

Российская академия наук

Учреждение Российской академии наук Ордена Трудового Красного Знамени  
Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН

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

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель доктор химических наук, профессор Тепляков В.В.

Консультант PhD Бессерер У.

**Москва – 2017 год**

<b>ВВЕДЕНИЕ</b>	<b>5</b>
<b>1 ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ</b>	<b>10</b>
<b>1.1 Система выделения трития для термоядерного реактора</b>	<b>10</b>
1.1.1 Тритий и топливный цикл термоядерного реактора	10
1.1.2 Внутренний топливный цикл	12
1.1.3 Внешний топливный цикл	14
1.1.3.1 Выработка трития в бланкете	14
1.1.3.2 Система выделения трития	15
1.1.3.3 Система очистки охладителя	16
1.1.3.4 Система учета трития	17
1.1.4 ИТЭР И ДЕМО	17
<b>1.2 Концепции для системы выделения трития</b>	<b>19</b>
1.2.1 Требования к выделению трития в бланкете ИТЭР	19
1.2.2 Концепция на основе криогенных технологий	20
1.2.3 Концепция на основе технологий, работающих при комнатной температуре	21
1.2.4 ПЕРМКАТ и мембранное газоразделение на стадии предварительного концентрирования	23
1.2.5 Работа ПЕРМКАТ в процессах для бланкета	25
<b>1.3 Мембраны для процессов выделения трития</b>	<b>27</b>
1.3.1 Основные определения мембранного разделения.	27
1.3.2 Металлические мембраны	29
1.3.3 Полимерные мембраны	32
1.3.4 Неорганические протон-проводящие мембраны	33
1.3.5 Цеолитные мембраны	35
1.3.5.1 Структура и свойства цеолитных мембран	36
1.3.5.2 Транспорт газов в цеолитных мембранах	37
1.3.6 Цеолитные мембраны для выделения водорода и паров воды из газовых смесей	46
1.3.6.1 Цеолитные мембраны MFI	46
1.3.6.2 Мембраны NaA	60
1.3.6.3 SOD мембраны	63
1.3.7 Сравнение мембран, предложенных для процессов выделения водорода и его изотопов	65
<b>2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ</b>	<b>68</b>
<b>2.1 Объекты исследования</b>	<b>68</b>
2.1.1 Цеолитные и неорганические мембраны	68
2.1.1.1 Капиллярная мембрана MFI	68
2.1.2 Трубчатая мембрана MFI	71
2.1.3 Трубчатая мембрана NaA	72
2.1.4 Трубчатая мембрана S-SOD	72
2.1.5 Трубчатая углеродная мембрана	72
2.1.6 Газы и газовые смеси	73
<b>2.2 Экспериментальное оборудование и методика измерения</b>	<b>74</b>
2.2.1 Установка для измерения проницаемости индивидуальных газов	74
2.2.2 Методика измерения проницаемости чистых газов в установке ZIMT I	75
2.2.3 Установка для измерения проницаемости бинарных смесей	76
2.2.4 Методика измерения проницаемости бинарных смесей в установке ZIMT II	77
2.2.5 Калибровка масс-спектрометра	78
2.2.6 Установка для бинарных и тройных смесей	79
2.2.7 Методика измерения проницаемости в установке ZIMT III	83

<b>3</b>	<b>РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ</b>	<b>86</b>
3.1.1	Экспериментальное изучение проницаемости чистых газов водорода и гелия в цеолитных мембранах	86
3.1.1.1	Капиллярная мембрана MFI	86
3.1.1.2	Трубчатая MFI мембрана	89
3.1.1.3	Сравнение MFI мембран	91
3.1.1.4	Мембрана NaA	95
3.1.1.5	Мембрана S-SOD.	97
3.1.1.6	Углеродная мембрана	98
3.1.1.7	Заключение об экспериментальном исследовании проницаемости чистых газов в цеолитных мембранах	100
3.1.2	Экспериментальное изучение разделения бинарных смесей H <sub>2</sub> /He цеолитными мембранами	101
3.1.2.1	Капиллярная мембрана MFI	101
3.1.2.2	Трубчатая мембрана MFI	103
3.1.2.3	Заключение об экспериментах с бинарными H <sub>2</sub> /He смесями	105
3.1.3	Экспериментальное изучение разделения бинарных смесей H <sub>2</sub> O/He цеолитными мембранами	106
3.1.3.1	Трубчатая мембрана MFI на подложке из оксида алюминия	106
3.1.3.2	Трубчатая мембрана MFI на подложке из оксида титана	109
3.1.3.3	Трубчатая мембрана NaA.	112
3.1.3.4	Сравнение цеолитных мембран	115
3.1.3.5	Заключение об экспериментах с бинарными H <sub>2</sub> O /He смесями	117
<b>4</b>	<b>РАСЧЕТ МНОГОСТУПЕНЧАТОГО ПРОЦЕССА МЕМБРАННОГО РАЗДЕЛЕНИЯ</b>	<b>119</b>
4.1	Математическая модель мембранного каскада	120
4.2	Расчет мембранного каскада	124
4.3	Технический расчет мембранного каскада	127
4.3.1	Требования к выделению трития в стадии предварительной концентрации цеолитными мембранами для ДЕМО	127
4.3.2	Расчет мембранного каскада для ДЕМО на основе полученных экспериментальных данных	128
4.3.3	Параметрическое исследование мембранного каскада на основе капиллярной мембраны MFI для разделения смеси H <sub>2</sub> /He	128
4.3.4	Параметрическое исследование мембранного каскада на основе трубчатой мембраны MFI на подложке из оксида титана для разделения смесей H <sub>2</sub> /He	133
4.3.5	Параметрическое исследование мембранного каскада на основе трубчатой мембраны MFI на подложке из оксида алюминия для разделения смесей H <sub>2</sub> O/He	135
4.4	Технико-экономический расчет мембранного каскада	137
4.4.1	Капитальные затраты	137
4.4.2	Эксплуатационные затраты	139
4.4.3	Технико-экономический расчет каскада на основе половолоконных мембран MFI	141
4.4.4	Технико-экономический расчет каскада на основе трубчатых мембран MFI	143
4.4.4.1	Разделение смеси H <sub>2</sub> /He	143
4.4.4.2	Разделение смеси H <sub>2</sub> O/He.	144
4.4.4.3	Сравнение каскадов на основе цеолитных мембран для разделения смесей H <sub>2</sub> /He и H <sub>2</sub> O/He	145
<b>5</b>	<b>ВЫВОДЫ</b>	<b>147</b>
<b>6</b>	<b>СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ</b>	<b>149</b>
<b>7</b>	<b>СПИСОК УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ</b>	<b>157</b>

<b>8</b>	<b>ПРИЛОЖЕНИЕ</b>	<b>161</b>
<b>8.1</b>	<b>Проницаемость водорода в палладиевых мембранах</b>	<b>161</b>
<b>8.2</b>	<b>Ввод установки в эксплуатацию</b>	<b>161</b>
<b>8.3</b>	<b>Расчет погрешностей эксперимента</b>	<b>163</b>
8.3.1	Погрешность эксперимента при прямом измерении	164
8.3.2	Погрешность эксперимента при косвенном измерении	164
<b>8.4</b>	<b>Расчет концентрационной поляризации в тестах с бинарной смесью <math>H_2/He</math> в трубчатой мембране MFI</b>	<b>166</b>
<b>8.5</b>	<b>Свойства полуволоконной мембраны MFI для разделения тройной смеси <math>H_2O/H_2/He</math></b>	<b>167</b>
<b>8.6</b>	<b>Степень извлечения <math>H_2O</math> различными цеолитными мембранами</b>	<b>168</b>
<b>8.7</b>	<b>Степень обогащения <math>H_2O</math> в различных цеолитных мембранах</b>	<b>171</b>

## Введение

### Актуальность проблемы.

Рост мирового населения и индустриальное развитие вызывает рост 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 [1]. С другой стороны, экологи считают, что использование ископаемых видов топлива способствует изменению климата из-за выбросов CO<sub>2</sub>.

