

DOI: 10.53403/9785951505156_2022_241

Экспериментальная установка для исследования изотопного обмена водорода на гидрофобном платиновом катализаторе

**Д. А. Кузьмин, О. А. Федорченко,
А. А. Брык, И. А. Алексеев**

НИЦ «Курчатовский институт» – ПИЯФ, Гатчина

Kuzmin_da@npi.nrcki.ru

При разделении изотопов водорода методом электролиза воды и химического изотопного обмена (ХИО) водорода с жидкой водой, ключевую роль играет катализатор активации молекулярного водорода. Для оптимизации технологического процесса изучение катализатора является важным. В лаборатории разделения изотопов водорода была создана экспериментальная установка по изучению каталитической активности образцов катализатора РХТУ-ЗСМ, хорошо зарекомендовавшего себя в России, позволяющая проводить эксперименты при различных условиях реализации процесса ХИО. В статье представлено описание установки, приведены результаты экспериментов.

Введение

В НИЦ «Курчатовский институт» – ПИЯФ (г. Гатчина) осуществляется энергопуск высокопоточного исследовательского ядерного реактора ПИК. Концепция реактора ПИК основана на использовании компактной активной зоны с легководным замедлителем в сочетании с тяжеловодным отражателем большого объема, в котором расположены основные экспериментальные устройства и каналы для вывода нейтронных пучков [1].

В тяжеловодный отражатель реактора ПИК может поступать протий, а также в нем образуется значительное количество трития, поэтому его эксплуатация невозможна без высокопроизводительной установки извлечения этих изотопов из тяжелой воды. В настоящее время установка нормализации изотопного состава тяжеловодного замедлителя реактора ПИК (установка извлечения трития – УИТ) сооружается на территории реакторного комплекса [2]. В ее ос-

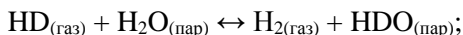
нове используется процесс ХИО, для реализации которого в системе *вода – водород* необходим катализатор активации молекулярного водорода. В России себя хорошо зарекомендовал гидрофобный катализатор марки РХТУ-ЗСМ. Развитие технологии детритизации воды также востребовано в современной атомной энергетике и в будущем при освоении термоядерной энергии.

Для улучшения параметров работы установок разделения изотопов водорода за счет вклада стадии каталитического изотопного обмена проводятся исследования гидрофобного платинового катализатора.

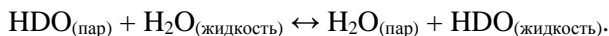
Технология изотопного обмена в системе «вода – водород»

Для извлечения трития и протия из тяжелой воды весьма эффективно показал себя метод изотопного обмена в системе *жидкая вода – водород* с использованием гидрофобного катализатора, который позволяет вести процесс при умеренных значениях температуры и давления. Процесс осуществляется в аппаратах колонного типа и протекает в две стадии:

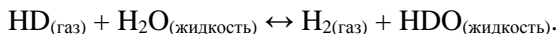
1) каталитический изотопный обмен (КИО) между водородом и водяным паром на гидрофобном катализаторе:



2) фазовый изотопный обмен (ФИО) между паром и жидкой водой:



Итоговым уравнением является



Аналогичные уравнения справедливы для систем с тритием [3].

Примечательно, что данный метод разделения изотопов водорода завоевывает все большее признание в мире и разрабатывается в исследовательских центрах ряда стран.

Процесс гетерогенного изотопного обмена между жидкой водой и водородом, протекающий в колонне на гидрофобном катализаторе, достаточно сложен. По сравнению с другими ранее хорошо изученными противоточными процессами (ректификация, абсорбция, и т. п.), обычно характеризующимися общим коэффициентом массопередачи в соответствии с двухпленочной моделью фазовых сопротивлений, процесс изотопного обмена обладает важными отличительными особенностями:

1) наличие двух стадий процесса – ФИО и КИО;

2) необходимость учета при расчете процесса помимо двух основных взаимодействующих встречных потоков (потока воды и потока водорода) третьего «внутриколонного» потока пара, играющего роль посредника, через который, собственно, и происходит обмен изотопами водорода между основными потоками;

3) КИО протекает только в присутствии катализатора, причем носитель для него должен обладать гидрофобными свойствами, иначе активная поверхность катализатора дезактивируется жидкой водой и процесс обмена прекращается.

