

На правах рукописи



Борисевич Ольга Борисовна

**Разработка процесса разделения
смесей водород – гелий в присутствии
паров воды цеолитными мембранами**

05.17.18. Мембраны и мембранная технология

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Москва –2017год

Работа выполнена в Тритиевой лаборатории Карлсруэ Института технической физики Института технологии Карлсруэ в ФГБУН Институте нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор
Тепляков Владимир Васильевич
Заведующий лабораторией № 28 ФГБУН Института нефтехимического синтеза имени А.В. Топчиева Российской академии наук

Научный консультант: **Бессерер Уве**,
PhD, Тритиевая лаборатория Карлсруэ Института технической физики Института технологии Карлсруэ

Официальные оппоненты: Доктор химических наук, старший научный сотрудник

Милютин Виталий Витальевич
заведующий лабораторией хроматографии радиоактивных элементов ФГБУН Институт физической химии и электрохимии имени А.Н.Фрумкина Российской академии наук

кандидат технических наук

Трубьянов Максим Михайлович
старший научный сотрудник кафедры нанотехнологии и биотехнологии ФГБОУ ВО "Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е.Алексеева" (НГТУ)

Ведущая организация: ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет»

Защита состоится _____ на заседании диссертационного совета Д 212.204.06. при РХТУ им. Д.И. Менделеева (125047 г. Москва, Миусская пл., д.9) в _____.

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-библиотечном центре РХТУ им. Д.И. Менделеева и на официальном сайте: diss.muctr.ru/author/207.

Автореферат диссертации разослан _____ 20 ____ г.

Ученый секретарь
диссертационного
совета



Новиков В. Т.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Рост мирового населения и индустриальное развитие вызывает увеличение потребности в энергии. В начале XXI века ископаемые виды топлива все еще составляют до 85% от общего числа энергетических источников. При этом геологи предупреждают, что вопрос нехватки их запасов станет актуальным уже в следующие десять лет. С другой стороны, экологи считают, что использование ископаемых видов топлива способствует изменению климата из-за выбросов CO₂.

Одним из возможных решений энергетической проблемы является термоядерный синтез. В термоядерной реакции легкие атомные ядра объединяются в более тяжелые, выделяя при этом несколько МэВ энергии. Термоядерные реакции дейтерия представляют особый интерес в связи с его неограниченными природными запасами. Наиболее привлекательным с точки зрения выделяемой энергии является взаимодействие между дейтерием и тритием. Несмотря на то, что тритий радиоактивен, что вызывает особые требования к безопасности, этот метод имеет ряд очевидных преимуществ, таких как отсутствие выбросов парниковых газов и вредных веществ в атмосферу, а также цепных реакций, вызывающих плавление ядра реактора.

Тритий является очень редким природным элементом. Поэтому его использование из внешнего источника представляется нецелесообразным в термоядерных реакторах. Таким образом, необходимо их самообеспечение тритием для непрерывной работы и производства энергии. Эта цель может быть достигнута путем его выработки внутри реактора в blankets из литий содержащей керамики Li₄SiO₄ или Li₂TiO₃, обогащенной ⁶Li на 30 - 60%. Следует отметить, что тритий образуется как в молекулярной форме, так и в виде паров сверхтяжелой воды вследствие реакции T с кислородом, содержащимся в керамическом материале. Из blankets выработанный тритий может быть извлечен прямой продувкой потоком гелия при 10 000 м³/ч с добавлением 0.1 % водорода, что позволяет повысить эффективность выделения трития из керамики вследствие обмена изотопов.

Для выделения трития из потока гелия, а также из молекул сверхтяжелой воды, предложена концепция, основанная на мембранном разделении, включающая извлечение целевого компонента в каталитическом мембранном реакторе ПЕРМКАТ (англ. PERMCAT – permeation + catalysis) с предварительным концентрированием с помощью цеолитных мембран. Второе предложение заключается в замене примеси водорода в потоке гелия, используемого для выделения трития из материала blankets, на такое же количество паров воды для повышения эффективности предконцентрирования. Отметим, что, поскольку ПЕРМКАТ комбинирует процесс проницаемости через Pd-Ag мембраны и обмен изотопов, но не является

целесообразным при низких концентрациях целевого компонента в высоких потоках, стадия предварительного концентрирования перед подачей в ПЕРМКАТ является необходимой и представляет особый интерес с точки зрения перспективного газоразделительного процесса. В данной работе исследованы возможности и особенности стадии предконцентрирования целевого компонента для ПЕРМКАТа на примере смеси водород/гелий в присутствии паров воды.

Цель работы. Экспериментальное определение характеристик газоразделения водород/гелий на половолоконных и трубчатых цеолитных мембранах и расчет мембранного каскада на их основе для разделения смесей водород-гелий, в том числе, в присутствии паров воды.