Энергия ядерного распада как источник энергии остается предметом горячих дебатов. Эффективность этой технологии доказана, однако, связанное с ней производство радиоактивных отходов, а также экологические и антропогенные катастрофы в случае возможных аварий считаются крупными недостатками. Катастрофы в Чернобыле (1986) и Фукусиме (2011) внесли свой вклад в рост недоверия населения к ядерным электростанциям.

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, которая является разницей энергии связи в начальном и конечном состоянии [2] - [3]. Термоядерные реакции дейтерия представляют особый интерес в связи с его неограниченными природными запасами. Несколько возможных реакций перечислены в Таблице 1. Наиболее привлекательным с точки зрения выделяемой энергии является взаимодействие между дейтерием ( $D$ ) и тритием ( $T$ ). 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. Однако, реализация термоядерных реакций в земных условиях остается сложной проблемой. Подобные реакции протекают при температуре  $150 \times 10^6$  К в плазме. Поэтому, во-первых, должна быть решена проблема удержания плазмы, например, тороидальным магнитным полем. Вторым важным аспектом является поиск материала для термоядерного реактора, способного выдерживать действие нейтронов и теплоты реакции. [4].

ИТЭР (Интернациональный Термоядерный Экспериментальный Реактор), строящийся в настоящее время в Кадараше (Франция), должен продемонстрировать технические возможности термоядерного реактора. Все ключевые технологии для ДЕМО (демонстрационная электростанция), которая задумана как последователь ИТЭР, должны быть протестированы [5].

Таблица 1. Термоядерные реакции дейтерия и трития

Реакция	Выделяемая энергия, МэВ
$D + D \rightarrow {}^3\text{He} + n$	3.27
$D + D \rightarrow T + p$	4.03
$D + T \rightarrow {}^4\text{He} + n$	17.59
$D + {}^3\text{He} \rightarrow {}^4\text{He} + p$	18.3

Тритий является очень редким природным элементом. Поэтому использование трития из внешнего источника в термоядерных реакторах представляется нецелесообразным. Таким образом, необходимо самообеспечение ДЕМО и последующих термоядерных реакторов тритием для их непрерывной работы и производства энергии. Эта цель может быть достигнута путем выработки трития внутри реактора в так называемом blankets. В случае керамического blankets нейтроны реагируют с литием, содержащимся в материале, образующем его оболочку [6]. Такой blankets также называют бридером (от англ. breeder). Экстракция трития из материала бридера достигается прямой продувкой потоком гелия при 10 000 м<sup>3</sup>/ч с добавлением 0.1 % водорода, что способствует обмену изотопов. Высокий поток гелия необходим для поддержания низкого парциального давления трития, что предотвращает его проникновение в систему охлаждения blankets и дальнейшее попадание в атмосферу [7]. Затем необходима экстракция трития из потока гелия с последующим возвратом в реактор. В последние 10 лет разработано несколько концепций системы выделения трития (СВТ), которые будут протестированы в ИТЭР [8] - [9]. В качестве возможных кандидатов для СВТ керамического blankets рассматриваются криогенные ловушки и адсорбция, геттерные накопители и каталитические мембранные реакторы. Все эти технологии выделяют тритий из гелия и из сверхтяжелой воды по отдельности в периодическом режиме. Основной концепцией для ИТЭР в настоящее время считается сочетание адсорбционной колонны для выделения сверхтяжелой воды с последующим восстановлением на металлических катализаторах и геттерных накопителей [6]. Однако, прямое масштабирование этой технологии до ДЕМО является сомнительным. К тому же, непрерывный процесс является предпочтительным.

В качестве альтернативы в данной работе рассмотрена концепция СВТ, основанная на мембранном разделении. Процесс включает в себя предварительное концентрирование с помощью цеолитных мембран с последующим разделением в каталитическом мембранном реакторе ПЕРМКАТ (англ. PERMCAT – permeation + catalysis). ПЕРМКАТ комбинирует процесс

проницаемости через Pd-Ag мембраны и обмен изотопов. Второе предложение заключается в замене примеси водорода в потоке гелия, используемого для экстракции трития из материала бридера, на пары воды. Реализуемость ПЕРМКАТ продемонстрирована в ТЛК в пилотном масштабе [10]. Но высокие потоки и низкая концентрация трития в экстракте бланкета делают необходимым использование стадии предварительного концентрирования, например, мембранным методом, перед подачей в ПЕРМКАТ [11]. Цеолиты широко применяются для адсорбции трития и известны своей устойчивостью в радиоактивной атмосфере, поэтому они были выбраны в качестве мембранных материалов в данной работе. Тем не менее, литературные данные о проницаемости трития в цеолитных мембранах отсутствуют, а для водорода и гелия противоречивы, как для чистых газов, так и для смесей. Поэтому необходимо систематическое экспериментальное исследование проницаемости и селективности компонентов экстракта бланкета в различных цеолитных мембранах. В данной работе исследованы возможности и особенности стадии предконцентрирования целевого компонента для ПЕРМКАТа на примере смеси водород/гелий.

### **Цель работы**

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

### **Научная новизна**

Впервые получены температурные зависимости проницаемости и идеальной селективности индивидуальных газов водорода и гелия в полволоконной и трубчатой цеолитных мембранах MF1, 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, что является показателем бездефектности селективного слоя.

Впервые изучено влияние состава смеси водорода с гелием в широком диапазоне концентраций водорода при разделении в полволоконной и трубчатой MF1 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 вследствие влияния концентрационной поляризации.

Впервые изучено разделение смесей  $\text{H}_2\text{O}/\text{He}$  цеолитными трубчатými мембранами MFI, синтезированными на подложках из оксидов алюминия и титана, и мембранами на основе NaA, в широком диапазоне температур и состава смеси. Показано, что мембрана MFI- $\text{Al}_2\text{O}_3$  наиболее эффективна для выделения паров воды при низкой концентрации  $\sim 0.2\%$  об.  $\text{H}_2\text{O}$  в исходной смеси, тогда как при более при концентрации  $10\%$  об.  $\text{H}_2\text{O}$  обе мембраны, MFI- $\text{Al}_2\text{O}_3$  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  $\text{H}_2/\text{He}$  и  $\text{H}_2\text{O}/\text{He}$  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 в термоядерных реакторах.