В России наилучшие результаты были получены при использовании катализаторов типа Pt/СДВБ (сополимер стирола и дивинилбензола), а именно разработанного в РХТУ им. Д. И. Менделеева катализатора марки РХТУ-3СМ (рис. 1). Катализатор представляет собой сферические гранулы носителя СДВБ с диаметром 0,8–1 мм, на который нанесена платина [4]. Количество платины в катализаторе составляет 0,8–1,2 масс. %.

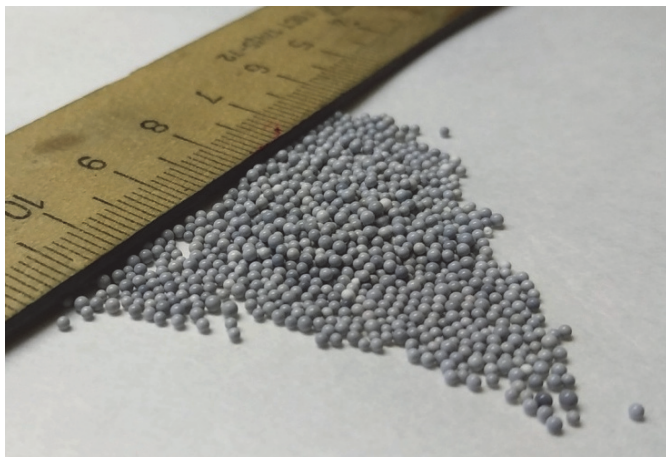


Рис. 1. Катализатор РХТУ-3СМ

Катализатор РХТУ-3СМ успешно эксплуатируется в колоннах изотопного обмена опытно-промышленной установки ЭВИО, находящейся на территории НИЦ «Курчатовский институт» – ПИЯФ, более 25 лет без перегрузки [5, 6]. Это послужило основанием для использования его последней модификации в УИТ, в которой помимо ХИО дополнительно будет использоваться метод криогенной дистилляции дейтерий-тритиевой смеси для конечного концентрирования трития. Каталитическую активность катализатора, используя колонны изотопного обмена, определить достаточно трудно из-за вклада большого количества одновременно происходящих процессов, поэтому используют небольшие лабораторные установки, в которых процесс фазового и каталитического изотопного обмена разделен [7].

Установка для исследования изотопного обмена с использованием прямоточного реактора

В лаборатории разделения изотопов водорода отдела физики и техники реакторов была создана опытная установка для исследования катализатора.

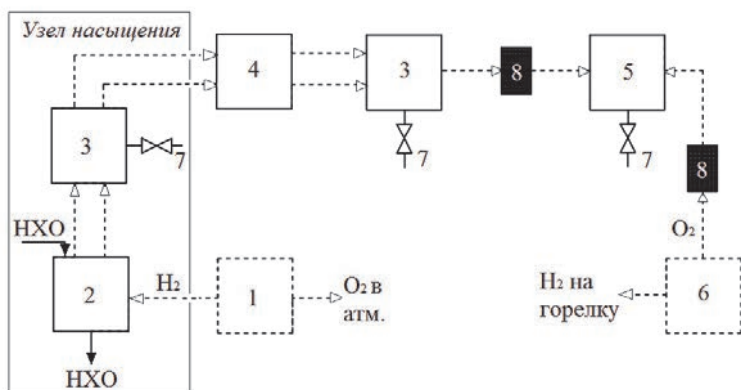


Рис. 2. Упрощенная схема экспериментальной установки по изучению гидрофобного катализатора в прямоточном реакторе: 1, 6 – электролизер с ТПЭ; 2 – насытитель; 3 – конденсатор; 4 – прямоточный реактор; 5 – аппарат сжигания; 7 – точка отбора проб; 8 – силикагелевая ловушка

