiments on Hydrogen Isotope Separation by Water-Hydrogen Chemical Exchange under Reduced Pressure // Journal of Nuclear Science and Technology. 2004. V. 41. I. 6. P. 696-701

ПРИЛОЖЕНИЕ А

Код программы «Column»

Перколяционная модель процесса была написана на языке программирования Python. Код программы с комментариями изложен ниже:

```
import pandas as pd
import numpy as np
from tqdm import tqdm
import multiprocessing
import datetime
from scipy.stats import bernoulli
#по-умолчанию, колонна заполнена равномерно, каждая ячейка с одинаковой вероятност
#ью может содержать катализатор
import matplotlib.pyplot as plt
%matplotlib inline
```

Модель колонны:

```
# вспомогательная функция для расчёта перцентилей
def percentile(n):
    def percentile_(x):
        return np.percentile(x, n)
    percentile_.__name__ = 'percentile_%s' % n
    return percentile_
# вспомогательная функция, чтобы создавать трехмерные структуры из ячеек (тензоры)
def cartesian_product(*arrays):
    la = len(arrays)
    dtype = np.result_type(*arrays)
    arr = np.empty([len(a) for a in arrays] + [la], dtype=dtype)
    for i, a in enumerate(np.ix_(*arrays)):
        arr[...,i] = a
    return arr.reshape(-1, la)
# функция создаёт колонну
def create_pillar(lvDiameter=13, lvHeight=75, lvLen=2):
    a = cartesian_product(np.arange(0, lvDiameter), np.arange(0, lvDiameter), np.a
range(0, lvHeight))
    pillar_df = pd.DataFrame({'length': a[:,0],
                              'width': a[:,1],
                              'height': a[:,2],
                              'status': [0]*lvDiameter*lvDiameter*lvHeight})
#     lvInitX = lvDiameter//2      # абсцисса ячейки, в которую запускаем трассер
#     lvInitY = lvDiameter//2      # ордината ячейки, в которую запускаем трассер
# Маркируем те ячейки, центры которых не попадают в колонну
R = 0.5*lvDiameter*lvLen # центр сечения квадрата находится с координатами (R,
```

```

pillar_df['distance from center']=[np.sqrt((1.0*lvLen*(pillar_df.loc[x, 'length']
')+0.5)-R)**2+(1.0*lvLen*(pillar_df.loc[x, 'width']+0.5)-R)**2) for x in pillar_df
.index]
pillar_df['free_cell_flg'] = [pillar_df.loc[x, 'distance from center']<=R for x
in pillar_df.index]
pillar_df['volume'] = 0
# для удобства работы, делаем сводную таблицу из датафрейма
pillar_df.set_index(['length', 'width', 'height'], inplace = True)
return pillar_df
# вспомогательная функция ищет номера соседних нижних ячеек для данной
def neighbour_cells(cell, stepZ, df, status=[0], free_cell_flg=[True]):
    final_list = []
    maxX =maxY = df.index.get_level_values('width').max()
    maxZ = df.index.get_level_values('height').max()
    if cell and cell[2]+stepZ<= maxZ:                                     # проверка, что яче
йка не пустая и аппликата не максимальна
        for i in [-1, 0, 1]:
            if cell[0]+i>=0 and cell[0]+i<maxX:
                for j in [-1, 0, 1]:
                    if (cell[1]+j>=0 and cell[1]+j<maxY                                     #
не вылазим за диапазон
                    and df.status.loc[cell[0]+i, cell[1]+j, cell[2]+stepZ] in s
tatus                                     # ищем ячейки только нужного статуса
                    and df.free_cell_flg.loc[cell[0]+i, cell[1]+j, cell[2]+ste
pZ] in free_cell_flg # ищем ячейки только нужного типа
                    and [i, j, stepZ]!= [0,0,0]):                                     #
в ответе не нужна текущая ячейка
                        final_list += [tuple(np.array(cell)+np.array([i, j, stepZ]
)))]
        return final_list
# функция находит, нет ли свободных ячеек, у которых все соседние нижние являются з
акрыты катализатором (ситуации типа "пробка")
def check_locked_cells(df):
    not_empty_cells = df[df.status==1].index
    locked_cells = []
    for cell in not_empty_cells:
        n_cells = neighbour_cells(cell, stepZ=0, df=df, status=[0]) # список сосед
них ячеек
        # если все соседние ячейки являются заполненными катализатором (и это не п
оследний слой), тогда добавляем эту ячейку в список заблокированных
        if not n_cells:
            locked_cells += [tuple(cell)]
    return locked_cells
# функция заполняем колонну катализатором случайным образом
def put_catalyst(df, lvInitX, lvInitY, lvCatalystShare=1.0/5, draw = False):
    # работаем только с заполненными ячейками
    empty_cells = df['free_cell_flg'] == True
    # случайным образом распределяем катализатор по свободным ячейкам колонны: 0 (
нет катализатора) и 1 (есть катализатор)