В ходе работы необходимо было решить следующие задачи:

1. Систематически исследовать проницаемости и селективности разделения водорода, выбранного в качестве аналога трития, и гелия, в различных цеолитных мембранах, а также влияние температуры, состава смеси и присутствия паров воды на газоразделительные характеристики мембран.
2. Произвести расчет многоступенчатой мембранной установки (мембранного каскада) на основе полученных экспериментальных данных для разделения смесей H_2/He и H_2O/He на ступени предварительного концентрирования.

Научная новизна. Впервые получены температурные зависимости проницаемости и идеальной селективности индивидуальных газов водорода и гелия в капиллярной и трубчатой цеолитных мембранах MFI, синтезированных на подложках из оксидов алюминия и титана, соответственно. Установлено, что идеальная селективность H_2/He совпадает в обеих мембранах, превышая при комнатной температуре селективность, рассчитанную по механизму диффузии Кнудсена для этой пары газов (1.4), что указывает на бездефектность (отсутствие макродефектов) селективного слоя и является одним из самых высоких значений, опубликованных в литературе.

Впервые изучено влияние состава смеси водорода с гелием в широком диапазоне концентраций при разделении в капиллярной и трубчатой MFI мембранах при комнатной температуре. Показано, что фактор разделения смеси не зависит от концентрации водорода.

Впервые получена зависимость фактора разделения H_2/He от коэффициента деления потока и установлен оптимальный режим процесса, в котором фактор разделения достигает максимального значения. Найдено, что фактор разделения ниже идеальной селективности.

Впервые изучено разделение смесей H_2O/He цеолитными трубчатыми мембранами MFI, синтезированными на подложках из оксидов алюминия и титана, и мембранами NaA в широком диапазоне температур и состава смеси. Показано, что мембрана MFI- Al_2O_3 более эффективна для выделения паров воды при низкой концентрации $\sim 0.2\%$ об. H_2O в исходной смеси, тогда как при концентрации 10% об. H_2O обе мембраны, MFI- Al_2O_3 и NaA, обладают бесконечной селективностью по парам воды.

Впервые произведен расчет мембранного каскада на основе цеолитных мембран для выделения водорода или паров воды на стадии предварительного концентрирования перед ПЕРМКАТ. На основе экспериментальных данных для смесей H_2/He и H_2O/He рассчитано необходимое количество ступеней каскада, площадь поверхности мембраны, а также потоки и концентрации компонентов на каждой ступени. Выполнена технико-экономическая оценка многоступенчатой мембранной установки. Показано, что замена водорода на пары воды в потоке гелия существенно снижает количество ступеней и площадь поверхности мембраны в каскаде, а также капитальные и эксплуатационные расходы.

Практическая значимость работы. Предложенная в работе комбинация предварительного концентрирования цеолитными мембранами с последующим полным разделением в каталитическом мембранном реакторе ПЕРМКАТ перспективна для выделения паров воды, в том числе тяжелой и сверхтяжелой, из потоков гелия.

На защиту выносятся:

1. Мембранный каскад на основе цеолитных мембран как ступень предварительного концентрирования перед подачей в каталитический мембранный реактор ПЕРМКАТ для выделения водорода и его изотопов из смесей с гелием в присутствии паров воды.
2. Результаты лабораторных исследований проницаемости цеолитных капиллярных и трубчатых мембран MFI и NaA для смесей водорода и гелия в широком диапазоне концентраций.
3. Техничко-экономические параметры разработанной системы предварительного концентрирования.

Личный вклад автора. Автор участвовал в постановке задач исследования, планировании экспериментов, подборе и анализе научной литературы по теме работы, самостоятельно проектировал экспериментальную установку и проводил эксперименты по измерению проницаемости водорода, гелия и паров воды, их обработку и интерпретацию, проводил математическое моделирование каскадной

мембранной схемы с учетом полученных результатов. Активно участвовал в обсуждении как экспериментальных, так и расчетных результатов, в написании статей и представления докладов на научных конференциях.

Апробация работы. Основные результаты работы были доложены на международной научной конференции FEZA (июль 2011, Валенсия, Испания), международной научной конференции Евромембраны – 2012 (сентябрь 2012, Лондон, Великобритания), международной научной конференции Тритий – 2013 (октябрь 2013, Ницца, Франция), международном научном симпозиуме SOFT – 2014 (сентябрь 2014, Сан-Себастьян, Испания).

Публикации. По материалам диссертации опубликованы 7 статей в рецензируемых научных журналах, входящих в Международную базу данных Scopus, 4 тезиса докладов на международных научных конференциях.

Объем и структура диссертации. Диссертация состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов, моделирования мембранного каскада, выводов, списка цитируемой литературы, списка условных обозначений и приложения. Материал диссертации изложен на 147 страницах, содержит 81 рисунок, 39 таблиц. Список цитируемой литературы содержит 135 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении дано обоснование актуальности темы, сформулированы цели и задачи теоретического и экспериментального исследования, научная новизна, практическая значимость работы, а также возможные области применения полученных результатов.