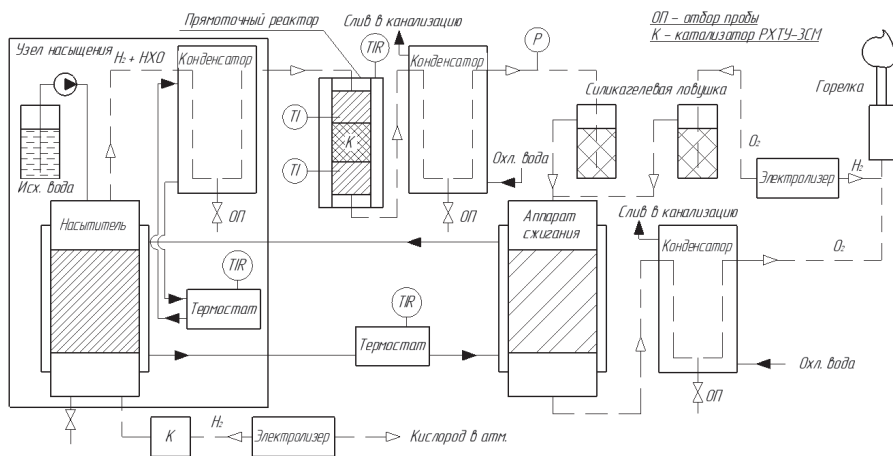


Рис. 3. Схема экспериментальной установки

Установка, схема которой приведена на рис. 2 и 3, предназначена для измерения активности катализатора при обмене водорода с парами воды. Водород природного состава из электролизера 1 поступает в узел насыщения, состоящий из насытителя, конденсатора, перистальтического насоса для подачи исходной воды и термостатов. Насытитель представляет собой стеклянную трубку, наполненную нержавеющей спирально-призматической насадкой. Трубка термостатируется до температуры 90 °С, орошается водой с известной концентрацией дейтерия и трития. Водород, насыщенный при температуре 90 °С, поступает в конденсатор 3, где температура задается другим термостатом в пределах 50–85 °С (температура выбирается при постановке цели эксперимента). Таким образом, после выхода водорода из узла насыщения он пре-

дельно насыщен парами воды при заданной температуре. Для предотвращения конденсации путь до реактора подогревается.

Далее водород с парами воды поступает в прямоточный реактор 4, обогреваемый до выбранной температуры в пределах 50–100 °С электрическим нагревателем, где происходит каталитический изотопный обмен между водородом и парами воды на слое катализатора. Перед слоем и после слоя катализатора в потоке газа установлены две термопары для более точного определения температуры, в расчете каталитической активности используется среднее арифметическое значение их показаний.

Выходящая из реактора пароводородная смесь поступает в конденсатор, охлаждаемый водопроводной водой. Остаточные пары улавливаются силикагелевой ловушкой 8, а сухой газ поступает в аппарат сжигания 5, где окисляется в избытке кислорода до воды в присутствии катализатора Pd на окиси алюминия.

В установке предусмотрены три пробоотборника 7: конденсатор узла насыщения, конденсатор после прямоточного реактора и аппарат сжигания. Анализ проб дейтерия производится на ИК-спектрофотометре Nicolet iS50R FT-IR, а трития – на приборе Hidex 300 SL.

Особенность установки и отличия от аналогов:

1) насыщение газа происходит на слое спирально-призматической насадки, которая находится в термостатируемой стеклянной трубке, а не с помощью барботера;

2) независимая регулировка температуры узла насыщения и прямоточного реактора в диапазонах реализации процесса ХИО в промышленных установках разделения позволяет проводить процесс в условиях, которые трудно организовать в колоннах изотопного обмена (например, изучить работу катализатора при разной относительной влажности);

3) имеется возможность варьировать расход водорода путем регулировки силы тока, подаваемого на электролизер.

Основные задачи заключаются в уточнении зависимостей выбранных нами величин от таких параметров, как отношения потоков водорода и паров воды, линейная скорость парогазовой смеси, относительная влажность газа, концентрация изотопа в газе и жидкости (как дейтерия, так и трития), температура и т. д.

Производитель катализатора РХТУ-3СМ [8] основной величиной, показывающей эффективность работы катализатора, считает экспериментальную константу скорости реакции изотопного обмена k [с⁻¹]:

$$k = -\frac{\ln(1-F)}{\tau},$$

где $F = \frac{y_{\tau}}{y_{\infty}}$, y_{τ} – концентрация тяжелого изотопа, покидающего реактор в водороде; y_{∞} – равновесная концентрация в паре к выходящей воде известной концентрации; τ – время контакта парогазовой смеси с катализатором,

$\tau = V_{\text{КАТ}}/G_{\text{ПГ}}$ ($V_{\text{КАТ}}$ – объем катализатора в реакторе, $G_{\text{ПГ}}$ – поток парогазовой смеси через него).

