

РАЗДЕЛИТЕЛЬНАЯ УСТАНОВКА С МЕМБРАННЫМИ КОНТАКТНЫМИ УСТРОЙСТВАМИ ДЛЯ ДЕТРИТИЗАЦИИ ЛЕГКОЙ ВОДЫ МЕТОДОМ ИЗОТОПНОГО ОБМЕНА В СИСТЕМЕ ВОДА-ВОДОРОД

А. Ю. Чеботов, С. Г. Третьякова, И. Л. Растунова

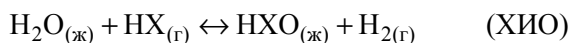
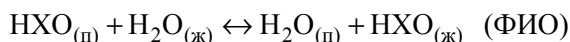
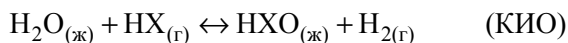
Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, Москва
rastunov@rctu.ru

В докладе представлена лабораторная разделительная установка, предназначенная для детритизации легкой воды методом химического изотопного обмена в системе вода-водород. Разделительная колонна расположена горизонтально и состоит из 18 мембранных контактных устройств, включающих в себя мембрану типа Nafion и платиновый гидрофобный катализатор РХТУ-ЗСМ. Представлены результаты исследования и математическое описание массообменных характеристик процесса в зависимости от условий и состояния мембраны.

Введение

Появление задачи разделения изотопов водорода связано с рождением ядерной энергетики. Первой крупной проблемой, связанной с разделением изотопов водорода, было получение тяжелой воды для использования в качестве замедлителя нейтронов первых ядерных реакторов. Позже, в процессе развития ядерной технологии, появился ряд дополнительных задач в области разделения изотопов водорода, связанных, во-первых, с поддержанием заданного состава замедлителя тяжеловодных ядерных реакторов (т. е. извлечением из тяжеловодного замедлителя образующихся в процессе эксплуатации реактора трития и протия) и, во-вторых, с извлечением трития из технологических потоков на предприятиях ЯТЦ. Очистка от трития легководных отходов до уровня, позволяющего сбрасывать очищенный поток в окружающую среду при одновременном уменьшении объемов тритийсодержащих радиоактивных отходов, подлежащих захоронению, является важной международной экологической задачей. Одним из наиболее перспективных методов разделения изотопов водорода является химический изотопный обмен между водородом и водой. Процесс химического изотопного обмена в системе вода-водород при использовании гетерогенного катализатора проходит по следующим реакциям:

Cat



где X – тяжелый изотоп водорода – дейтерий (D) или тритий (T).

Первая стадия представляет собой каталитический изотопный обмен между парами воды и водородом (КИО). Вторая стадия представляет собой процесс фазового изотопного обмена паров воды и жидкой воды (ФИО) и катализатора не требует. Традиционно процесс проводят в вертикальных разделительных колоннах с использованием насадочных контактных устройств, включающих в себя гидрофобный катализатор и гидрофильную насадку. В РХТУ им. Д. И. Менделеева для осуществления данного процесса было разработано контактное устройство мембранного типа (КУМТ), отличительной особенностью которого является пространственное отделение катализатора от потока жидкой воды, что позволяет использовать негидрофобные по своей природе катализаторы и повысить пропускную способность контактных устройств [1]. Кроме этого, конструкция КУМТ позволяет создавать на их базе разделительные колонны, не требующие вертикального расположения [2], что создает предпосылки для создания компактных разделительных модулей, а в перспективе – мобильных установок детритизации легководных отходов. В настоящей работе представлены результаты испытаний экспериментальной установки с КУМТ, предназначенной для решения задачи детритизации легкой воды.

Описание экспериментальной установки и методика испытаний

Для проведения исследований, направленных на изучение эффективности процесса детритизации в режиме очистки легкой воды с одновременным извлечением и концентрированием трития, была создана лабораторная установка, принципиальная схема которой представлены на рис. 1.