```

```

df.loc[empty_cells, 'status'] = bernoulli.rvs(p=lvCatalystShare, size=empty_cells.sum()) #
# объём всех незаполненных ячеек определяем нулём
df.loc[empty_cells, 'volume'] = 0 #
# статистика по катализатору
if draw:
    print('Всего заполнено ячеек = ' + str(df.loc[empty_cells, 'status'].sum()))
    print('Доля заполненных катализатором ячеек = ', str(df.loc[empty_cells, 'status'].sum()/empty_cells.sum()))
# инициализация: помещаем каплю, удаляем катализатор из начальной ячейки [mpInitX, mpInitY, 0] (если он там был)
df.loc[(lvInitX,lvInitY,0), 'status'] = 0
df.loc[(lvInitX,lvInitY,0), 'volume'] = 1
# находим все заблокированные ячейки
locked_cells = check_locked_cells(df)
# если есть такие, то делаем отверстие в "пробке" путём удаления катализатора и
з случайной ячейки из числа соседних нижних
for c in locked_cells:
    df.loc[c, 'status'] = 0 # изменяем статус этой ячейки
# размечаем пустые ячейки
free_cells = np.array(df.free_cell_flg==True)
# размечаем ячейки без катализатора
cells_wo_catalyst = np.array(df.status ==0)
# бежим с верхнего уровня до нижнего и считаем объём потока в каждой ячейке
height = df.index.get_level_values('height').max()
for z in np.arange(height):
    for c in df[(df.index.get_level_values('height') == z ) & free_cells & cells_wo_catalyst].index:
        n_cells = neighbour_cells(c, stepZ=1, df=df)
        if n_cells:
            df.loc[n_cells, 'volume'] += df.loc[c, 'volume']/len(n_cells)
        else:
            if draw:
                print('Ячейка ', c, ' не содержит потока.')
# проверяем, объём потока по каждому сечению (долен быть равен 1 для каждого уровня)
if draw:
    df[['volume']].groupby('height').sum().plot(figsize=(25,5))
return df
# Моделирование скорости потока
def try_sample(df, init_cell,lvLeaveProbability, lvN = 1.0, lvSampleSize = 100):
    '''
    df - <pandas dataframe> - колонна
    init_cell int[3, 1] - координаты начальной ячейки, куда запускают струю
    lvProbabilityLeave - <float in [0,1]> - вероятность трассера покинуть ячейку после её прохождения
    lvN <int> - уровень задержки на насадке
    lvSampleSize - <int> - размер выборки (количество трассеров в эксперименте)
    '''