Экспериментальные результаты и их обсуждение

На лабораторной установке, описанной выше, проведена большая серия экспериментов. Во всех использовался водород, полученный разложением в электролизере дистиллированной воды, и объем слоя катализатора в реакторе $V_{\text{кат}} = 0,41$ мл, а поток воды в узле насыщения варьировался в широком диапазоне концентраций по дейтерию (10–80 ат. %). В ходе эксперимента изотопная концентрация потока орошения в носителе оставалась постоянной. В конденсаторе узла насыщения концентрация в парах воды незначительно изменялась при изменении его температуры. Перед первым отбором проб при запуске или смене режима работы установки ожидали не менее 90 минут для нормализации проходящего процесса и «отмывки» пробоотборников. На рис. 4 показана динамика изменения каталитической активности образца катализатора при неизменных во времени условиях работы установки: поток водорода $G_{\text{H}_2} = 0,597$ моль/ч; температура конденсатора узла насыщения $t_{\text{нас}} = 70$ °С; концентрация дейтерия в потоке орошения 31,81 ат. %, трития – $5,12 \cdot 10^{-6}$ Ки/л; температура на слое катализатора в реакторе $t_p = 82,2$ °С; относительная влажность $\phi \approx 62$ %. Как видно из рис. 4, активность образца по дейтерию и тритию во времени непрерывно снижалась. Данное наблюдение описывалось и в других литературных источниках [9]. Стоит также отметить, что после приблизительно 360 минут от начала поддержания стационарного режима скорость падения активности становится менее заметной и не превышает неопределенности ее измерения (для дейтерия 8 %, для трития 11 % при $p = 0,95$).

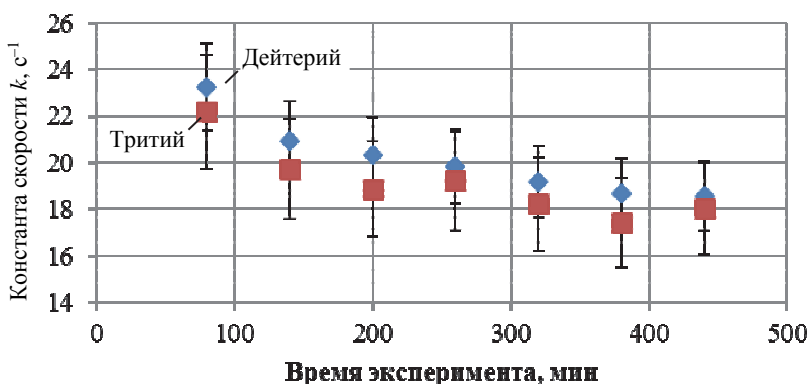


Рис. 4. Изменение каталитической активности катализатора во времени при стационарных условиях

Изучалось влияние на каталитическую активность мольного отношения потоков ($\lambda = G_{\text{H}_2} / G_{\text{H}_2\text{O}}$). Условия эксперимента были следующие: поток водорода $G_{\text{H}_2} = 0,56$ моль/ч; температура на слое катализатора в реакторе $t_p = 89,1$ °C; концентрация дейтерия в потоке орошения 80,22 ат. %, трития – $2,45 \cdot 10^{-6}$ Ки/л. После отбора трех проб с интервалом 30 минут режим работы изменялся: температура в конденсаторе узла насыщения $t_{\text{нас}} = 70$ °C \rightarrow 80 °C \rightarrow 85 °C; относительная влажность $\varphi = 50$ % \rightarrow 72 % \rightarrow 79 % соответственно, температура на слое катализатора при этом оставалась постоянной. Как видно из рис. 5, при уменьшении λ (что означает повышение парциального давления паров воды в парогазовой смеси) активность катализатора уменьшается при неизменной температуре на слое катализатора. Данное явление хорошо отражено в работе [10]. Вдобавок наблюдаем похожий тренд на снижение k еще и во времени, когда условия эксперимента остаются постоянными.

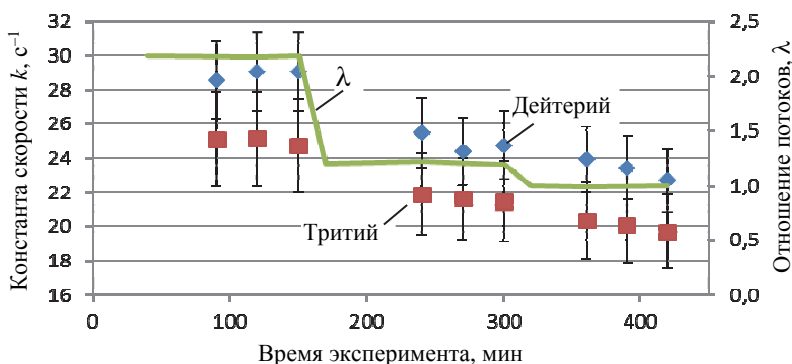


Рис. 5. Изменение активности катализатора во времени при уменьшении мольного соотношения потоков