#### **Достоверность результатов работы**

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  $10 - 12\%$ .

#### **Личный вклад автора.**

Автор участвовал в постановке задач исследования, планировании экспериментов, подборе и анализе научной литературы по теме работы, самостоятельно 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 Третий – 2013 (октябрь 2013, Ницца, Франция), международном научном симпозиуме SOFT – 2014 (сентябрь 2014, Сан-Себастьян, Испания).

**Публикации.** По материалам диссертации опубликованы 7 статей в квалификационных журналах, тезисы 4 докладов на международных научных конференциях.

## 1 Обзор литературы

### 1.1 Система выделения трития для термоядерного реактора

*В главе приведено краткое описание blankets и проходящего в нем процесса выработки трития. Освещены концепции СВТ, разработанные в настоящее время для ИТЭР, проведен их сравнительный анализ. Рассмотрено и обсуждено сочетание мембранного газоразделения с каталитическим мембранным реактором, предложенное в данной работе, показаны его преимущества и возможные недостатки для применения в ДЕМО.*

#### 1.1.1 Тритий и топливный цикл термоядерного реактора

Тритий – радиоактивный изотоп водорода с молекулярной массой  $3.016997 \pm 0.000011$  и периодом полураспада  $4500 \pm 8$  дней [12]. Во время распада тритий испускает  $\beta$ -частицы с максимальной энергией 18 кэВ и средней энергией 5.7 кэВ, образуя ( ${}^3\text{He}$ ) [13]. Тритий обладает высокой радиоактивностью и способностью реагировать с металлами и неметаллами. Имея низкую молекулярную массу, он может проникать через металлические стенки компонентов термоядерного реактора. Облучение может произойти при попадании трития в тело человека. При этом проникновение трития через кожные покровы маловероятно; основную радиологическую опасность представляет сверхтяжелая вода. Она в  $10^4$  радиотоксичнее, чем газообразный тритий. Следовательно, требование к безопасности одно из ключевых при разработке электростанций с термоядерными реакторами.

В термоядерной реакции только ~ 1% трития реагирует с дейтерием. Оставшаяся часть реакционной смеси вместе с продуктом реакции гелием и примесями должна быть удалена из реактора и отправлена на дальнейшее разделение [6]. Примесями считаются такие элементы как углерод, кислород или азот и их соединения. Они проникают в реактор из окружающей среды через газопроводы и насосы или образуются в результате окисления или других химических реакций с компонентами, образующими поверхность реактора [14]. Присутствие гелия или примесей в топливе способно вызвать потери энергии и уменьшение зажигания, что может иметь негативные последствия для термоядерного реактора [15]. Таким образом, непрореагировавший тритий необходимо выделить из выхлопа плазмы и вернуть в реактор. Для этой цели предложен замкнутый топливный цикл, обеспечивающий безопасную работу с тритием [16] - [17], схематически показанный на Рис. 1.1. Его основными функциями являются:

- Доставка топлива в реактор и обработка выхлопа плазмы;
- Подготовка сбросных потоков перед их выделением в атмосферу.

В работе [18] основные задачи топливного цикла определены следующим образом:

- Безопасные технологии работы с тритием при высоких потоках и концентрациях;
- Уменьшение загрязнения тритием, насколько это возможно, чтобы избежать выбросов трития в случае аварии;
- Предотвращение проникания трития в сбросные потоки путем поддержания высокого фактора очистки;
- Простое обслуживание и контроль;
- Реализуемые технологии.

Топливный цикл разделен на внутренний и внешний, компоненты которых связаны между собой

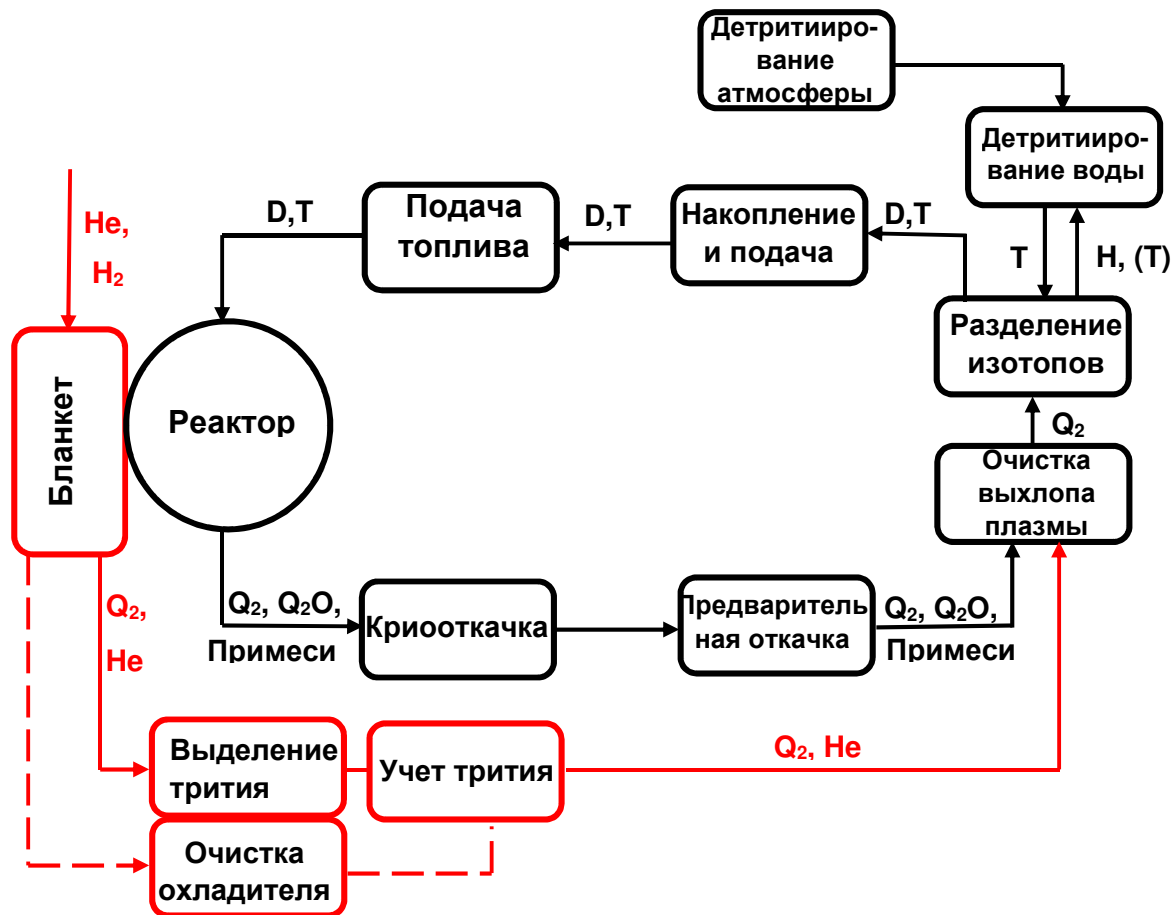


Рис. 1.1. Топливный цикл трития в термоядерном реакторе (внутренний цикл показан черным, внешний красным) (Воспроизведено из [6]). Пунктирные линии обозначают нежелательные пути миграции трития в систему охлаждения. Q означает изотопы водорода (H – водород, D – дейтерий, T – тритий).

