

АНАЛИЗ РЕЖИМОВ РАБОТЫ ПРОТИВОТОЧНОЙ КОЛОННЫ ХИМИЧЕСКОГО ИЗОТОПНОГО ОБМЕНА ВОДОРОДА С ВОДОЙ С НЕЗАВИСИМЫМИ ПОТОКАМИ ВОДЫ И ВОДОРОДА

© 2023 г. М. Б. Розенкевич

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,
125047, Москва, Миусская пл., д. 9
e-mail: rozenkevich.m.b@muctr.ru

Поступила в редакцию 02.05.2023, после доработки 20.07.2023, принята к публикации 27.07.2023

В результате теоретического анализа работы противоточной колонны химического изотопного обмена (ХИО) водорода с водой в режиме с независимыми потоками водорода и воды показано, что существуют зависящие от температуры максимальные значения мольного отношения потоков водорода и воды, при которых значительно уменьшается разделительная способность колонны по отношению к изотопным смесям протий–третий и протий–дейтерий. Экспериментально исследованы варианты работы колонны ХИО при условии возврата в колонну конденсата паров воды из выходящего парогазового потока или без него. Результаты экспериментов согласуются с проведенным теоретическим анализом.

Ключевые слова: химический изотопный обмен, вода, водород, многоступенчатая колонна, режимы работы, анализ.

DOI: 10.31857/S0033831123050064, **EDN:** ХТНСПВ

ВВЕДЕНИЕ

Химический изотопный обмен (ХИО) водорода с водой начиная с конца 1970-х гг. стал все более широко применяться для разделения различных изотопных смесей водорода в связи с появлением катализаторов активации молекулярного водорода, обладающих свойством гидрофобности поверхности. Впервые такой катализатор был создан в Канаде [1], а затем в еще в целом ряде стран (Бельгии, Румынии, Южной Корее, Японии, России; с обзором типов и свойств этих катализаторов можно познакомиться в монографии [2]). Гидрофобные свойства таких катализаторов позволили осуществлять процесс ХИО в многоступенчатых колоннах с противоточным движением жидкой воды и водорода. В англоязычной литературе такой процесс сокращенно обозначают как LPCE (Liquid Phase Chemical Exchange). Схематично процесс LPCE представлен на рис. 1.

Использованные на рисунке обозначения: L, G, Z – потоки жидкой воды, водорода и паров воды,

насыщающих водород; x_i , y_i , z_i – концентрация целевого изотопа в соответствующих потоках; α – коэффициент разделения (запись в варианте малой концентрации тяжелого изотопа).

Следует отметить, что при работе колонны в изотермическом режиме (при $T = \text{const}$) и 100%-ном насыщении водорода парами воды величина потока Z_T (моль/ч) связана с потоком водорода (моль/ч) следующим уравнением:

$$Z_T = G \cdot \frac{P_{\text{H}_2\text{O},T}^*}{P_\Sigma - P_{\text{H}_2\text{O},T}^*}, \quad (1)$$

в котором P_Σ и $P_{\text{H}_2\text{O},T}^*$ – давление в колонне изотопного обмена и парциальное давление паров воды при температуре T соответственно. На рисунке дано также обозначение высоты теоретической ступени разделения (ВЭТС, h_s) как элемента высоты колонны, на котором устанавливается изотопное равновесие между концентрациями целевого изотопа в покидающих его потоках воды L и водорода G.

Таким образом, в колонне в противоточном режиме контактируют три потока: жидкая вода и на-