При проведении экспериментов, моделирующих рабочий процесс в колоннах изотопного обмена, т. е. когда относительная влажность φ близка к 100 %, выявлено, что при приближении к полному насыщению паровой фазы активность катализатора резко падает, причем порой более чем в 2 раза. Чтобы увидеть эффект влияния относительной влажности на активность катализатора, была проведена серия экспериментов при трех разных температурах насыщения: 60, 65 и 70 °C (рис. 6). Температура в реакторе при этом устанавливалась в диапазоне от 60 до 90 °C (рис. 7), а концентрация дейтерия в потоке орошения ≈ 47 ат. %. Относительная влажность при неизменной температуре насыщения варьировалась за счет изменения температуры реактора. Из графиков видно, что экспериментальная константа скорости уменьшается при возрастании относительной влажности вне зависимости от отношения потоков пара и газа, причем при значениях $\varphi > 95$ % эта зависимость приобретает резкий характер.

Видно, что точки на графике рис. 6. ложатся на прямую, в отличие от точек на рис. 7. Это свидетельствует о том, что помимо температуры на ката-

литическую активность влияет относительная влажность парогазовой смеси. Видимо, увеличение концентрации водяного пара в парогазовой смеси замедляет процесс взаимной диффузии реагентов в порах катализатора, что в целом негативно сказывается на значении k .

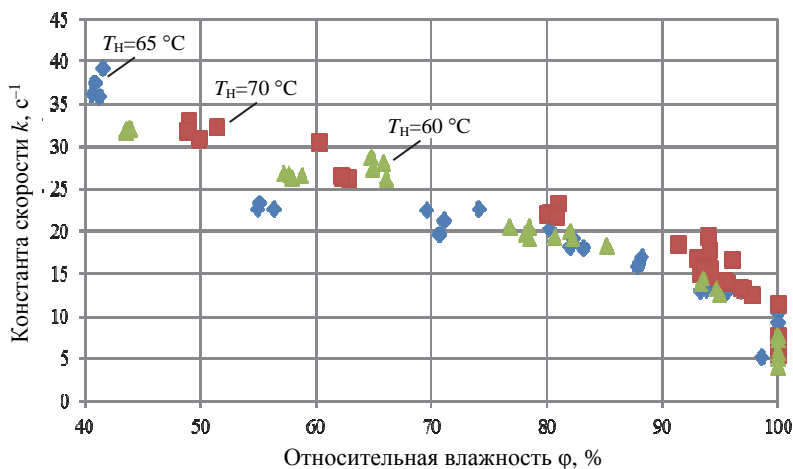


Рис. 6. Изменение каталитической активности катализатора по дейтерию от относительной влажности при трех температурах насыщения

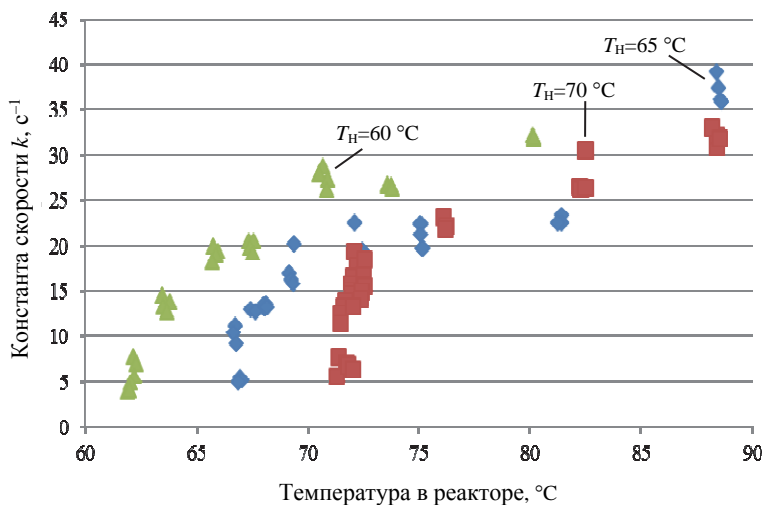


Рис. 7. Изменение каталитической активности катализатора по дейтерию от температуры реактора при разных температурах насыщения

Экспериментальную константу скорости изотопного обмена k удобно использовать для оценки активности партий катализатора в фиксированных условиях. Однако она зависит не только от температуры и состава изотопной

смеси, но и от количества паров воды и нагрузки по водороду в эксперименте. Поэтому она не годится для сравнения разных катализаторов, засыпанных в колонны изотопного обмена, где концентрация изотопов меняется в широких пределах по высоте колонн. К тому же константа k отличается для дейтерия и трития, т. е. зависит от вида изотопа. Вдобавок замечен еще и очевидный вклад значения относительной влажности в работу слоя.