### 1.1.2 Внутренний топливный цикл

Внутренний топливный цикл (показан черным цветом на Рис. 1.1) включает системы подачи топлива, системы вакуумной откачки и сопутствующие системы, такие как очистка выхлопа плазмы, разделение изотопов, накопление и подача трития, а также детритиирование воды и атмосферного воздуха [6]. Газ из реактора откачивается крионасосами и переправляется системой предварительной откачки в систему очистки выхлопа плазмы, где выделяются изотопы водорода, которые затем разделяются в соответствующей системе в колонне криогенной дистилляции. После этого они хранятся в адсорберах на гидридах металлов.

Крионасосы (КН) включают в себя два блока. Первый предназначен для поддержания высокого вакуума в реакторе, откачки выхлопа плазмы, а также для поисков течей и кондиционирования стенок [19]. Эта система должна удовлетворять требованиям откачки широкого диапазона газов, включая изотопы водорода, гелий и примеси, при различных скоростях потока. КН разработаны на основе криопанели, покрытой активированным углем, который служит для криосорбции водорода и гелия. Для охлаждения до криогенных температур используется сверхкритический гелий при 268°С [20]. Для откачки реактора предусмотрено 8 насосов, присоединенных к 4 портам, по 2 к каждому. Таким образом, половина насосов находится в работе, в то время как вторая половина – в режиме регенерации, что обеспечивает квази-непрерывную работу системы [20]. Регенерация крионасосов представляет собой многоступенчатый процесс, состоящий из следующих стадий: выделение изотопов водорода при – 173°С; десорбция легких примесей, таких как воздух; реактивация адсорбента при ~ 180 – 200°С [19]. Эффективная процедура регенерации крионасосов вносит вклад в уменьшение общего загрязнения компонентов.

Второй блок крионасосов обеспечивает предварительную откачку реактора, а также газов, десорбированных при регенерации первого блока. Основным требованием к этой системе является полная совместимость с тритием, т.к. газы из первого блока содержат его в высокой концентрации [17]. Для достижения этой цели было предложено использование магнитожидкостных уплотнений и механических роторных насосов [19] - [17].

Система очистки выхлопа плазмы (СОВП) кроме функции, определенной ее названием, выполняет обработку любых потоков, содержащих тритий [19]. СОВП должна обеспечивать степень очистки  $10^8$ , что соответствует выходной концентрации трития  $10^{-4}$  г/м<sup>3</sup>. Эта цель может быть достигнута при проведении многостадийного процесса, включающего следующие шаги:

- разделение изотопов водорода и примесей на Pd-Ag мембранах;

- выделение трития из тритий-содержащих примесей при использовании катализатора в сочетании с разделением на Pd-Ag мембранах;
- финальная очистка в ПЕРМКАТ.

Необходимо отметить, что Pd-Ag мембраны используются на всех стадиях СОВП. Эти мембраны известны своей способностью пропускать только водород и его изотопы [21]. Из-за высоких требований к чистоте газа и стабильности материала в радиоактивной атмосфере только плотные Pd-Ag мембраны могут быть применены в СОВП. Любые виды композиционных Pd-Ag мембран не удовлетворяют требованиям СОВП [22]. Более детальное описание мембран на основе палладия приведено в главе 1.3.2.

Установка разделения изотопов (УРИ) обслуживает два потока: один из СОВП, второй из системы детритиирования воды. Разделение изотопов реализовано в каскаде из четырех колон криогенной дистилляции [23].

Система накопления и подачи (СНП) имеет две основные функции: получает газ из УРИ и подает газы в систему подачи топлива (СПТ) при высоких скоростях потока. СНП разработана на основе трех адсорберов на гидридах металлов для хранения 100 г трития [18]. Лучшие свойства среди других металлов и сплавов показал уран, в-основном благодаря своей определяемой стехиометрии, обеспечивающей десорбцию трития при стабильном давлении и постоянной температуре. Однако, во избежание возможных проблем с лицензированием термоядерных реакторов в некоторых странах, было предложено использовать в качестве адсорбента сплав циркония и кобальта в концепции для ИТЭР. Серьезным недостатком этого сплава является диспропорционирование гидрида Zr-Co, которое приводит к удержанию трития в адсорбере в соответствии со степенью диспропорционирования [17]. Даже в тестах с тщательно подобранными условиями, направленными на избежание диспропорционирования, 30% содержимого адсорбера было диспропорционировано уже после 10 циклов адсорбции - десорбции [19]. Поэтому применение урана остается предпочтительным для использования в СНП [17].

Система детритиирования атмосферного воздуха (СДАВ) выделяет тритий из воздуха помещений, куда он мог проникнуть через компоненты различных систем. СДАВ включает в себя две стадии: окисление газа, содержащего тритий, до воды в каталитическом реакторе, которая затем адсорбируется на молекулярном сите [18]. Очищенные газы после выделения трития сбрасываются в атмосферу.

Система детритиирования воды (СДВ) непрерывно получает воду, образующуюся в СДАВ и производит почти чистый водород, который может быть сброшен в атмосферу, и газ, обогащенный тритием, который вводится в УРИ. Экстракция трития производится электролизом сверхтяжелой воды [20].

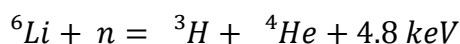
ИТЭР будет первой электростанцией с термоядерным реактором, содержащим замкнутый топливный цикл. Несмотря на то, что количество трития в ДЕМО будет во много раз выше, основные компоненты внутреннего цикла должны остаться неизменными [24].

### 1.1.3 Внешний топливный цикл

Внешний топливный цикл (красного цвета на Рис. 1.1) состоит из бридера и системы выделения трития, системы очистки охладителя и системы учета трития [6].

#### 1.1.3.1 Выработка трития в blankets

Тритий является очень редким элементом. Для работы ИТЭР тритий будет подаваться из внешнего источника, который обеспечивается реакторами CANDU, производящими 140-200 г/год трития, где он является сопутствующим продуктом [6]. Будущие термоядерные электростанции будут потреблять до 100 кг/год трития, и следовательно, требуют внутренний источник питания. Тритий должен быть произведен в blankets внутри реактора в соответствии со следующей реакцией:



Модуль керамического blankets состоит из двух камер, наполненных литий-содержащей керамикой ( $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  и  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$ ) обогащенной  ${}^6\text{Li}$  между 30 и 60%, в зависимости от используемого оксида лития [25]. Стенки камер образуют охлаждающие каналы. Оставшееся место заполнено гранулами бериллия, который служит дополнительным источником нейтронов: [26]:



Экстракция выработанного трития из blankets производится прямой продувкой керамического материала инертным газом, как правило, гелием, при низком давлении [27]. Выбранный поток гелия составляет 10 000 м<sup>3</sup>/ч, что позволит снизить миграцию трития в систему охлаждения [11]. Выделение трития из материала blankets, а также его химическая форма, являются важными технологическими вопросами. Кислород, содержащийся в керамике, высвобождается из материала и реагирует с выработанным тритием, образуя молекулы воды, так что тритий выделяется из blankets в окисленной форме [28]. К тому же, на выделение трития

влияет присутствие изотопов водорода в гелии. Было найдено, что до 20% трития выделяется в виде сверхтяжелой воды перед нагревом, если для продувки был использован чистый гелий. После нагрева до 527°C почти весь тритий удаляется из керамики, но только малая его часть в молекулярной форме. Добавление в гелий водорода или дейтерия увеличивает выделение трития при низкой температуре благодаря обмену изотопов между керамикой и газом [29].