```

```

# создаем массив длиной mpSampleSize, куда будем записывать время прохождения м
олекул через колонну
time_df = pd.DataFrame({'time':np.array([0]*lvSampleSize)})
height = df.index.get_level_values('height').max()
# бежим в цикле, чтобы записать результаты по каждому сэмплу (сэмпл - прогон м
олекулы через колонну)
for i in time_df.index:
    # инициализируем ячейку, с которой начинается движение молекулы
    current_cell = init_cell
    # бежим в цикле по уровням колонны (сверху вниз)
    for z in np.arange(height):
        # собираем координату z следующей ячейки
        #
        next_cell[2]=z+1
        n_cells = neighbour_cells(current_cell, stepZ=1, df=df)
        # выбираем случайным образом ячейку из тех, что свободны
        cell_no = np.random.randint(low = 0, high=len(n_cells))
        leave_flg = np.random.rand() <= lvLeaveProbability
        time_df.loc[i, 'time'] += 1.0/df.loc[tuple(current_cell), 'volume'
]

        while not leave_flg:
            leave_flg = np.random.rand() <= lvLeaveProbability
            time_df.loc[i, 'time'] += 1.0*lvH/df.loc[tuple(current_cel
l), 'volume']

            current_cell = n_cells[cell_no]
            # переходим в следующую ячейку (меняем тип переменной с array на list)
            # добавляем время прохождения самого нижнего уровня
            time_df.loc[i, 'time'] += 1.0/df.loc[tuple(current_cell), 'volume']
        return time_df

def run_experiment(lvDiameters = [13], lvHeights=[75], lvCatalystShares = [1.0/5],
lvPutCatalystTries = 2, lvHs = [1], lvLeaveProbabilities = [0.5], lvSampleSizes=[1
000, 10000], lvLen = 2.0, draw=False):
    '''lvLen = 2.0                # шаг ячейки (например, 2 мм).
    lvDiameter = 13                # Диаметр основания (цилиндрической) колонны, пере
считанное на число ячеек (например, 13 ячеек)
    lvHeight = 75                # Высота колонны, пересчитанное на число ячеек (нап
ример, 75 ячеек)
    lvCatalystShare = 1.0/5        # Доля гидрофобного катализатора в колонне
    lvPutCatalystTries = 2        # сколько раз будем по-разному заполнять колонну кат
ализатором
    lvSampleSize = 1000          # сколько различных молекул будет пропущено по колон
не'''
    time_stat = pd.DataFrame(columns=['diameter', 'height', 'catalystshare', 'try'
, 'H', 'leave_probability', 'sample_size', 'time'])
    for d in tqdm(lvDiameters, desc='цикл по диаметрам', ):
        for h in tqdm(lvHeights, desc='цикл по высоте колонны'):
            pillar = create_pillar(lvDiameter=d, lvHeight=h, lvLen=lvLen)

            lvInitX = d//2        # абсцисса ячейки, в которую запускаем трассер
            lvInitY = d//2        # ордината ячейки, в которую запускаем трассер
            for sh in tqdm(lvCatalystShares, desc='цикл доля катализатора'):

```

```

    for ct in tqdm(range(lvPutCatalystTries), desc='цикл по тому, как п
о-разному заполнили колонну'):
        # Внимание: самый время затратный шаг
        pillar = put_catalyst(df=pillar, lvInitX=lvInitX, lvInitY=lvIn
itY, lvCatalystShare=sh, draw = draw)

    for l in tqdm(lvHs, desc='цикл по задержкам на насадке колонны
'):
        for p in tqdm(lvLeaveProbabilities, desc='цикл по вероятно
сти покинуть ячейку'):
            for ss in tqdm(lvSampleSizes, desc='цикл по трассерам'
):
                time = try_sample(df=pillar, init_cell=(lvInitX, lv
InitY, 0), lvLeaveProbability=p, lvH=l, lvSampleSize=ss)
                time['diameter'] = d
                time['height'] = h
                time['catalystshare']=sh
                time['H']=l
                time['leave_probability'] = p
                time['try'] = ct
                time['sample_size'] = ss
                time_stat = time_stat.append(time)
            # print(time_stat.shape)

    return time_stat

```

Исходные данные для моделирования:

```

time = run_experiment(lvDiameters = [3], lvHeights=[5], lvCatalystShares = [1.0/5]
, lvPutCatalystTries = 1, lvLeaveProbabilities = [0.1, 0.5], lvHs = [1], lvSampleS
izes=[1000], draw=False)
# time2 = run_experiment(lvDi
time = run_experiment(lvDiameters = [3], lvHeights=[5], lvCatalystShares = [1.0/5]
,
                        lvPutCatalystTries = 1, lvLeaveProbabilities = [0.1, 0.5],
                        lvHs = [1], lvSampleSizes=[1000],
                        draw=False)
# time2 = run_experiment(lvDiameters = [13], lvHeights=[5], lvCatalystShares = [1.
0/5], lvPutCatalystTries = 2, lvSampleSizes=[1000, 10000], draw=True) ameters = [1
3], lvHeights=[5], lvCatalystShares = [1.0/5], lvPutCatalystTries = 2, lvSampleSiz
es=[1000, 10000], draw=True)

```

Обработка экспериментальных данных:

```

time_stat = (time.groupby(['diameter', 'height', 'catalystshare', 'leave_probabili
ty', 'H', 'sample_size']).agg({percentile(5),percentile(25),percentile(50),percen
tile(75), percentile(95), 'mean', 'median', 'max', 'min', 'std', 'skew'}))

```