На данный момент проводятся работы по получению достоверных зависимостей влияния каждого отдельного параметра на эффективность работы катализатора. Сложность заключается в том, что они очень тесно связаны между собой: изменение одного параметра влечет изменение нескольких других одновременно.

Еще одной проблемой является определение точной температуры в конденсаторе узла насыщения, поддерживаемой термостатом, так как именно она и определяет один из ключевых параметров эксперимента – отношение потоков λ . Это связано с тем, что в действительности температура парогазовой смеси не равна температуре в обогревающей рубашке. При расчете мольного отношения потоков по концентрациям и давлению насыщенных паров видно расхождение величины λ , что в свою очередь увеличивает неопределенность в определении константы скорости. По нашему мнению, λ следует определять через материальный баланс (по концентрациям), а не по давлению насыщенных паров установленной температуры насыщения.

Такие улучшения установки, как подогреваемая линия до реактора и наличие двух термопар над и под слоем засыпки катализатора в потоке парогазовой смеси, помогли заметно уменьшить вклад данных проблем, а также позволяют прогнозировать эксперименты и повторять их в реальности с большей сходимостью.

Заключение

В настоящее время установка оптимизируется и совершенствуется, в узлы вносятся доработки. Ведется работа по математическому моделированию процесса изотопного обмена, происходящего в прямоточном реакторе, наработка данных экспериментов и статистики. Продолжается изучение параметров, влияющих на работу катализатора. Благодаря независимой регулировке температуры узла насыщения и прямоточного реактора в диапазонах реализации процесса ХИО замечено влияние относительной влажности на активность гидрофобного платинового катализатора.

Список литературы

1. Ерыкалов А. Н., Захаров А. С., Коноплев К. А., Петров Ю. В., Смольский С. Л. Конструкция активной зоны и отражателя реактора ПИК : препринт ПИЯФ. – Гатчина, 2002.
2. 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 Sci. and Technology*. 2020. Vol. 76, N 5. P. 690–695.
3. 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.
4. Пат. № 2307708 RU. Способ приготовления платинового гидрофобного катализатора изотопного обмена водорода с водой / Ю. А. Сахаровский, Д. М. Никитин, Э. П. Магомедбеков, В. Н. Асновский, С. В. Баранов, С. П. Глазков, Ю. С. Пак, А. П. Суслов [Электронный ресурс]. – [http:// patentdb.ru/patent2307708.2006](http://patentdb.ru/patent2307708.2006).
5. Алексеев И. А., Архипов Е. А., Бондаренко С. Д. и др. Получение тяжелой воды и дейтерия методом изотопного обмена вода-водород в ПИЯФ РАН // *Перспективные материалы*. – М., 2010. С. 203–210.
6. Алексеев И. А., Розенкевич М. Б., Уборский В. В. 25 лет получения тяжелой воды в России на опытной установке ЭВИО в ПИЯФ им. Б. П. Константинова // *Хим. промышленность сегодня*. 2021. № 2. С. 24–27.
7. Ткаченко В. А., Овчаров А. В., Розенкевич М. Б. Концентрационная зависимость скорости каталитического изотопного обмена водорода с парами воды на катализаторе РХТУ-ЗСМ // *Атомная энергия*. 2016. Т. 121. Вып. 6. С. 340–346.
8. Свидетельство № 12-09 об аттестации МВИ, 14.04.2009 ФР.1.31.2009.06030. Методика выполнения измерений каталитической активности катализатора изотопного обмена в системе вода – водород // ФГУП ВНИИ метрологической службы.
9. Sohn S.H., Lee K. J. Deactivation of hydrophobic Pt/SDBC catalyst in the WTRF LPCE column for tritium separation // *J. of Nuclear Sci. and Techn.* 2006. Vol. 43, N 8. P. 874–883.
10. Bukin A. N., Moseeva V. S., Marunich S. A. et al. Comparison of properties of the hydrophobic catalyst RCTU-3SM in reactions of isotope exchange between hydrogen and water vapors and oxidation of trace hydrogen in gas flows // *Fusion Sci. and Technology*. 2021. Vol. 77, N 5. P. 373–381.