В ИТЭР предусмотрены тесты нескольких видов бланкетов для демонстрации реализуемости выработки трития. Экспериментальная программа для керамического бланкета включает тесты четырех модулей в условиях реального термоядерного синтеза. Выделено несколько групп объектов исследования [9]:

- В электромагнитном бланкете должны быть проведены измерения вихревого тока и электромагнитных сил;
- В нейтронном бланкете должны быть исследованы характеристики выработки трития;
- В термомеханическом бланкете должны быть определены свойства керамического материала при различных потоках газа;
- В бланкете для интеграции оборудования должна быть протестирована работа с тритием и тритий-содержащими компонентами, а также системы охлаждения, нейтротромеханика и гидравлика.

Однако, непосредственное тестирование бланкетов для ДЕМО не может быть выполнено в ИТЭР вследствие разницы в условиях, таких как нейтронная нагрузка или пульсационный режим работы. Тем не менее, эти эксперименты могут предоставить информацию для оценки данной технологии [30].

### 1.1.3.2 Система выделения трития

Тритий из керамического бланкета выделяется в молекулярной форме и в виде сверхтяжелой воды [28]. Большинство процессов для экстракции трития из гелия, предложенных в настоящее время, предполагают выделение трития из каждой из этих форм по отдельности.

Система выделения трития для керамического бланкета должна включать следующие стадии [25]:

- Экстракция трития из керамического бридера;
- Выделение трития из гелия в виде  $Q_2$  и  $Q_2O$ ;
- Восстановление  $Q_2O$  до  $Q_2$ ;
- Концентрирование трития.

Количество трития, содержащегося в гелии после продувки бридера, играет ключевую роль в выборе конфигурации СВТ ДЕМО [25]. Другим важным моментом является разрыв между ИТЭР и ДЕМО, и, следовательно, применение разработанных технологий в промышленном масштабе. Предложенные концепции для СВТ детально изложены в главе 2.2.

### 1.1.3.3 Система очистки охладителя

Считается, что миграция трития в систему охлаждения непредотвратима. Охладитель должен быть очищен от трития, чтобы предупредить его попадание через генератор пара в атмосферу [6].

Для системы очистки охладителя (СОО) в ИТЭР была предложена трехступенчатая технология:

- Окисление  $Q_2$  и примесей на катализаторе  $Cu_2O - CuO$ ;
- Адсорбция окисленных молекул на цеолите при комнатной температуре;
- Адсорбция оставшихся примесей в геттерном накопителе при повышенной температуре.

Предложенная технология имеет ряд недостатков, описанных в [6]:

- Увеличение радиологического эффекта вследствие окисления трития, как описано в 2.1;
- Необходимость регулярной замены катализатора;
- Необходимость очень точного дозирования кислорода в реактор

Окисление трития с последующей адсорбцией в молекулярных ситах также предложено для СДАВ. Масштабирование таких адсорберов для ДЕМО представляется реализуемым, несмотря на возрастающую сложность системы, для которой необходимо несколько параллельных адсорберов, чтобы обеспечить работу в квази-непрерывном режиме. Что касается геттерных накопителей, их применение в СДАВ ДЕМО выглядит сомнительным вследствие высоких потоков газов, сложности регенерации и возможного отравления поверхности металлов [25]. Таким образом, необходимость альтернативного процесса очевидна.



### 1.1.3.4 Система учета трития

Система учета трития (СУТ) должна включать точную ( $< 1\%$ ), быструю методику измерения концентрации трития, который был извлечен в СВТ и СОО [6]. Для СУТ ИТЭР предложено сочетание измерения потоков с использованием эффекта Кориолиса, т.е. вне зависимости от вида и свойств газа, с ионизационной камерой [31]. Для использования в ДЕМО эта техника требует значительных улучшений, особенно в области точности измерений. Также высказано предположение, что измерение суммарной концентрации трития во всем топливном цикле невозможно [6].

### 1.1.4 ИТЭР И ДЕМО

Одной из миссий ИТЭР является демонстрация процессов с участием трития во внутреннем топливном цикле в промышленном масштабе, а также их реализуемость для ДЕМО. В отличие от ИТЭР, в ДЕМО предусмотрена непрерывная работа всего топливного цикла, как внутреннего, так и внешнего. Другим существенным отличием является бланкет и технологии выделения трития, связанные с самообеспечением ДЕМО топливом. В таблице представлены 1.1 представлены технические характеристики ИТЭР и ДЕМО (из [6] and [32]).

Вследствие разницы в 1000 раз в выработке трития и в скорости потока гелия, а также из-за проблем взаимосвязанности внутреннего и внешнего циклов, технологии, разработанные для ИТЭР не могут быть просто масштабированы для ДЕМО. В особенности для СВТ и СОО необходимы значительные улучшения существующих концепций или разработка новых.

Таблица 1.1. Основные технические характеристики для систем выделения трития для ИТЭР и ДЕМО

	ИТЭР	ДЕМО
Термоядерная энергия, ГВт	0.5	2.7
Потребление Т, г/день	76	412
Прореагировавшая фракция Т, %	0.3	2
Скорость подачи Т, кг/ч	1.1	~1
Выработка Т, г/день	<0.4	~450
Скорость потока выхлопа плазмы, м <sup>3</sup> /ч	7	-
Концентрации в выхлопе плазмы, %:		
Н	4	4
D	39	39
Т	39	39
Примеси	18	18
Т концентрация в потоке экстракта бланкета, ppm:		
Q*	16	4
Q <sub>2</sub> O	0.5	4
Поток He в СВТ, м <sup>3</sup> /ч	8 - 40	10 000
Температура экстракта бланкета, °С	600	450
Давление экстракта бланкета, кПа	11	11

\*Q = Н, D, Т

## 1.2 Концепции для системы выделения трития

*В этой главе рассмотрены существующие в настоящее время концепции для СВТ ИТЭР, основанные на адсорбции и/или криогенном улавливании. Проведено их сравнение и сделано заключение об их актуальности для ДЕМО. Приведено описание предложения, вынесенного ТЛК, сочетающее использование цеолитных мембран на ступени предварительного концентрирования и каталитического мембранного реактора ПЕРМКАТ, показаны преимущества и перспективы данной концепции для процессов выделения трития.*

### 1.2.1 Требования к выделению трития в бланкете ИТЭР

В работе [8] отмечены следующие технические характеристики СВТ ИТЭР:

- Извлечение трития из бланкета должно производиться в замкнутом цикле при потоке гелия  $17 \text{ м}^3/\text{ч}$ .
- Окисление трития из  $\text{Q}_2$  в  $\text{Q}_2\text{O}$  нежелательно. Это увеличивает нагрузку на СДВ до 320 г/день, что в 360 раз больше начального содержания воды.