Центральным элементом установки является колонна химического изотопного обмена, представляющая собой последовательно соединенные между собой контактные устройства мембранного типа (КУМТ) в количестве 18 штук. Каждая ячейка КУМТ включает в себя жидкостное и парогазовое пространства с объемами по 10 мл, разделенные сульфокатионитной полимерной мембраной МФ-4СК (аналог Nafion) [3]. Площадь мембраны в одной ячейке составляет 43 см². В парогазовое пространство КУМТ помещен платиновый гидрофобный катализатор РХТУ-3СМ (Pt/СДВБ) [4]. Объем катализатора, загружаемого в одну ячейку КУМТ, составляет 10 см³, что соответствует массе 2,71±0,02 г. Ввод потока тритированной воды осуществляется в середину колонны, при этом концентрирующая часть включает в себя 6 КУМТ, а исчерпывающая – 12 КУМТ. Исчерпывающая часть колонны орошается природной водой.

Вода природного изотопного состава (L₂o) из емкости (1) с помощью мембранного насоса (2) поступает в емкость смешения (3), откуда с помощью мембранного насоса (4), предварительно нагреваясь до температуры опыта в теплообменнике-подогревателе (5), она поступает на орошение исчерпывающей части разделительной колонны (9).

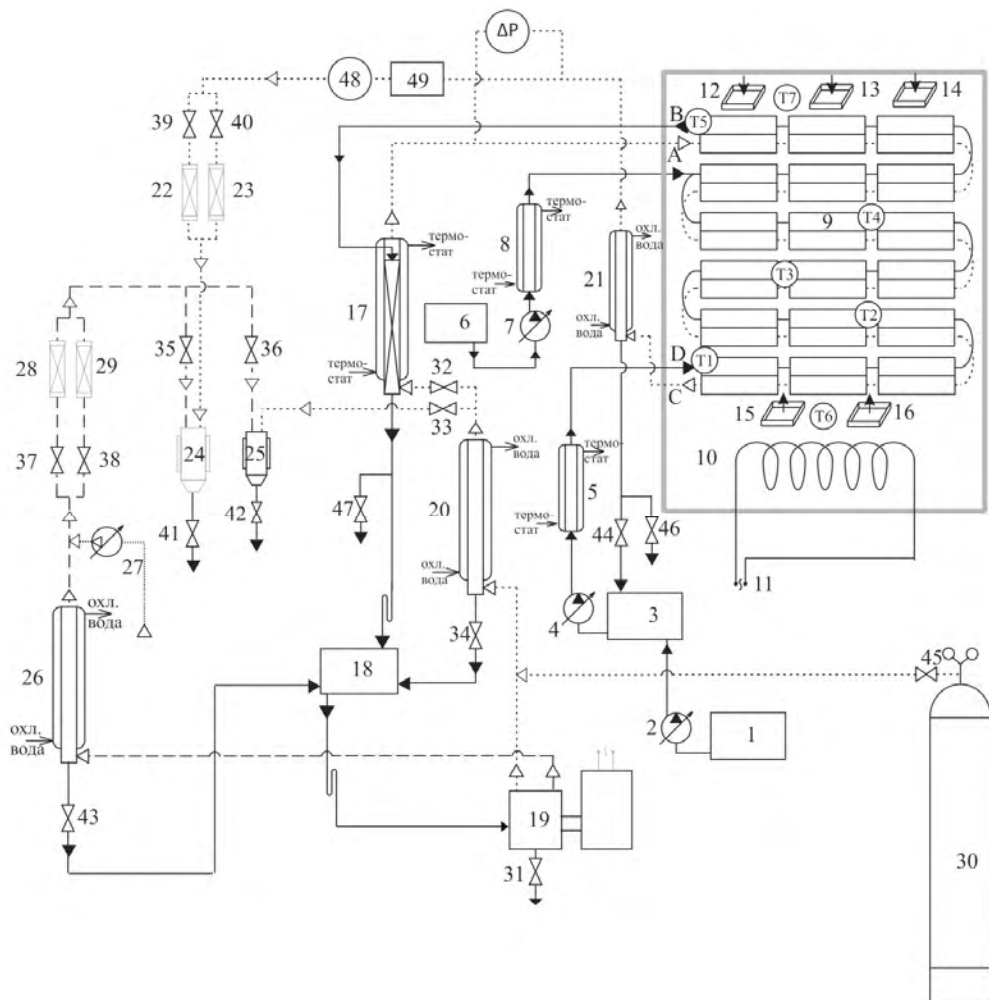


Рис. 1. Принципиальная схема установки детритизации воды методом химического изотопного обмена водорода с водой: 1 – емкость с водой природного изотопного состава; 2, 4, 7 – мембранный насос ProMinent gamma/L; 3 – емкость смешения; 5, 8 – теплообменник подогреватель; 6 – емкость питающего потока; 9 – разделительная колонна, состоящая из КУМТ; 10 – воздушный термостат; 11 – нагрев колонны с помощью ЛУНГ 1 и ЛУНГ 2; 12–16 – система принудительного распределения воздушных потоков (кулеры); 17 – насысительная колонна; 18 – приемная емкость для обогащенной воды; 19 – электролизный блок; 20, 21, 26 – холодильники-конденсаторы (сепараторы); 22, 23, 28, 29 – сорбционная колонка с силикагелем; 24, 25 – горелки; 27 – газовый насос; 30 – баллон с аргоном; 32–40, 43–45 – двухходовые краны (запорные устройства); 31, 41, 42, 46, 47 – пробоотборники; 48 – датчик гигрометра Center-314; 49 – регулятор давления; ΔP – дифференциальный манометр; T1–T7 – термодары

Колонна (9) помещена в воздушный термостат (10) с принудительной циркуляцией воздушных потоков с помощью кулеров (12–16), и обогревается с помощью ленточных углеродных нагревателей (ЛУНГ). Обогрев нижних

3 этажей производится с помощью ЛУНГ-1, обогрев верхних – с помощью ЛУНГ-2. Регулировка температуры осуществляется автоматически с помощью измерителя – регулятора ТРМ-138 (Овен), в качестве первичных датчиков используются термопары типа ТХК. Температура фиксируется в семи точках колонны с помощью термопар (Т1-Т7).