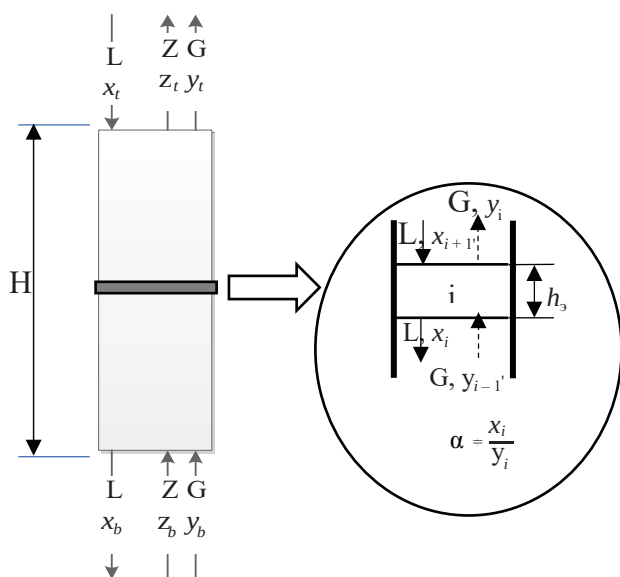
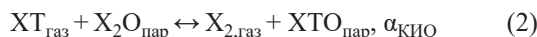


Рис. 1. Схема LPCE колонны с независимыми потоками и иллюстрация понятия высоты, эквивалентной теоретической ступени разделения процесса ХИО (ВЭТС, h_3).

встречу ей потоки водорода и паров воды в нем. Изотопный обмен водорода применительно к разделению тритийсодержащих изотопных смесей (содержание трития на уровне микроконцентраций) проходит в две стадии:



в которых X – атомы протия или дейтерия, $\alpha_{\text{КИО}}$, $\alpha_{\text{ФИО}}$ – коэффициенты разделения в реакции каталитического изотопного обмена (2) (КИО) и фазового изотопного обмена (3) (ФИО). Величины этих коэффициентов разделения известны и могут быть определены с использованием работ [3] (КИО) и [4] (ФИО). Учитывая, однако, что конечным результатом процессов обмена в колонне является распределение изотопов водорода между жидкой водой и газообразным водородом, то величина коэффициента разделения в реакции



равна

$$\alpha_{\text{ХИО}} = \alpha_{\text{КИО}} \alpha_{\text{ФИО}}. \quad (5)$$

Температурная зависимость коэффициентов разделения $\alpha_{\text{ХИО}}$ может быть рассчитана по эмпирическим уравнениям: для изотопной смеси протий–третий [5]

$$\alpha_{\text{ХИО,HT}} = -2.426 + \frac{718.2}{T} + \frac{24989}{T^2} + 0.292 \cdot \ln T, \quad (6)$$

а для изотопной смеси дейтерий–третий – с использованием данных в работах [6, 7]) ([1], с. 61)

$$\alpha_{\text{ХИО,DT}} = -0.1974 + \frac{211.1}{T}. \quad (7)$$

В противоточной колонне однократный эффект разделения, характеризуемый величиной α_i , повторяется многократно в соответствии с числом теоретических ступеней разделения в колонне (ЧТСР = H/h_3). Разница в концентрации трития в потоках на входе и выходе колонны при этом зависит от многих факторов, в том числе и отношения потоков воды, водорода и паров воды в нем. Целью настоящей работы является анализ влияния этих величин на эффективность очистки от трития поступающего в колонну газового потока.

Теоретический анализ влияния отношения потоков на эффективность разделительного процесса в колонне с независимыми потоками

Примем, что в колонне с независимыми потоками проходит процесс удаления трития из поступающего в колонну потока водорода с природной концентрацией дейтерия. При этом поток водорода насыщен парами воды до равновесного давления, а концентрации трития в парах воды z_b и водороде y_b находятся в равновесии, т.е. $z_b = \alpha_{\text{КИО}} y_b$. Колонна орошается водой природного изотопного состава ($x_t = 0$), и ее высота позволяет считать, что значения y_t и z_t близки к 0.