Глава 1. Обзор литературы. В первом разделе рассмотрены внутренний и внешний топливный цикл термоядерного реактора и их компоненты. Подробно описана выработка трития в бланкете, изложены основные проблемы его извлечения из керамического материала.

Во втором разделе представлены существующие концепции системы выделения трития, рассмотрены их достоинства и недостатки. Предложена альтернативная концепция, комбинирующая стадию предварительного концентрирования с использованием цеолитных мембран с каталитическим мембранным реактором ПЕРМКАТ.

В третьем разделе систематизированы данные о мембранах из различных материалов, предложенных для процессов выделения трития. Кроме того,

проанализированы данные о проницаемости водорода, гелия и паров воды в цеолитных мембранах и о возможном механизме транспорта этих газов через мембрану. Отмечен существующий разброс данных по разделительным характеристикам цеолитных мембран, которые зачастую являются противоречащими друг другу, подтверждающий необходимость проведения данного исследования.

Глава 2. Экспериментальная часть Представлены характеристики объектов исследования: газов и цеолитных мембран, использованных в работе; описано оборудование и методика проведения эксперимента. Эксперименты проведены на установке ZIMT, спроектированной в ходе данной работы. ZIMT позволяет проводить эксперименты в трех различных режимах: измерение газоразделительных характеристик чистых газов, бинарных газовых и тройных паро-газовых смесей при потоке исходной смеси до 10 л/мин, давлении до 0.4 МПа в интервале температур 20 – 400°С. Состав исходной смеси, пермеата и ретентата измеряется квадрупольным масс-спектрометром QMG 220 фирмы Pfeiffer-Vacuum.

Тесты с чистыми газами водородом и гелием проведены в тупиковом режиме; в ходе работы получены зависимости проницаемости и идеальной селективности H_2/He от температуры. Относительная погрешность измерений составляла не более 5%.

При изучении разделения бинарных смесей H_2/He в диапазоне концентраций 0.1 – 20% H_2 об. получены зависимости фактора разделения, определяемого по формуле (1), от состава исходной смеси и коэффициента деления потока (формула 2). Относительная погрешность измерения не превышала 9%.

$$\omega_{H_2/He} = \frac{y_{H_2}/y_{He}}{x_{H_2}/x_{He}} \quad (1) \quad \nu = \frac{P}{F} \quad (2)$$

Где $\omega_{H_2/He}$ – фактор разделения; y_{H_2} , y_{He} – концентрация компонентов в пермеате; x_{H_2} , x_{He} – концентрация компонентов в исходной смеси; ν – коэффициент деления потока; P – поток пермеата; F – поток исходной смеси

Для исследования влияния присутствия паров воды на разделение газовых смесей цеолитными мембранами получены зависимости проницаемости и фактора разделения парогазовой смеси H_2O/He от концентрации компонентов в диапазоне 0.2 – 10% H_2O об. при температуре 30 - 100°С. Максимальная относительная погрешность измерения составляла 20%.

Достоверность полученных результатов была обеспечена применением аттестованных измерительных приборов, апробированных методик измерений и воспроизводимостью полученных результатов. Проведены параллельные

эксперименты на двух образцах каждого типа цеолитных мембран. Разброс между образцами составил не более 10 – 12%.

Глава 3. Результаты и обсуждение

Экспериментальное изучение проницаемости чистых газов водорода и гелия в цеолитных мембранах

Из литературы известно, что наиболее перспективными для разделения газов являются цеолитные мембраны MFI (Mordenite Framework Inverted), тогда как для выделения паров воды эффективны мембраны из цеолита NaA, одного из цеолитов LTA (Linde Type A), и содалита (S-SOD). На основе анализа литературных данных были выбраны следующие объекты исследования (цеолитные мембраны, производимые в полупромышленном масштабе): капиллярная мембрана MFI на подложке из оксида алюминия; трубчатые мембраны MFI, NaA, S-SOD и микропористая углеродная мембрана на подложках из оксидов алюминия и титана.

Характеристики мембран представлены в таблице. 1.