В среднюю часть (на четвертый уровень) колонны происходит подача питающего потока тритированной воды (F) из емкости (6) с помощью насоса (7), который предварительно подогревается до температуры колонны в подогревателе (8). На выходе из концентрирующей части колонны (шестой уровень) вода попадает в насытительную колонну (17), а затем через гидрозатвор попадает в приемную емкость (18), из которой происходит питание электролизного блока (19).

Водород из электролизного блока (19) поступает в холодильник-сепаратор (20) для отделения паров воды, уносимых из электролизера, а затем попадает в насытительную колонну (17), где насыщается при температуре колонны парами воды, выходящей из разделительной колонны (9), и далее поступает в концентрирующую часть колонны (9).

На выходе из исчерпывающей части (первый уровень) колонны (9) пароводородная смесь поступает в холодильник-сепаратор (21), где происходит основное отделение конденсированной воды, который стекает в емкость смешения (3), и с потоком орошающей воды (LH_2O) возвращается в колонну. Влажность выходящего из сепаратора (17) водорода контролируется с помощью гигрометра Center-314 (48). Далее поток водорода поступает в сорбционную колонку с силикагелем (в зависимости от положения кранов (39 и 40) одна из ловушек активна, а в другой происходит смена силикагеля), а затем – в пламенную горелку (24), где окисляется до воды в потоке электролитического кислорода. Для обеспечения полноты сгорания водорода в горелку подается также поток воздуха в таком количестве, чтобы коэффициент избытка кислорода составлял 1,05. Кислород из электролизера (19), пройдя холодильник-сепаратор (26), смешивается с атмосферным воздухом, нагнетаемым воздушным насосом (27), осушается в сорбционной колонке с силикагелем (28 или 29), и далее направляется в горелку.

Гидравлическое сопротивление в колонне определяется с помощью подключенного дифференциального манометра (ΔP), подключенного к газовой линии до и после колонны. Перед началом эксперимента установка тщательно продувается инертным газом (аргоном) из баллона (30) для предотвращения возможности образования в полостях установки водородно-кислородной смеси.

Для изотопного анализа в ходе эксперимента периодически осуществляется отбор следующих проб: водорода на выходе из колонны (y_v) из горелки (24); конденсата паров воды на выходе из колонны (z_b) после сепаратора (21) через пробоотборник (46); воды на выходе из колонны (x_n) через пробоотборник (47); водорода на входе в колонну (y_n) из горелки (25); воды в электролизере ($x_{эл}$) через пробоотборник 31.