Введем для отношения потоков L, G и Z следующие обозначения:

$$\lambda_G = \frac{G}{L}; \quad \lambda_z = \frac{Z}{L}; \quad \lambda' = \frac{\lambda_z}{\lambda_G} = \frac{Z}{G}. \quad (8)$$

Из материального баланса колонны при условии, что y_t и z_t равны 0, следует

$$x_b = \frac{z_b Z + y_b G}{L} = z_b \lambda_z + \frac{z_b}{\alpha_{\text{cat}}} \lambda_G = z_b \left(\lambda_z + \frac{\lambda_G}{\alpha} \right). \quad (9)$$

Умножив и разделив правую часть уравнения на величину λ_G , после простых преобразований с учетом соотношений (8) получим следующее уравнение:

$$\frac{x_b}{z_b} = \lambda_G \left(\lambda' + \frac{1}{\alpha_{\text{КИО}}} \right). \quad (10)$$

На рис. 2 представлена диаграмма Мак Кабе–Тиле для описания равновесного процесса фазового изотопного обмена воды, которая иллюстрирует различное расположение точек с координатами x_b и z_b , соответствующих концентрациям в потоках воды и пара в нижнем сечении колонны.

На рисунке представлены три линии: равновесная $x = \alpha_{\text{ФИО}} z$ и две рабочие 1 и 2, отличающиеся при постоянном значении x_b положением точки с координатой z_b . При заданной концентрации трития в потоке паров воды на выходе колонны z_t и, следовательно, связанной с ней концентрацией y_t (уравнение (2)) угол наклона рабочих линий определяется величиной λ_z . Как видно из рисунка, при положении точки с координатами x_b, z_b слева от равновесной линии для достижения точки с координатами $(x_t = 0, z_t)$ рабочая линия 2 должна пересечь равновесную, что невозможно. При этом гипотетически (при бесконечно большой высоте колонны) минимальная концентрация трития, которая может быть достигнута в паре воды, равна $z_{t, \min}$. Таким образом, при таком положении рабочей линии колонна изотопного обмена не может достигнуть любой заданной степени детритизации (СД) газового потока. Отсюда следует, что величина отношения x_b/z_b должна быть меньше $\alpha_{\text{ФИО}}$, т.е.:

$$\frac{x_b}{z_b} = \lambda_G \left(\lambda' + \frac{1}{\alpha_{\text{КИО}}} \right) < \alpha_{\text{ФИО}}. \quad (11)$$

В табл. 1 приведены значения максимально допустимых отношений мольных потоков водорода и питающей воды в LPCE колонне, работающей в режиме независимых потоков, а на рис. 3 приведены расчетные данные по изменению концентрации

Таблица 1. Максимальные значения λ_G в колонне детритизации водорода по технологии LPCE в система вода–водород. $P_{\Sigma} = 100$ кПа, $[D] = 0$

Температура, К	323	333	343	353
$P_{\text{H}_2\text{O}}^T$, кПа	12.3	19.9	31.2	47.4
λ'	0.138	0.244	0.440	0.860
$\alpha_{\text{КИО}}$	5.23	4.91	4.62	4.37
$\alpha_{\text{ФИО}}$	1.065	1.056	1.048	1.041
$\lambda_{G, \max}$	3.23	2.36	1.60	0.96

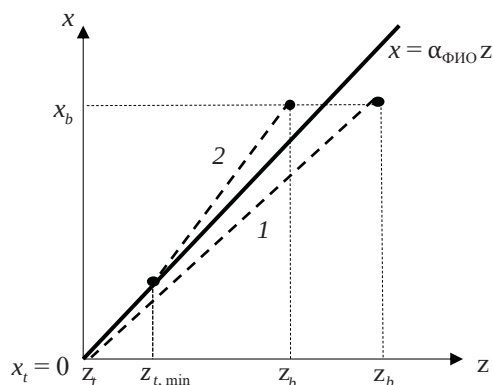


Рис. 2. Диаграмма Мак Кабе–Тиле для описания процесса фазового изотопного обмена воды (пояснения в тексте).

третия в водороде, воде и паре в колонне LPCE, работающей по схеме с независимыми потоками, при разных величинах λ_G .