Таблица 1. Характеристики цеолитных мембран, использованных в данной работе

Величина	Мембрана				
	MFI		NaA	S-SOD	Углеродная
	Капиллярная	Трубчатая			
Длина, мм	130	250	250	250	250
$d_{\text{внутр}}$, мм	1.6	10	10	10	10
$d_{\text{внеш}}$, мм	1.44	7	7	7	7
Подложка	Al ₂ O ₃	TiO ₂ , α -Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	TiO ₂	TiO ₂
$d_{\text{пор}}$, нм	0.51×0.56	0.51×0.56	0.41	0.25	0.3-0.45
Толщина слоя, мкм	1	30	-	2	1

Поскольку существует значительный разброс данных по проницаемости водорода в цеолитных мембранах, а информация по гелию практически отсутствует, на первой стадии определены проницаемости чистых компонентов водорода и гелия в диапазоне температур 20 - 400°C для капиллярной мембраны MFI и 20 – 130°C для трубчатых мембран. На Рисунке 1 представлено сравнение проницаемости водорода и гелия, а также идеальной селективности H₂/He в трубчатой и капиллярной мембранах MFI. Найдено, что капиллярная мембрана MFI обладает повышенной проницаемостью по сравнению с трубчатой, т.к. имеет более тонкий селективный слой. С другой стороны идеальная селективность H₂/He одинакова для обеих мембран и равна 2.2 при

комнатной температуре. Это значение превышает селективность Кнудсена, которая для этой пары газов составляет 1.4, что является показателем высокого качества селективного слоя мембраны. Более того, MFI мембраны, исследованные в данной работе, обладают одной из самых высоких селективностей по паре водород-гелий из опубликованных в литературе. Однако, при увеличении температуры идеальная селективность падает до 1.5 при 400°C.

Остальные использованные в работе цеолитные мембраны показали низкие газоразделительные характеристики. Известно, что мембрана NaA в целом мало эффективна для газоразделения из-за наличия системы нецеолитных пор в структуре, но высоко гидрофильна, поэтому она использована в дальнейшей работе для разделения паро-газовых смесей. Мембрана S-SOD при отсутствии дефектов является практически непроницаемой для газов и эффективна только для выделения паров воды из смесей, т.к. ее поры в нормальном состоянии блокированы молекулами воды. Попытки дегидратации мембраны приводят к разрушению ее структуры. В литературе опубликовано значение проницаемости водорода через бездефектную SOD мембрану $\sim 10^{-12}$ моль/м²·с. Однако, в данной работе была измерена проницаемость по водороду $\sim 10^{-6}$ моль/м²·с·Па, что указывает на ее дефектность. Проницаемость углеродной мембраны как по водороду, так и по гелию, менялась со временем. Так, в течение первых 9 дней эксперимента проницаемость водорода при 100°C возросла с 0.1 до 1.2×10^{-6} моль/м²·с·Па, а затем в течение следующих 10 дней снизилась на треть, не достигая промежуточных постоянных значений. Подобное поведение отмечено в литературе.

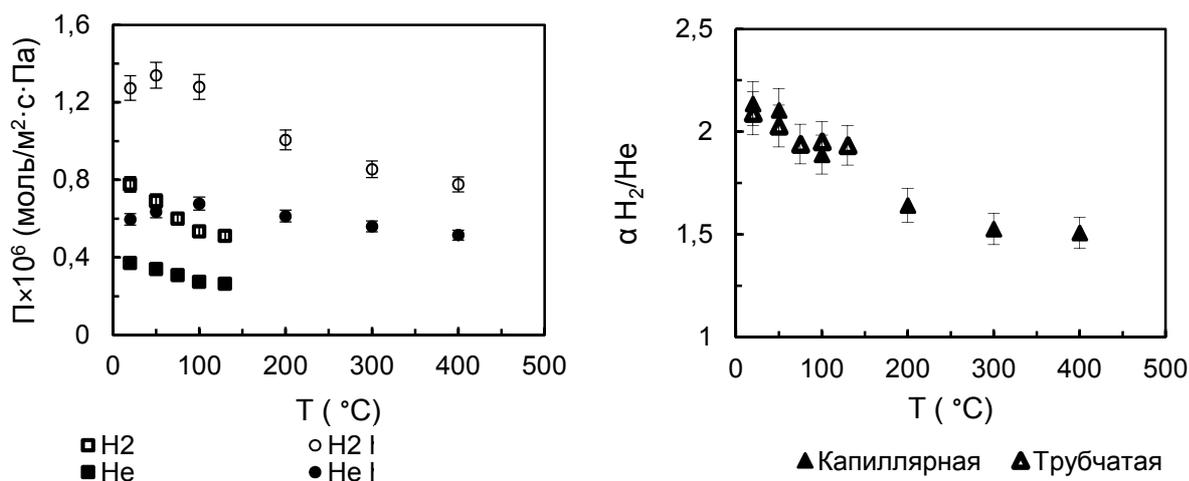


Рисунок 1. Сравнение проницаемости H₂ и He (справа; круглые символы – капиллярная мембрана, квадратные символы – трубчатая мембрана) и идеальной селективности H₂/He (слева) в капиллярной и трубчатой MFI мембранах.

Начальное возрастание проницаемости обусловлено удалением влаги воздуха и других паров, сорбированных в порах мембраны. Причинами последующего уменьшения проницаемости являются физическое старение и хемосорбция кислорода воздуха, вследствие чего мембрана теряет до 90% процентов своих свойств. Поэтому использование углеродной мембраны в дальнейшей работе признано нецелесообразным.