После выхода колонны на стационарный режим отбирали пробы для изотопного анализа. По результатам анализа рассчитывали массообменные характеристики процесса разделения в колонне:

- степень разделения по колонне (K) рассчитывали как:

$$K = \frac{x_{\text{н}}}{y_{\text{в}}}; \quad (1)$$

- степень разделения в концентрирующей ($K_{\text{к}}$) и исчерпывающей ($K_{\text{и}}$) частях колонны:

$$K_{\text{и}} = \frac{y_{\text{F}}}{y_{\text{в}}}, \quad (2)$$

$$K_{\text{к}} = \frac{x_{\text{н}}}{x_{\text{F}}}; \quad (3)$$

- расчет числа теоретических ступеней разделения в концентрирующей ($N_{\text{к}}$) и исчерпывающей ($N_{\text{и}}$) частях колонны осуществляли графоаналитическим способом по следующей формуле [5]:

$$N_i = \frac{\ln\left(\frac{a_2}{a_1}\right)}{\ln\left(\frac{\alpha_i}{\lambda}\right)}; \quad (4)$$

где a_2 и a_1 – расстояние между рабочей и равновесной линиями в диаграмме Мак Кэба-Тиле на верхнем и нижнем концах обменной части колонны ($a_2 > a_1$); α_i – коэффициент разделения в системе газ-жидкость при рабочей температуре для соответствующей изотопной смеси (протий-дейтерий или протий-третий); λ – мольное соотношение потоков газа и жидкости.

- число единиц переноса в концентрирующей (N_{y}) и исчерпывающей (N_{yi}) частях колонны:

$$N_{\text{y}} = N \frac{\alpha}{\alpha - \lambda} \ln \frac{\alpha}{\lambda}; \quad (5)$$

$$N_{\text{yi}} = N_{\text{и}} \frac{\alpha}{\alpha - \lambda_{\text{и}}} \ln \frac{\alpha}{\lambda_{\text{и}}}; \quad (6)$$

- суммарный для всей колонны коэффициент массопередачи (K_{oy}) рассчитывали:

$$K_{\text{oy}} = \frac{G_{n-\Gamma} N_{\text{y}}^{\Sigma}}{S_{\text{M}}}, \quad (7)$$

где $G_{n-\Gamma}$ – поток паро-водородной смеси при условиях эксперимента, м³/с;
 $N_{\text{y}}^{\Sigma} = N_{\text{y}} + N_{\text{yi}}$ – суммарное число единиц переноса в колонне;
 $S_{\text{M}} = 7,74 \cdot 10^{-2} \text{ (м}^2\text{)}$.

Результаты экспериментов и их обсуждение

Исследование массообменных характеристик процесса детритизации легкой воды проводили в диапазоне давлений 0,1–0,2 МПа при температурах 323 – 353 К и нагрузке по газу 60–150 л/ч (н.у.). Результаты экспериментов представлены в табл. 1–3. Показано, что увеличение температуры и нагрузки по газу и приводит к росту, а увеличение давления – к снижению коэффициента массопередачи процесса изотопного обмена в контактных устройствах мембранного типа. Показано, что применение мембраны МФ-4СК, предварительно подвергнутой циклу «модификация – регенерация» позволяет повысить эффективность массообмена в разделительной колонне в 1,5–2 раза по сравнению с промышленной мембраной.

Таблица 1

Зависимость массообменных характеристик ХИО в колонне от величины потока водорода $P = 0,1$ МПа; $T = 333$ К; $\alpha = 5,22$; $\lambda' = 0,273$; $\lambda = 1$; $\lambda_{II} = 4$

G_{H_2} , л/ч	Концентрирующая часть			Исчерпывающая часть			$K_{oy} \cdot 10^3$, м/с
	K	N	N_v	K_{II}	N_{II}	N_{VII}	
60	1,51	0,62	1,24	24,10	9,49	10,81	4,03±0,26
100	1,25	0,33	0,68	13,05	7,69	8,76	5,13±0,35
150	1,05	0,07	0,15	7,95	6,18	7,04	6,01±0,32

Таблица 2

Зависимость массообменных характеристик ХИО в колонне от температуры $P = 0,1$ МПа; $G_{H_2} = 100$ л/ч; $\lambda = 1$; $\lambda_{II} = 4$; $\alpha = (5,61 - 4,582)$