Расчет проведен для колонны высотой 14 м, работающей при температуре 343 К при отношении потоков водорода и воды, равном 2.0 и 1.5. Для проведения расчета использовали программу IsExDOI, разработанную А.В. Овчаровым [8]. Из рис. 3, а видно, что при значении λ_G больше предельной величины для этой температуры ($\lambda_{G, \max} = 1.6$, табл. 1) большая часть высоты колонны изотопного обмена не работает: потоки воды, пара и водорода находятся в равновесии и переноса изотопа из парогазовой фазы в жидкую не происходит. Только на небольшой высоте верхней части колонны при контакте с природной водой происходит уменьшение концентрации трития в водороде, и степень его детритизации ($\text{СД} = y_b/y_t$) составляет всего лишь 2.5. Напротив, при значении $\lambda_G = 1.5$ по всей высоте колонны происходит изменение концентрации трития в контактирующих фазах, а степень детритизации водорода составляет 2.6×10^{-6} .

Проведенный анализ в равной степени относится и к разделению изотопной смеси протий–дейтерий с использованием такого же режима работы колонны. Предельные значения λ_G для этой изотопной смеси приведены в табл. 2.

Приведенные в таблице величины $\lambda_{G, \max}$ относятся к удалению дейтерия из потока водорода при его начальной концентрации, не превышающей 10 ат%, при которой можно в пределах погрешности не более 3–5 отн% пренебречь зависимостью

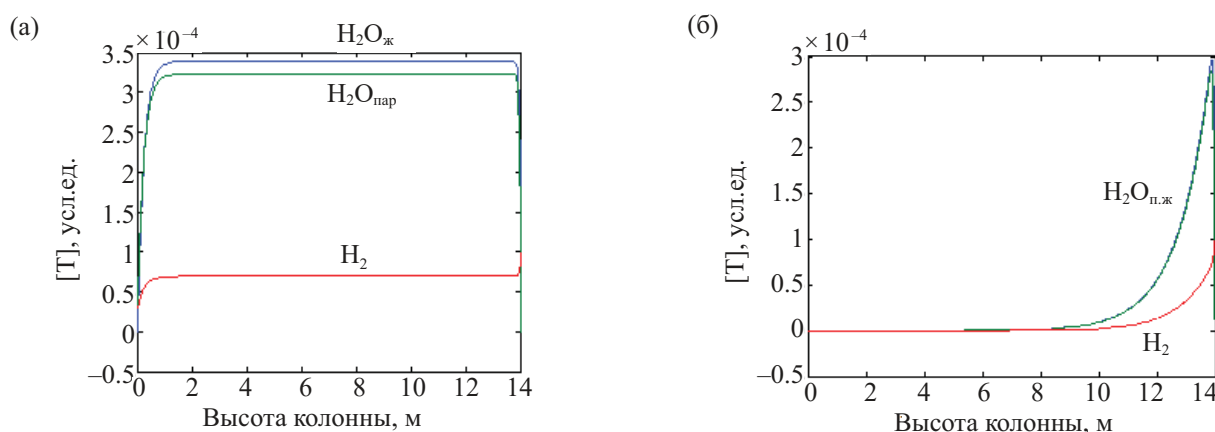


Рис. 3. Расчетное изменение концентрации трития в водороде, воде и паре в колонне с независимыми потоками при разных отношениях потоков водорода и орошающей колонну воды (а – $\lambda_G = 2$, б – $\lambda_G = 1.5$) и температуре 343 К.

коэффициента разделения в этой системе от концентрации дейтерия.

Представляет интерес рассмотреть еще один режим работы колонны LPCE с независимыми потоками, в котором паро-водородный поток на выходе колонны направляется в конденсатор, и образовавшийся поток конденсата воды объединяется с потоком питающей воды и направляется на орошение колонны.

Экспериментальные результаты исследования режимов работы колонны без возврата и с возвратом конденсата в колонну

Описание экспериментальной установки и методики эксперимента

Основными элементами установки являются две колонны LPCE и электролизер для получения потока водорода при разложении воды природного изото-

пного состава. Разделительные слои в колоннах изотопного обмена послойно заполнены катализатором РХТУ-СМ, представляющего собой платину, нанесенную на сополимер стирола с дивинилбензолом [9], и стальной спирально-призматической насадкой (СПН) с размером элемента $2 \times 2 \times 0.2$ мм в объемном отношении 1 : 4. Вся установка снабжена необходимыми контрольно-измерительными и регулировочными устройствами.