Экспериментальное изучение разделения бинарных смесей H_2/He цеолитными мембранами

Для экспериментов по разделению бинарных смесей H_2/He использованы капиллярная и трубчатая мембраны MFI, показавшие лучшие характеристики в тестах с чистыми газами. Изучено влияние состава смеси в диапазоне 0.1 – 20% об. H_2 для капиллярной и 0.1 – 10% об. H_2 для трубчатой MFI композиционных мембран и коэффициента деления потока в интервале 0.1 – 0.8 на их газоразделительные характеристики. Установлено, что концентрация водорода в смеси в изученном диапазоне не оказывает влияния на параметры разделения. Пример зависимости фактора разделения от коэффициента деления потока для обеих мембран при концентрации водорода в смеси 1% об. показан на рис. 2. Найдено, что оптимальный диапазон коэффициента деления потока, при котором достигается максимальный фактор разделения, составляет 0.2 – 0.4.

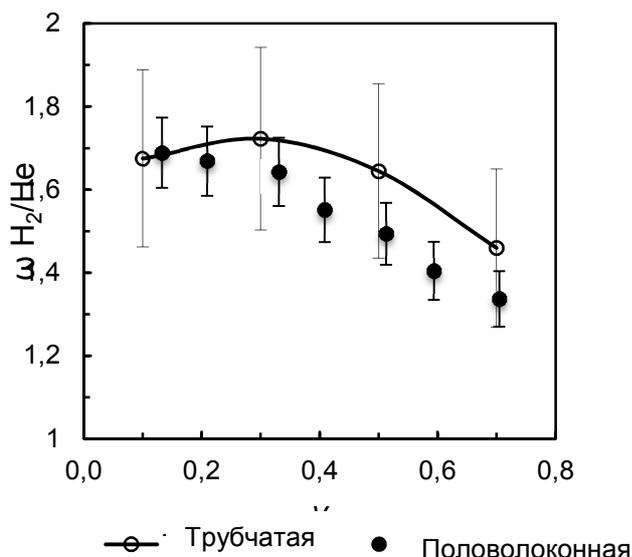


Рисунок 2. Сравнение фактора разделения как функции коэффициента деления потока для смеси с 1% об. H_2 для капиллярной и трубчатой MFI.

Максимальное значение фактора разделения H_2/He , полученного в ходе эксперимента, составляет 1.7, что ниже идеальной селективности. Подобное снижение, вероятно, происходит вследствие обеднения исходной смеси целевым компонентом, в данном случае водородом, по длине мембраны, что в свою очередь уменьшает движущую силу процесса.

Экспериментальное изучение разделения бинарных смесей H_2O/He цеолитными мембранами

Для изучения влияния присутствия паров воды на разделение газовых смесей проведены эксперименты со следующими мембранами: 1) MFI, синтезированная на подложке из оксида алюминия; 2) MFI, синтезированная на подложке из оксида титана; 3) NaA, синтезированная на подложке из оксида алюминия. Оксид алюминия является гидрофильным материалом, тогда как оксид титана гидрофобен. Было определено влияние следующих параметров: 1) состава исходной смеси в диапазоне 0.2 – 10% об. H_2O ; 2) температуры в диапазоне 30 – 100°C. Зависимость проницаемости паров воды в исследованных мембранах от состава смеси при 30 и 100°C показана на рис. 3. Установлено, что проницаемость всех трех мембран при 30°C примерно одинакова, учитывая погрешность эксперимента. При этом мембрана MFI- Al_2O_3 имеет самый высокий фактор разделения $\omega_{H_2O/He} = 10$ при 0.2% об. H_2O .