T , К	λ'	Концентрирующая часть			Исчерпывающая часть			$K_{oy} \cdot 10^3$, м/с
		K	N	N_v	K_{II}	N_{II}	N_{VII}	
323	0,160	1,26	0,32	0,69	15,50	6,43	7,57	4,07±0,26
333	0,273	1,25	0,33	0,68	13,05	7,69	8,76	5,13±0,35
343	0,485	1,18	0,25	0,51	9,39	8,94	9,86	6,95±0,36
348	0,669	1,16	0,20	0,39	8,03	9,73	10,56	8,08±0,23
353	0,955	1,06	0,093	0,18	5,08	9,51	10,17	9,32±0,38

Таблица 3

Зависимость массообменных характеристик ХИО в колонне от давления $T = 333$ К; $\alpha = 5,22$; $G_{H_2} = 100$ л/ч; $\lambda = 1$; $\lambda_{II} = 4$

P , МПа	λ'	Концентрирующая часть			Исчерпывающая часть			$K_{oy} \cdot 10^3$, м/с
		K	N	N_v	K_{II}	N_{II}	N_{VII}	
0,1	0,273	1,25	0,33	0,68	13,05	7,69	8,76	5,13±0,35
0,15	0,167	1,20	0,27	0,65	13,30	7,71	8,78	3,25±0,21
0,2	0,120	1,23	0,31	0,63	13,18	7,69	8,75	2,38±0,36

На основании экспериментальных данных было разработано аналитическое описание процесса массообмена в контактных устройствах мембранного типа на основании уравнений аддитивности сопротивлений массопереносу:

$$\frac{1}{K_{oy}} = \frac{1}{\beta_{п-г}} + \frac{1}{\lambda' \beta_{п}} + \frac{1}{\beta_{пп}} + \frac{1}{\beta_{м}} + \frac{1}{\beta_{MD}}, \quad (8)$$

где K_{oy} – коэффициент массопередачи (м/с); $\beta_{п-г}$ – коэффициент массоотдачи в ядре парогазового потока (м/с); $\beta_{п}$ – коэффициент массоотдачи в порах катализатора (м/с); $\beta_{м}$ – коэффициент массоотдачи, учитывающий перенос воды с поверхности мембраны в парогазовый поток в ламинарном приграничном слое (м/с); $\beta_{пп}$ – коэффициент продольного перемешивания, учитывающий отклонение от модели идеального вытеснения (м/с); β_{MD} – коэффициент массоотдачи, учитывающий диффузию молекул воды в теле мембраны (м/с); λ' – мольное отношение потоков пар-водород, учитывающее концентрацию пара при различных температуре и давлении.

Для определения значений $\beta_{п-г}$, $\beta_{п}$, $\beta_{пп}$ использованы критериальные уравнения расчета сопротивлений массопереносу в зернистом слое. Коэффициент массоотдачи в газовой фазе $\beta_{п-г}$ рассчитывается по уравнению:

$$\beta_{п-г} = \frac{D_{п-г} N_{и}}{d_3}, \quad (9)$$

где $D_{п-г}$ – коэффициент диффузии в парогазовой смеси, м²/с; $N_{и}$ – критерий Нуссельта; d_3 – эквивалентный диаметр, м.

Коэффициент массоотдачи в порах катализатора ($\beta_{п}$) рассчитывается по уравнению

$$\beta_{п} = \frac{10D_{п}}{d}, \quad (10)$$

где d – диаметр зерна катализатора, м; $D_{п}$ – коэффициент диффузии в порах:

$$D_{п} = \frac{\varepsilon_r D_{п-г}}{2} \left[1 - \exp \left(- \frac{4r_{п}}{3D_{п-г}} \sqrt{\frac{8RT}{M_{п-г}}} \right) \right], \quad (11)$$

где $r_{п}$ – радиус пор, ($r_{п} \approx 3,3 \cdot 10^{-6}$ м); $D_{п-г}$ – коэффициент диффузии парогазовой смеси, м²/с; R – универсальная газовая постоянная; T – температура, К; $M_{п-г}$ – средняя молекулярная масса парогазовой смеси при условиях процесса, кг/моль; ε_r – пористость.

Коэффициент массоотдачи, учитывающий продольное перемешивание ($\beta_{пп}$), т. е. отклонение от режима идеального вытеснения в парогазовом пространстве КУМТ, рассчитывается по формуле:

$$\beta_{\text{пп}} = 0,0567 \frac{w}{1-\varepsilon} \text{Re}^{0,22}, \quad (12)$$

где ε – порозность; w – скорость парогазового потока через слой катализатора, м/с; Re – критерий Рейнольдса потока парогазовой смеси в слое катализатора в КУМТ.