Следует отметить, что на настоящий момент присутствие воды не считается серьезной проблемой. ПЕРМКАТ эффективно и безопасно извлекает тритий из сверхтяжелой воды и любых тритий-содержащих молекул.

- Каждый компонент СВТ должен быть продублирован. Тогда путем чередования циклов работы и регенерации может быть достигнут квази-непрерывный процесс.

Технологии для ДЕМО должны соответствовать тем же требованиям в дополнение к необходимости масштабирования. С другой стороны, некоторые технологии для ИТЭР не могут быть масштабированы для ДЕМО вследствие их инженерных характеристик, например скоростей потоков [25]. Авторы [25] подчеркивают несколько пунктов, определяющих соответствие технологий требованиям ДЕМО: 1) присутствие новых физических процессов, не происходящих в ИТЭР и влияющих на работу, которые могут вызвать значительные изменения дизайна; 2) размер оборудования; 3) потребление энергии; 4) коммерческая доступность технологии.

Концепции для СВТ предложены многими исследовательскими группами. Как правило, все эти концепции используют различные комбинации нескольких повторяющихся технологий, таких как криогенные ловушки, адсорбционные колонны или модули с палладиевыми

мембранами. Две из них, представляющие типичные процессы, рассмотрены в следующих главах более подробно.

### 1.2.2 Концепция на основе криогенных технологий

Концепция на основе криогенных технологий, разработанная в институте технологии Карlsruэ, схематически представлена на Рис. 1.2.

В соответствии с этой концепцией сверхтяжелая вода, содержащаяся в экстракте бланкета, замораживается в криогенных ловушках при температуре  $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ . На следующей стадии тритий и примеси сорбируются на криогенных молекулярных ситах при  $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$  [8]. Очищенный гелий смешивается затем с 0.1% об. водорода и возвращается в бланкет для продувки керамического материала. В конце рабочего цикла сверхтяжелая вода направляется в СДВ для выделения из нее трития, как описано в главе 1.1.1. Регенерация молекулярных сит производится ступенчатым нагревом при использовании циркуляционного насоса. Десорбированные изотопы водорода разделяются затем от примесей в модулях с палладиевыми мембранами с последующим хранением в металлических геттерных накопителях.

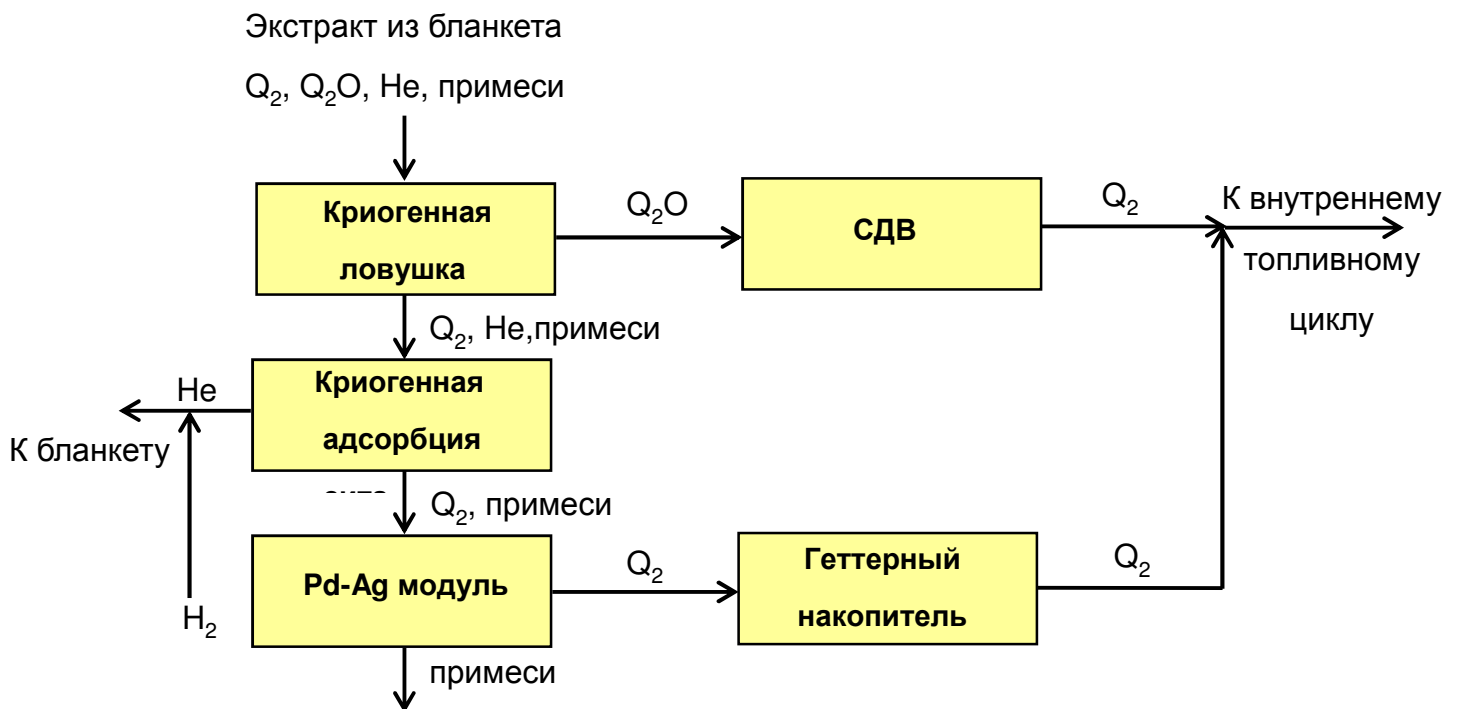


Рис. 1.2. Концепция СВТ на основе криогенных технологий

Для демонстрации реализуемости этой концепции в ТЛК была протестирована пилотная установка ПИЛАТУС (от нем. PILATUS Pilot Anlage zur Tritium Separation) [33]. В ходе эксперимента было показано, что криогенная ловушка снижает концентрацию паров воды в потоке гелия до 0.1 ppm, что в 400 раз меньше их исходного содержания [34]. Однако, линейное масштабирование до ИТЭР не представлялось возможным, т.к. это привело бы к слишком большому диаметру тарелок ловушки в зоне охлаждения и слишком высокой скорости газа между тарелками. Авторы [34] предложили использование 4 криогенных ловушек, работающих параллельно.

Для оценки работы криогенной адсорбции в ТЛК были установлены колонны с молекулярными ситами в пилотном масштабе, который составлял 1/6 от необходимого для ИТЭР. В качестве молекулярных сит был использован цеолит 5А, работающий при  $-196^{\circ}\text{C}$ . Полная регенерация проводилась нагревом до  $327^{\circ}\text{C}$ . При этом температуры  $-123^{\circ}\text{C}$  было достаточно для выделения водорода, в то время как примеси оставались сорбированными в цеолите. Тесты выявили возможность прямого масштабирования для ИТЭР [35] - [36].