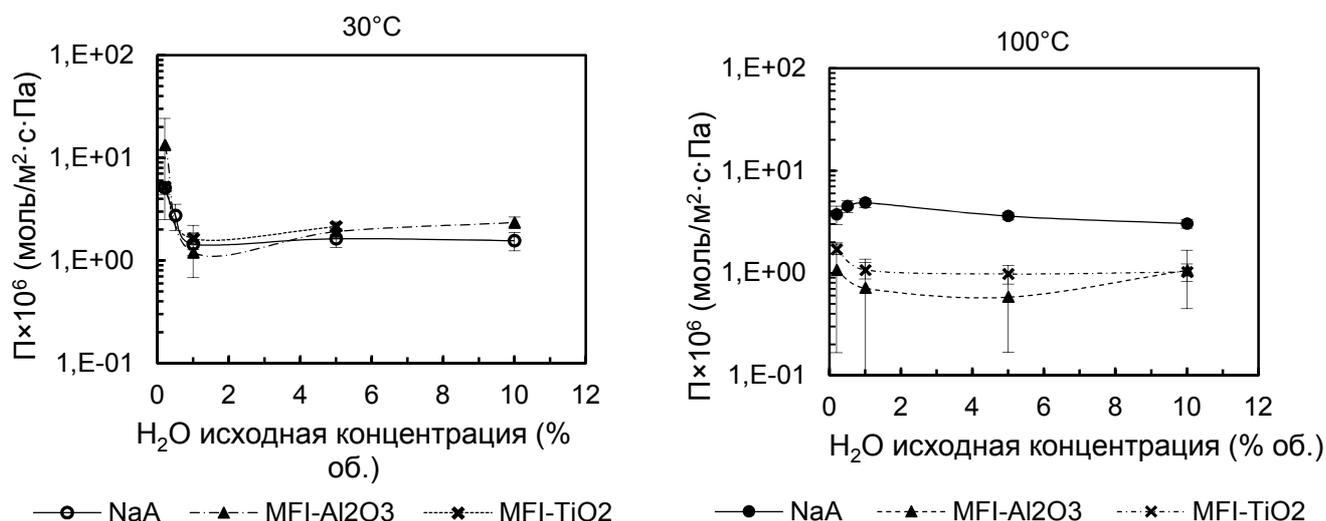


Рисунок 3. Зависимость проницаемости паров воды через цеолитные мембраны от состава смеси при 28 (слева) и 100°C (справа)

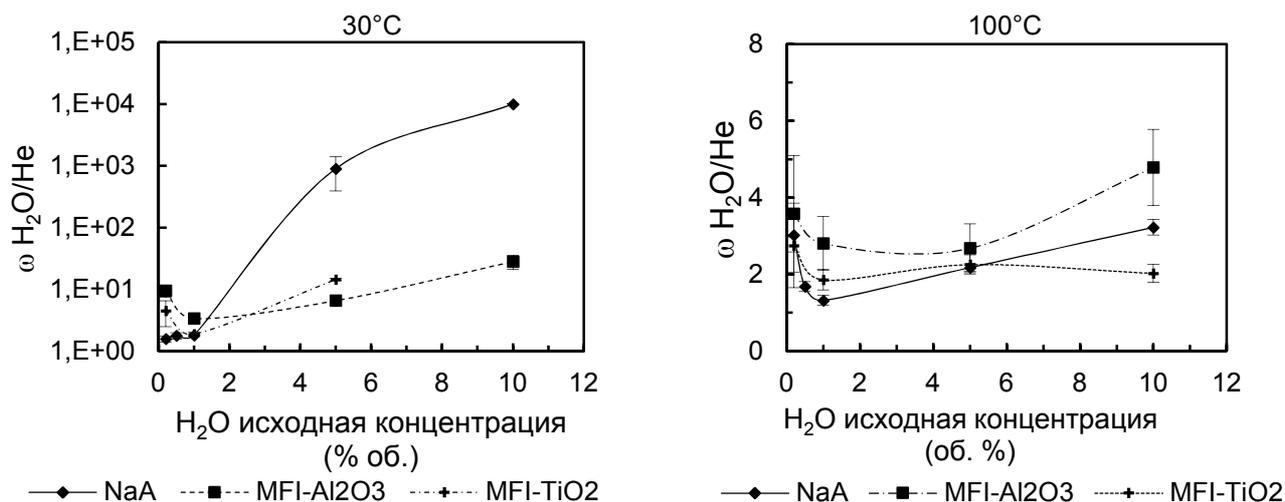


Рисунок 4. Зависимость фактора разделения H_2O/He от состава смеси в цеолитных мембранах при 30°C (слева) и 100°C (справа)

При 100°C самая высокая проницаемость паров воды достигается на мембране NaA во всем диапазоне концентраций. Проницаемости воды через обе MFI мембраны практически равны и составляют половину от значения для NaA. Что касается фактора разделения $\omega_{H_2O/He}$, он имеет очень близкие значения для всех трех цеолитных мембран, с максимальным из них 4.8 при 10% об. H_2O для мембраны MFI-Al₂O₃.

На основе полученных результатов рекомендовано использовать мембрану MFI-Al₂O₃ для выделения паров воды из газовых смесей при низких концентрациях H_2O , при этом рабочая температура не должна превышать 30°C.

Глава 4. Расчет многоступенчатого процесса мембранного разделения

Для расчета мембранного каскада с рециркуляцией, использованы экспериментальные данные зависимости фактора разделения от степени отбора. В работе представлен алгоритм расчета и применена компьютерная программа, разработанная в ТЛК. Моделирование мембранного каскада выполнено на основе уравнений общего материального баланса и баланса по компонентам. В качестве вводных данных для расчета числа ступеней каскада и площади поверхности мембраны, используются экспериментальные значения проницаемости компонентов и их фактора разделения, а также поток и состав исходной смеси, трансмембранное давление, коэффициент деления потока, степень извлечения и обогащения целевого компонента.