Водород из электролизера поступает в первую колонну, предназначенную для получения водорода с известной концентрацией трития. Для этого колонна орошается водой с известной концентрацией трития. Выходящий из колонны тритированный водород, насыщенный парами воды, осушается в силикагелевой ловушке, после чего основная его часть подается во вторую колонну изотопного обмена, а небольшая часть сжигается в пламенной горелке с использованием сухого кислорода. Образовавшаяся при этом вода используется для определения концентрации трития в водороде.

Вторая колонна имеет диаметр 2.1 см и высоту 100 см. Нижний слой на высоту 30 см заполнен СПН и служит для насыщения входящего в колонну сухого водорода парами воды при контакте со стекающей по колонне жидкой водой. Следующий слой высотой 65 см является разделительным и заполнен слоями насадки и катализатора. Наконец, верхний слой высотой 2 см предназначен для предотвращения брызгоуноса из колонны. Орошается колонна водой природного изотопного состава (L_{H_2O}). Выходящая из нее парогазовая смесь поступает в хо-

Таблица 2. Максимальные значения λ_G в колонне удаления дейтерия из водорода по технологии LPCE в система вода–водород. $P_{\Sigma} = 100$ кПа, $[D]_0 < 10$ ат%

Температура, К	323	333	343	353
$P_{H_2O}^T$, кПа	12.3	19.9	31.2	47.4
λ'	0.138	0.244	0.440	0.860
$\alpha_{КИО}$	3.14	3.01	2.89	2.78
$\alpha_{ФИО}$	1.053	1.046	1.040	1.034
$\lambda_{G,max}$	2.31	1.83	1.33	0.85

Таблица 3. Результаты массообменных экспериментов в колонне ХИО водорода с водой с независимыми потоками. $T_{\text{кол}} = 343 \text{ К}$, $\alpha_{\text{ХИО}} = 4.84$, $G_{\text{H}_2} = 150 \text{ нл/ч}$, $y_0 = 1.23 \text{ мКи/кг}$, $x_0 = 0$

Номер опыта	$L_{\text{H}_2\text{O}}$, г/ч	$Z_{\text{конд}}$, г/ч	$\lambda_{\text{G, пот}}$	$\lambda_{\text{G, конц}}$	$x_{\text{к}}$, мКи/кг	$y_{\text{к}}$, мКи/кг	$z_{\text{к}}$, мКи/кг	ВЭТС, см	ВЕР, см	СД
Эксперименты с возвратом конденсата в колонну										
1	80	50	1.5	1.5	1.68	0.126	0.127	38	23	9.8
2	31	49	3.9	3.3	3.00	0.320	0.860	38	32	3.8
Эксперимент без возврата конденсата в колонну										
3	80	51	1.5	3.4	3.38	0.237	0.677	28	24	5.2
3'			1.5					140	200	

лодильник, где при температуре на уровне от -3 до -7°C происходит конденсация паров воды ($Z_{\text{конд}}$). В зависимости от целей эксперимента конденсат либо собирается в емкости, либо возвращается на орошение колонны. Поток водорода из колонны после дополнительной осушки направляется в пламенную горелку.

Анализ проб воды на содержание трития проводили методом жидкостной сцинтилляции на приборе TriCarb 2810 TR. В результате анализа получали концентрацию трития (Ки/кг) в следующих пробах воды, отбираемых в разных точках второй колонны: x_0 , $x_{\text{к}}$ – концентрация трития в воде, подающейся на орошение колонны и выходящей из нее соответственно; x_0^* – концентрация трития в воде на входе в колонну при осуществлении возврата конденсата; y_0 , $y_{\text{к}}$ – концентрация трития в водороде на входе в колонну и выходе из нее, приведенные в расчете на концентрацию трития в окисленном до воды водороде, соответственно; z_0 , $z_{\text{к}}$ – концентрация трития в парах воды на входе в колонну и выходе из нее, соответственно.