Эффективное выделение трития было продемонстрировано как для криогенных ловушек, так и для криогенной адсорбции. Также показано перспективное применение в ИТЭР при использовании 3-4 параллельных ловушек. Кроме того, предложенные технологии широко исследованы и коммерчески доступны. Принимая во внимание ДЕМО, молекулярные сита признаны подходящей технологией для СВТ. Однако, в циклах адсорбции – десорбции нельзя исключить эффекта так называемой «третиевой памяти», что означает необходимость исследования этого явления и возможного улучшения процедуры десорбции [25]. Высокое потребление энергии, вызванное необходимостью поддерживать криогенные температуры, относится к одним из главных недостатков этой концепции.. Таким образом, она не может быть признана оптимальной для ДЕМО.

### **1.2.3 Концепция на основе технологий, работающих при комнатной температуре**

Основная концепция, принятая в настоящее время для керамического blankets, схематически изображена на Рис. 1.3. Она включает в себя следующие стадии:

- адсорбция для удаления  $\text{Q}_2\text{O}$ ;
- восстановление и хранение  $\text{Q}_2$  в геттерном накопителе.



Адсорбция происходит при комнатной температуре до прорыва, регенерация цеолита производится продувкой гелием при 300°C. Предусмотрено использование одной колонны при сроке работы 6 дней [38]. Сверхтяжелая вода, выделившаяся в процессе регенерации, восстанавливается до Q<sub>2</sub> при использовании металлических катализаторов.

Для выделения трития была изначально предложена криогенная адсорбция на цеолитах [38]. В качестве альтернативы, работающей при комнатной температуре, рассматривается использование Zr-Co [37]. Основным недостатком этой технологии является диспропорционирование материала, вызванное тритием, ведущее к потере адсорбционных свойств. Эксперименты, посвященные изучению свойств этого материала, проводимые в ТЛК, также показали, что Zr-Co со временем превращается в очень мелкий порошок, что вызывает существенное увеличение гидравлического сопротивления адсорбера. Использование урана в качестве адсорбента остается привлекательной альтернативой Zr-Co, лишенной вышеописанных недостатков и работающей при комнатной температуре [25].

#### **1.2.4 ПЕРМКАТ и мембранное газоразделение на стадии предварительного концентрирования**

Концепции, изложенные в главах 1.2.2 и 1.2.3 обладают рядом бесспорных преимуществ. Например, все компоненты концепции на основе криогенных технологий коммерчески доступны, тогда как во второй концепции все процессы протекают при комнатной температуре. Для ИТЭР все ключевые проблемы обеих концепций могут быть решены, однако, масштабирование процессов для ДЕМО выглядит сложным. Тритий в ДЕМО будет вырабатываться непрерывно, поэтому и непрерывное выделение трития также необходимо. Однако, процессы, изложенные выше, работают в периодическом режиме. Это означает необходимость дублирования каждой стадии, сменяющей режимы работы и регенерации, чтобы обеспечить квази-непрерывный процесс. Само по себе это проблемой не является, но увеличивает загрязнение тритием компонентов системы, особенно геттерных накопителей, в которых содержание трития может достигать нескольких сотен грамм [6].

Непрерывно функционирующая СВТ способна уменьшить загрязнение компонентов до минимального уровня. Поэтому ТЛК предложила концепцию, основанную на мембранном разделении. Этот процесс схематически показан на Рис. 1.4. На стадии предконцентрирования с помощью цеолитных мембран происходит увеличение концентрации трития и паров

сверхтяжелой воды в экстракте бланкета, тогда как общий поток уменьшается. Затем парогазовая смесь гелия с тритием и сверхтяжелой водой подается в ПЕРМКАТ, где осуществляется выделение трития в молекулярной форме из тритий-содержащих молекул. Расчеты, выполненные на основе литературных данных, показали, что возможное загрязнение тритием при использовании цеолитных мембран составляет не более 10 г, что значительно ниже, чем в других концепциях. [39]. Этот факт послужил мотивацией к дальнейшей разработке и оценке данной технологии.

Характеристики и работа ПЕРМКАТ тщательно изучена, поэтому данная работа сосредоточена на стадии предварительного концентрирования на цеолитных мембранах с целью выявить и оценить преимущества непрерывного процесса.

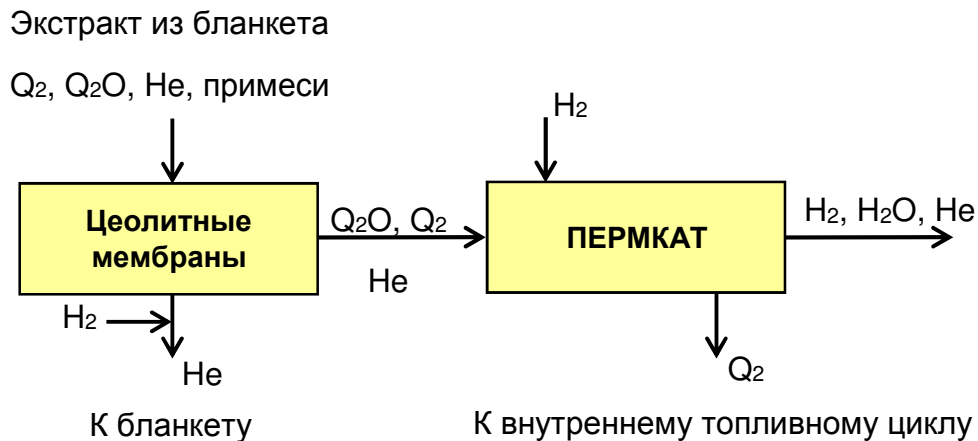


Рис. 1.4. Концепция СВТ на основе мембранного разделения



### 1.2.5 Работа ПЕРМКАТ в процессах для blankets

ПЕРМКАТ – это каталитический мембранный реактор, объединяющий разделение на Pd-Ag мембранах с катализом. Принцип работы ПЕРМКАТ схематически показан на Рис. 1.5. Тритий-содержащий газ вводится внутрь Pd-Ag трубчатой мембраны, заполненной катализатором, в то время как в межтрубное пространство подается противотоком водород. Он проникает через мембрану в катализатор, в котором происходит обмен изотопов, например, в соответствии со следующей реакцией:



После обмена изотопов тритий проникает через мембрану в межтрубное пространство. В ПЕРМКАТ тритий может быть выделен одновременно из  $\text{Q}_2$  и  $\text{Q}_2\text{O}$ , производя чистый поток трития [11]

Кроме обмена изотопов возможны несколько побочных реакций, если исходная смесь содержит оксиды углерода, которые образуются вследствие крекинга углеводородов, например метана, на поверхности катализатора. Протекание этих реакций нежелательно, т.к. это приводит к иммобилизации трития в молекулах. Следовательно, катализатор, используемый в ПЕРМКАТ, должен ускорять только реакции изотопного обмена. Катализаторы на основе никеля показали лучшие характеристики и были выбраны для ПЕРМКАТ [10].

По сравнению с восстановлением на металлических катализаторах ПЕРМКАТ обеспечивает эффективное выделение трития в отсутствие необходимости обслуживания, замены или регенерации. Изначально этот процесс был разработан и продемонстрирован для конечной стадии очистки выхлопа плазмы и сверхтяжелой воды во внутреннем топливном цикле при достижении фактора очистки процесса (отношение начальной и конечной концентрации трития)  $10^5$  [10].