Для моделирования были использованы результаты для капиллярной и трубчатой мембран MFI для разделения газовой смеси H_2/He и для трубчатой

мембраны MFI- Al_2O_3 для паро-газовой смеси $\text{H}_2\text{O}/\text{He}$. Проведено параметрическое исследование с целью определить оптимальный режим работы каскада, при котором достигаются минимальные значения числа ступеней и площади поверхности мембраны в каскаде. Найдено, что оптимальный коэффициент деления потока при разделении смеси H_2/He равен 0.4 – 0.45. Для разделения смеси $\text{H}_2\text{O}/\text{He}$ оптимальный диапазон коэффициента деления потока 0.3 – 0.33. В качестве рекомендованного трансмембранного давления после изучения литературы, посвященной применению цеолитных мембран при высоком давлении, в качестве Δp , которое не наносит мембране никаких повреждений, выбрано значение 0.5 МПа

Кроме того, коммерческие керамические мембраны, которые обычно используются как подложки для цеолитных селективных слоев, разработаны для максимального давления в 1 МПа и для допустимого рабочего трансмембранного давления 0.5 – 0.6 МПа, в соответствии с информацией, полученной от компаний-производителей мембран A-Tech, LiqTech и GEA.

Сравнение мембранных каскадов для разделения смесей, содержащих 0.1% об. H_2 или H_2O , различными цеолитными мембранами при потоке исходной смеси 10000 $\text{m}^3/\text{ч}$, трансмембранном давлении 0.5 МПа, степени извлечения 95% и степени обогащения 20, представлено в табл. 2. Замена водорода в смеси парами воды уменьшает число ступеней каскада в 5.5 раз, общее число мембранных модулей в 59 (по сравнению с каскадом на основе полуволоконной мембраны MFI), площадь поверхности мембран в 142, объем, занимаемый установкой в 118.

Также произведена технико-экономическая оценка мембранных каскадов для разделения смесей H_2/He и $\text{H}_2\text{O}/\text{He}$. Результаты представлены в табл. 3. Замена водорода в смеси парами воды также оказывает положительный эффект на стоимость оборудования. Показано, что для такого каскада требуется в 8 раз меньше капитальных инвестиций, эксплуатационные расходы снижаются в 11 раз по сравнению с каскадом для разделения газовой смеси H_2/He . Именно эксплуатационные расходы, которые связаны с потреблением энергии на сжатие и охлаждение газов, являются критическим моментом при оценке перспективности данной технологии.

Таблица 2. Сравнение характеристик каскадов на основе цеолитных мембран для разделения компонентов экстракта бланкета на стадии предварительного концентрирования

Мембрана	Смесь	Число ступеней	Число модулей	Площадь поверхности мембраны, м ²	Объем каскада, м ³
MFI капиллярная	H ₂ /He	22	296	9105	47
MFI-TiO ₂	H ₂ /He	22	464	14475	74
трубчатая MFI-Al ₂ O ₃	H ₂ O/He	5	5	64	0.4

Таким образом, применение каскада на основе цеолитных мембран на стадии предварительного концентрирования перед реактором ПЕРМКАТ для разделения смесей H₂/He с 0.1% об. H₂ не является целесообразным, тогда как замена H₂ на такое же количество паров воды в смеси с гелием позволит значительно уменьшить размеры каскада, а также снизить капитальные и эксплуатационные затраты.

Таблица 3. Сравнение капитальных и эксплуатационных затрат каскадов на основе цеолитных мембран для разделения компонентов экстракта бланкета на стадии предварительного концентрирования

Мембрана	Смесь	Капитальные затраты×10 ⁶ , €	Эксплуатационные затраты×10 ⁶ , €/год
MFI капиллярная	H ₂ /He	71.4	169
MFI-TiO ₂ трубчатая	H ₂ /He	81.7	169
MFI-Al ₂ O ₃ трубчатая	H ₂ O/He	9.2	15.1

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

Проведены измерения проницаемости и идеальной селективности водорода и гелия в следующих мембранах: 1) капиллярной MFI на подложке из оксида алюминия; 2) трубчатой MFI на подложке из оксида титана; 3) трубчатой мембраны NaA на подложке из оксида алюминия; 4) трубчатой мембраны S-SOD на подложке из оксида титана; 5) микропористой трубчатой углеродной

мембраны на подложке из оксида титана. Установлено, что MFI мембраны имеют одинаковую идеальную селективность H_2/He 2.2 при комнатной температуре, которая превышает селективность Кнудсена для этой пары газов (1.4) и является одним из самых высоких значений, опубликованных в литературе. В то же время найдено, что проницаемость капиллярной мембраны в 1.6 раз выше, чем трубчатой, что отражает разницу в толщине селективного слоя. Показано, что мембраны на основе NaA и S-SOD не могут быть рекомендованы для газоразделения вследствие наличия дефектов в их структуре, а мембрана с углеродным селективным слоем – из-за отрицательного влияния физического старения и хемосорбции кислорода воздуха на ее структуру и свойства.