По результатам анализа рассчитывали ЧТСР, ВЭТС, число единиц переноса (ЧЕР) и высоту единицы переноса (ВЕР) в колонне по следующим уравнениям:

$$\text{ЧТСР} = \frac{\ln \left(\frac{y_0 - \frac{x_{\text{к}}}{\alpha_{\text{ХИО}}}}{y_{\text{к}} - \frac{x_0}{\alpha_{\text{ХИО}}}} \right)}{\ln \frac{\alpha_{\text{ХИО}}}{\lambda_{\text{G, конц}}}} \text{ и } \text{ВЭТС} = \frac{H_{\text{кол}}}{\text{ЧТСР}}, \quad (12)$$

$$\text{ВЕР} = \text{ВЭТС} \cdot \frac{\alpha_{\text{ХИО}} - \lambda_{\text{G, конц}}}{\alpha_{\text{ХИО}} \cdot \ln \frac{\alpha_{\text{ХИО}}}{\lambda_{\text{G, конц}}}} \text{ и } \text{ЧЕР} = \frac{H_{\text{кол}}}{\text{ВЕР}}. \quad (13)$$

В этих уравнениях отношение потоков водорода и жидкой воды λ_{G} рассчитывали по изменению концентрации трития в них:

– в экспериментах без возврата конденсата в воды в колонну

$$\lambda_{\text{G, конц}} = (x_{\text{к}} - x_0) / (y_0 - y_{\text{к}}) \quad (14)$$

– в экспериментах с возвратом конденсата в колонну

$$\lambda_{\text{G, конц}} = (x_{\text{к}} - x_0^*) / (y_0 - y_{\text{к}}),$$

в котором

$$x_0^* = \frac{L_{\text{H}_2\text{O}} \cdot x_0 + Z_{\text{конд}} \cdot z_{\text{к}}}{L_{\text{H}_2\text{O}} + Z_{\text{конд}}}. \quad (15)$$

Результаты экспериментов

В табл. 3 приведены обобщенные результаты трех экспериментов, два из которых проведены в режиме работы колонны с возвратом конденсата воды, полученного из парогазового потока на выходе колонны, а один – без возврата конденсата.

При анализе данных, приведенных в таблице, следует прежде всего обратить внимание на разницу в величинах $\lambda_{\text{G, пот}}$ и $\lambda_{\text{G, конц}}$, рассчитанных по отношению подаваемых в колонну мольных потоков водорода и питающей воды ($\lambda_{\text{G, пот}}$) или по уравнениям (14), (15). В экспериментах с возвратом конденсата эти величины в пределах погрешности эксперимента совпадают, а при отсутствии возврата конденсата отличаются более чем в 2 раза. Это связано с тем, что в первом случае пары воды, насы-

щающие водород, представляют собой внутренний замкнутый поток: количество воды, расходуемое на насыщение поступающего в колонну сухого водорода, равно количеству конденсата, возвращаемого в колонну, и таким образом все количество трития в парах воды циркулирует в колонне. Во втором случае пары воды, покидающие колонну, выносят около четверти поступающего в нее трития. В этой связи расчет величин ВЭТС и ВЕП по уравнениям (12) и (3) при использовании $\lambda_{G, \text{пот}}$ или $\lambda_{G, \text{конц}}$ для экспериментов 1 и 2 в пределах погрешности дают одни и те же величины, а использование для расчета значения $\lambda_{G, \text{пот}}$ для режима без возврата конденсата невозможно, так как это приводит к нереально большому значению ВЭТС и ВЕП (строка 3' таблицы) из-за нарушения баланса между количествами трития, поступающего в колонну и выходящего из нее с внешними потоками водорода и воды.

Эксперимент 2 проведен в условиях, когда величина отношения потоков водорода и воды значительно превышает предельное для данной температуры значение $\lambda_{G, \text{max}}$, приведенное в табл. 1. Как следует из полученных результатов, высота единицы переноса, рассчитанная с использованием концентраций трития в водороде и воде, увеличивается до 32 см, а степень детритизации водорода уменьшается по сравнению с опытом 1 в 2.6 раза. Это означает, что только в верхнем разделительном слое колонны, в котором тритийсодержащий водород контактирует с водой природного изотопного состава, происходит перенос трития из водорода в воду, а остальная часть разделительного слоя в этих условиях, как это предсказывается теоретическим рассмотрением, в процессе переноса трития не участвует.