Для расчета сопротивления массопереносу в приграничном слое мембраны предложено уравнение:

$$\beta_{\text{м}} = 0,387 \frac{D_{\text{п-г}}}{l_{\text{м}}} \text{Re}_x^{0,804} Sc^{0,1364}, \quad (13)$$

где $\beta_{\text{м}}$ – коэффициент массоотдачи в приграничном слое мембраны, м/с; Sc – критерий Шмидта; Re_x – критерий Рейнольдса в приграничном слое; $l_{\text{м}}$ – сумма диаметров мембран во всех КУМТ; $D_{\text{п-г}}$ – коэффициент диффузии в парогазовой смеси.

Для расчета коэффициента массоотдачи в мембране предложено следующее уравнение:

$$\beta_{\text{MD}} = \frac{D_{\text{м}}}{\delta}, \quad (14)$$

где β_{MD} – коэффициент массоотдачи, учитывающий диффузию молекул воды в теле мембраны, м/с; δ – толщина рабочей мембраны, м; $D_{\text{м}}$ – коэффициент диффузии воды в мембране ($\text{м}^2/\text{с}$):

$$D_{\text{м}} = \frac{kT}{6\pi\eta_c r} \left(\frac{W}{W_0} \right), \quad (15)$$

где W – проницаемость мембраны в рабочем состоянии, моль/(с·м²); W_0 – проницаемость гипотетической мембраны нулевой толщины, моль/(с·м²); k – константа Больцмана; T – температура, К; η_c – кинематическая вязкость воды; r – радиус сферической молекулы воды.

На рис. 2 представлены зависимости изменения коэффициентов массоотдачи и коэффициента массопередачи от условий процесса, полученные с использованием нового алгоритма расчета.

Из рисунков наглядно видно, что при всех рассмотренных условиях процесс массопереноса в КУМТ лимитируется процессами, связанными с мембраной. Однако, при повышенном давлении основное сопротивление массопереносу оказывается в ламинарном приграничном слое мембраны. При этом тенденции изменения коэффициентов массопередачи в целом соответствуют экспериментальным данным.