1. Исследовано разделение смесей H_2/He капиллярной и трубчатой MFI мембранами с диапазоне концентраций 0.1 – 20% об. H_2 . Определен оптимальный коэффициент разделения потоков для выделения водорода из смесей, соответствующий максимальному фактору разделения и составляющий 0.2 – 0.4.
2. Изучено влияние присутствия паров воды на проницаемость газов в трубчатых мембранах MFI, синтезированных на подложках из оксида алюминия и титана, и мембраны NaA на примере разделения смеси H_2O/He . Исследовано влияние концентрации паров воды в смеси в диапазоне 0.2 – 10% об. H_2O при температуре 30 – 100°C. Выявлено, что мембрана MFI- Al_2O_3 обладает наибольшей проницаемостью при низких концентрациях ~0.2 % об. H_2O в смеси в сочетании с наибольшим фактором разделения H_2O/He , равным 10, среди протестированных цеолитных мембран.
3. Проведены сравнительные расчеты параметров процесса и технико-экономический расчет мембранных каскадов на основе капиллярной и трубчатой MFI мембран для разделения смесей H_2/He и H_2O/He с 0.1% об. H_2 или H_2O в He. Установлено, что замена водорода в смеси на пары воды позволяет уменьшить число ступеней каскада в 5.5 раз, общее число мембранных модулей в 59 (по сравнению с каскадом на основе

половолоконной мембраны MFI), площадь поверхности мембран в 142, объем, занимаемый установкой в 118, капитальные затраты в 7 и эксплуатационные в 11 раз, что значительно повышает возможности практического применения исследованных систем.

Основные положения диссертации изложены в следующих публикациях:

1. Borisevich O.B, Demange D., Kind M., Lefebvre X. Zeolite membrane cascade for tritium extraction and recovery systems // Fusion Science and Technology – 2015. Vol. 67 - Issues 2 - p. 262-265.
2. Borisevich O.B., Antunes R., Demange D. Experimental study of permeation and selectivity of zeolite membranes for tritium processes // Fusion Engineering and Design – 2015. Vol. 98–99 – p. 1755–1758.
3. Antunes R., Borisevich O.B, Demange D. Numerical analysis of H₂/He gas separation experiments performed with a MFI-type tubular zeolite membrane // Chemical Engineering Research and Design – 2016. Vol. 109 – p. 327 – 334.
4. Demange D., Antunes R., Borisevich O.B., Frances L., Rapisarda D., Santucci A., Utili M. Tritium extraction technologies and DEMO requirements // Fusion Engineering and Design -2016. Vol. 109 – 111 – p. 912 – 916.
5. Simplício M., Afonso M.D., Borisevich O.B., Lefebvre X., Demange D. Permeation of single gases and binary mixtures of hydrogen and helium through a MFI zeolite hollow fibres membrane for application in nuclear fusion // Separation and Purification Technology – 2014. Vol. 122 - p. 199- 205.
6. Demange D., Borisevich O.B., Gramlich N., Wagner R., Welte S. Zeolite membranes and palladium membrane reactor for tritium extraction from the breeding blankets breeding of ITER and DEMO // Fusion Eng. Des. – 2013. Vol. 88 – p.2396.

7. Demange D., Alecu C.G., Bekris N., Borisevich O.B., Bornschein B., Fischer S., Gramlich N., Köllö Z., Le T.L, Michling R., Priester F., Röllig M., Schlösser M., Stämmler S., Sturm M., Wagner R., Welte S. Overview of R&D at TLK for process and analytical issues on tritium management in breeder blankets of ITER and DEMO // Fusion Eng. Des. - 2012. Vol. 87 – p. 1206.
8. Borisevich O.B., Demange D., Parracho T., Pera-Titus M., Nicolas C.H. Permeance and selectivity of helium and hydrogen in nanocomposite MFI-alumina hollow fibre for tritium processes // Proceedings of 5th FEZA Conference, (Spain, Valencia, 3 – 7 July) – 2011 - p. 727-729.
9. Lefebvre X., Demange D., Borisevich O.B., Kind M. Simulation of the performance of membrane cascade processes for gaseous separation using zeolite membranes // Proceedings of 12th ICIM Conference, (Netherlands, Enschede, 9 -13 July) – 2012.
10. Demange D., Borisevich O.B., Bornschein B., Grasina M., Le T.L., Lefebvre X. Membranes and catalytic membrane reactors as key components in the deuterium-tritium fuel cycle of future fusion machines // Proceedings of 12th ICIM Conference, (Netherlands, Enschede, 9 -13 July) – 2012.
11. Borisevich O.B., Demange D., Simplicio M., Pera-Titus M., Nicolas C.H., Experimental study of binary mixture permeation of hydrogen and helium in nanocomposite MFI-alumina membrane for tritium processes // Proceedings of the conference EUROMEMBRANE (UK, London, 23 – 27 September) - 2012