Проведенный анализ имеет практическое значение во всех случаях, когда предполагается использование процесса LPCE в системе вода–водород. Наиболее известным случаем является задача детритизации замедлителя тяжеловодных исследовательских или энергетических реакторов, описанная, например, в работе [10]. На финальной стадии этого процесса используется низкотемпературная ректификация водорода, позволяющая разделить изотопную смесь с получением продуктового трития и потока дейтерия. Образующийся газообразный дейтерий направляется в каскад орошаемых тяжелой водой колонн LPCE, которые предназначены

для передачи трития из воды в поток дейтерия, который затем поступает в установку ректификации. При выборе режима работы колонн LPCE изложенный выше анализ может быть полезным.

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор выражает искреннюю благодарность аспирантам и затем в течение длительного времени сотрудникам кафедры технологии изотопов и водородной энергетики РХТУ им. Д.И. Менделеева А.В. Овчарову, разработавшему расчетную программу IsExDOI, адекватно описывающую процесс химического изотопного обмена в системе вода–водород в различных вариантах его реализации, и В.А. Ткаченко, проводившему экспериментальную проверку режимов работы колонны ХИО с возвратом конденсата и без него.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена в рамках программы развития РХТУ им. Д.И. Менделеева «Приоритет-2030».

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Stevens W.H.* Canadian Patent 907292. August 15, 1972
2. *Андреев Б.М., Магомедбеков Э.П., Розенкевич М.Б., Сахаровский Ю.А.* Гетерогенные реакции изотопного обмена трития. М.: Эдиториал УРСС, 1999. 208 с.
3. *Bron J., Chen Fee Chang, Wolfsberg M.* // *Z. Naturforsch.* 1973. Vol. 28a. P. 129.
4. *Van Hook W.A.* // *J. Phys. Chem.* 1968. Vol. 72. P. 1234.
5. *Jansco G., Van Hook W.A.* // *Chem. Rev.* 1974. Vol. 74. P. 689.
6. *Андреев Б.М., Зельвенский Я.Д., Уборский В.В., Уколов А.А.* // *ЖФХ.* 1977. Т. 51. С. 1833.
7. *Зельвенский Я.Д., Коваленко А.Е., Тимашев А.П., Егурнов В.Я.* // *Атом. энергия.* 1974. Т. 36. С. 396.
8. *Ovcharov A.V., Rozenkevich M.B., Perevezentsev A.N.* // *Fusion Sci. Technol.* 2009. Vol. 56. P. 1462.

9. Балановский Н.В., Букин А.Н., Марунич С.А., Мосеева В.С., Пак Ю.С., Розенкевич М.Б. Патент RU 2767697 от 18.03.2022.
10. Zamfrache M., Bornea A., Balteanu O., Bucur C., Sofilca N., Stefanescu I. // Fusion Eng. Des. 2018. Vol. 136. P. 1038.

Analysis of Operation Modes of a Counterflow Column of Chemical Isotope Exchange of Hydrogen with Water with Independent Flows of Water and Hydrogen

M. B. Rozenkevich

*Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, 125047 Russia
e-mail: rozenkevich.m.b@muctr.ru*

Received May 2, 2023; revised July 20, 2023; accepted July 27, 2023

As a result of a theoretical analysis of the operation of a countercurrent column of chemical isotope exchange (CIE) of hydrogen with water in the mode with independent flows of hydrogen and water, it has been shown that there are temperature-dependent maximum values of the molar ratio of hydrogen and water flows at which the separating power of the column with respect to isotope mixtures protium–tritium and protium–deuterium are significantly reduced. Variants of the operation of the CIE column were experimentally studied under the condition that the condensate of water vapor is returned to the column from the outgoing steam–gas stream or without it. The results of the experiments agree with the theoretical analysis carried out.

Keywords: chemical isotope exchange, water, hydrogen, multistage column, operating modes, analysis