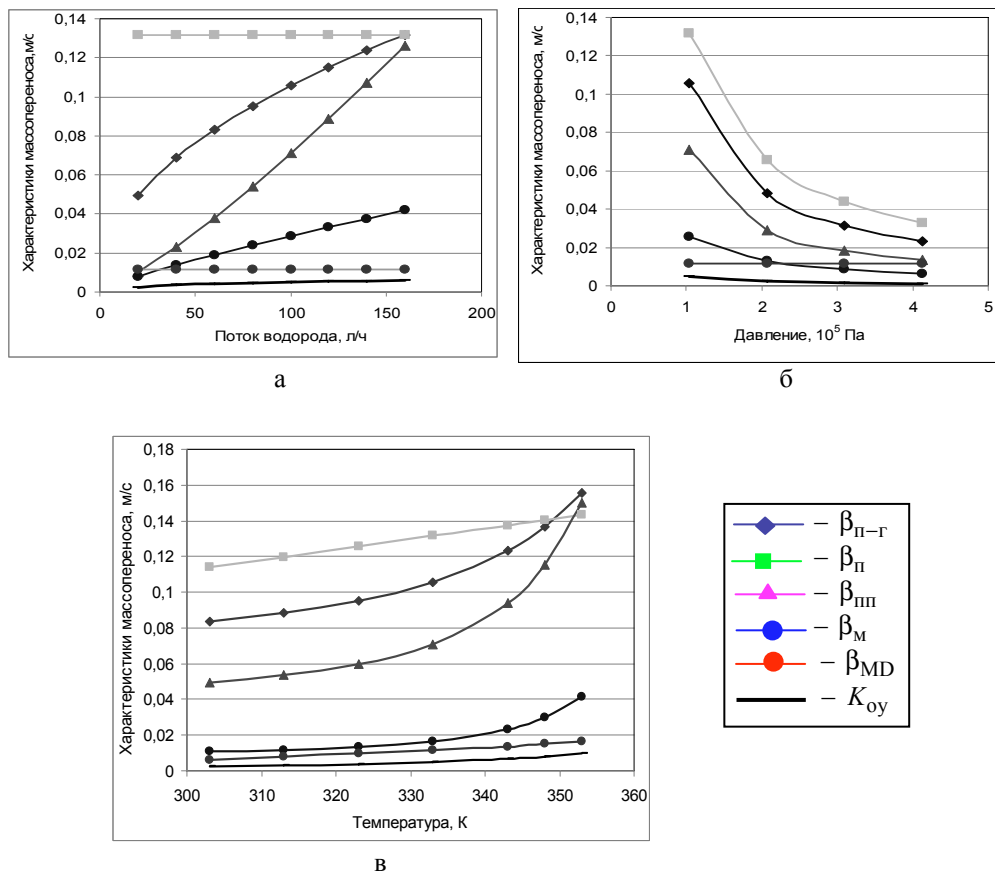


Рис. 2. Зависимость массообменных характеристик в КУМТ от условий эксперимента: а – от потока водорода ($T = 333$ К, $P = 0,1$ МПа); б – от давления ($G_{H_2} = 100$ л/ч, $T = 333$ К); в – от температуры ($G_{H_2} = 100$ л/ч, $P = 0,1$ МПа)

В заключение было проведено сравнение значений коэффициентов массопередачи, полученных с использованием предложенного алгоритма с экспериментальными данными (табл. 4).

Как видно из представленных данных, значения $K_{oy}^{расч}$, полученные с использованием предложенного в настоящей работе алгоритма в пределах точности определения $K_{oy}^{эксп}$ адекватно описывают массообмен в КУМТ во всех рассмотренных условиях проведения процесса.

Таким образом, разработанный в рамках настоящей работы алгоритм может использоваться при проектировании разделительных установок на базе КУМТ с мембраной МФ-4СК и катализатором РХТУ-3СМ.

Таблица 4

Расчетные и экспериментальные значения коэффициента массопередачи процесса ХИО в КУМТ с мембраной МФ-4СК после цикла «модификация-регенерация»

Параметр	λ'	$K_{\text{оу}}^{\text{эксп}} \cdot 10^3$, м/с	$K_{\text{оу}}^{\text{расч}} \cdot 10^3$, м/с
$P = 0,1 \text{ МПа}, T = 333 \text{ К}$			
$G_{\text{H}_2} = 60 \text{ л/ч}$	0,273	4,03±0,26	4,08
$G_{\text{H}_2} = 100 \text{ л/ч}$		5,13±0,35	5,01
$G_{\text{H}_2} = 150 \text{ л/ч}$		6,01±0,32	5,70
$P = 0,1 \text{ МПа}, G_{\text{H}_2} = 100 \text{ л/ч}$			
$T = 333 \text{ К}$	0,273	5,13±0,35	5,01
$T = 343 \text{ К}$	0,486	6,95±0,36	6,69
$T = 353 \text{ К}$	0,995	9,32±0,38	9,47
$T = 333 \text{ К}, G_{\text{H}_2} = 100 \text{ л/ч}$			
$P = 0,1 \text{ МПа}$	0,273	5,13±0,35	5,01
$P = 0,2 \text{ МПа}$	0,120	2,38±0,36	2,36

Список литературы

1. Розенкевич М. Б., Растунова И. Л. Контактное устройство для изотопного обмена водорода или углекислого газа с водой. Пат. РФ. № 2375107, опубл. 10.12.2009. Бюлл. № 3.
2. Rozenkevich M. B., Rastunova I. L. The Ways to Increase Light Water Deuterium Efficiency by Chemical Isotope Exchange between Hydrogen and Water in Membrane Contact Devices // Fusion Science and Technology. 2011. Vol. 60. N 4. P. 1407–1410.
3. Hsu W. Y., Gierke T. D. Ion Transport and Clustering in Nafion Perfluorinated Membranes // J. Memb. Sci., 1983. N13. P. 307–326.
4. Сахаровский Ю. А., Никитин Д. М., Магомедбеков Э. П. и др. Способ приготовления платинового гидрофобного катализатора изотопного обмена водорода с водой. Пат. РФ. № 2307708. Оpubл. 10.10.2007. Бюлл. № 28.
5. Андреев Б. М., Магомедбеков Э. П., Райтман А. А., Розенкевич М. Б., Сахаровский Ю. А., Хорошилов А. В. Разделение изотопов биогенных элементов в двухфазных системах. М.: ИздАТ. 2003. 376 с.