В СОВ потоки гелия составляют 0.25 и 1.5 м<sup>3</sup>/ч для ИТЭР и ДЕМО, соответственно. Указанные выше потоки гелия рассчитаны из данных, представленных в таблице 1.1. При работе ПЕРМКАТ при высоких потоках гелия, как это предусмотрено для ДЕМО, фактор очистки снижается на четыре порядка вследствие уменьшения времени контакта [11]. Использование ПЕРМКАТ в качестве единственной стадии СВТ не рекомендуется. Ожидается, что использование стадии предварительного концентрирования позволит выделять тритий в ПЕРМКАТ при сохранении желаемых характеристик разделения [39].

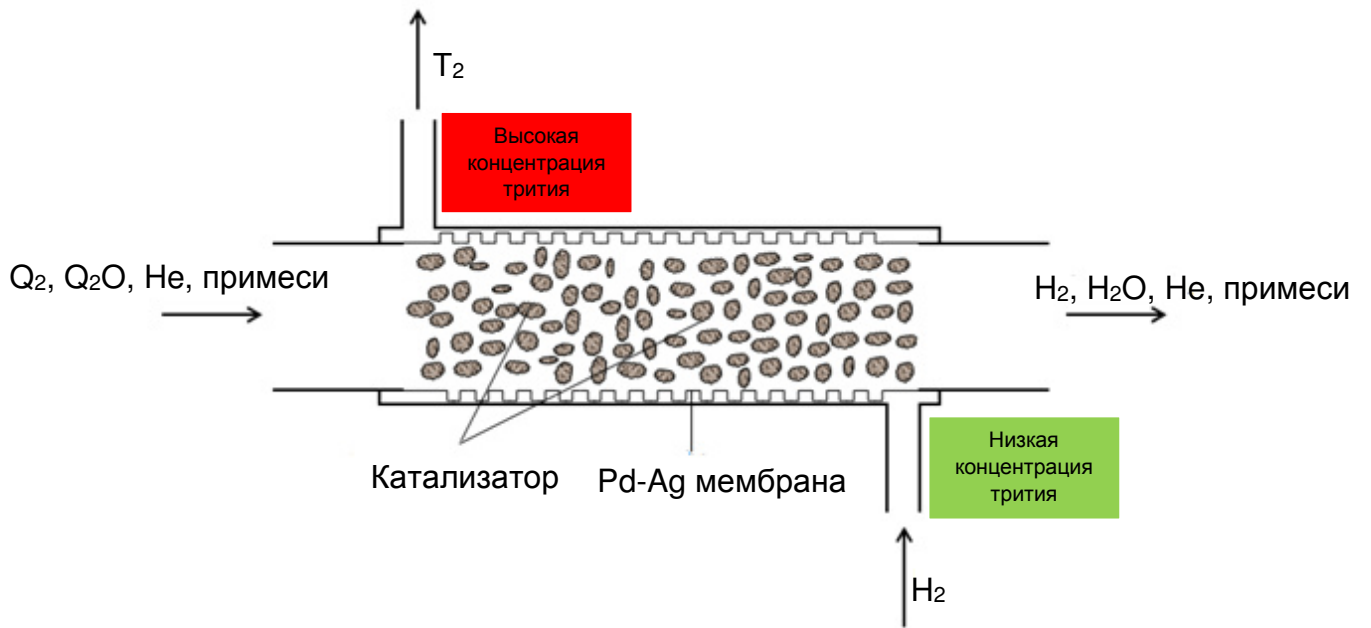


Рис. 1.5. Принципы работы ПЕРМКАТ

### 1.3 Мембраны для процессов выделения трития

*В главе 1.3 приведены основные определения мембранного разделения. Рассмотрены механизмы переноса в пористых мембранах, а также перспективы использования органических и неорганических мембран для выделения трития.*

#### 1.3.1 Основные определения мембранного разделения.

Мембраной называется полупроницаемый барьер, разделяющий две фазы. Цеолитные мембраны, являющиеся объектами данного исследования, представляют собой синтетические неорганические пористые мембраны, в соответствии с классификацией, приведенной Хвангом и Каммермейером [40].

Схематическое изображение мембранного процесса показано на Рис. 1.6. Исходная смесь подается на мембрану и разделяется на два потока: пермеат (поток, прошедший через мембрану) и ретентат (поток, задерживаемый мембраной). Разделение происходит за счет способности мембраны преимущественно пропускать один из компонентов смеси.

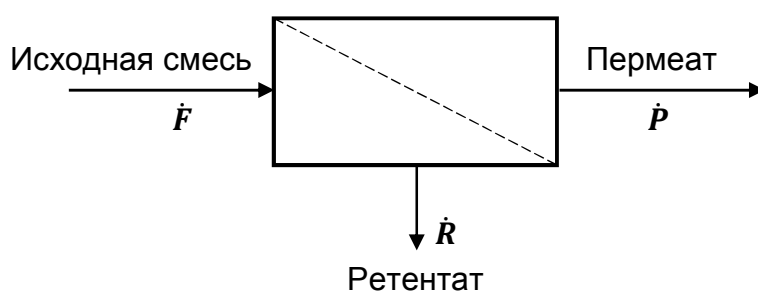


Рис. 1.6. Схематическое изображение процесса мембранного разделения

Молекулы проникают через мембрану под воздействием на них движущей силы процесса, которая, как правило, пропорциональна потоку пермеата, и обычно является градиентом давления, температуры или концентрации [41].

Характеристики мембраны определяются несколькими параметрами. В первую очередь это поток вещества, обычно измеряемый в моль/м<sup>2</sup>·с. Если поток пермеата нормализован на

трансмембранное давление, то эта величина называется проницаемостью и измеряется в моль/м<sup>2</sup>·с·Па. При дальнейшей нормализации проницаемости на толщину селективного слоя, получается коэффициент проницаемости (моль·м/м<sup>2</sup>·с·Па) [42].

Для чистого компонента, когда движущей силой является разность парциальных давлений, проницаемость может быть записана в следующем виде:

$$P_j = \frac{\dot{P}_j}{A(p_r - p_p)} \quad (1.1)$$

где  $\dot{P}_j$  – поток компонента в пермеате, моль/с

$A$  – площадь мембраны, м<sup>2</sup>

$p_r, p_p$  – давление в ретентате и пермеате, соответственно

Коэффициент проницаемости определяется ур. (1.2):

$$P_j = \frac{\dot{P}_j \cdot \delta}{A(p_r - p_p)} \quad (1.2)$$

где  $\delta$  – толщина селективного слоя мембраны, м.

Для проницаемости компонентов смеси ур. (1.1) принимает вид:

$$P_{mix,j} = \frac{\dot{P}_j}{A(p_r x_j - p_p y_j)} \quad (1.3)$$

где  $x_j, y_j$  – концентрации компонента в исходной смеси и в пермеате, соответственно

Разделение характеризуется идеальной селективностью для чистых газов и фактором разделения для смесей. Идеальная селективность определяется соотношением проницаемостей двух компонентов [43] :

$$\alpha_{j/k}^{id} = \frac{P_j}{P_k} \quad (1.4)$$

Фактор разделения – это соотношение концентраций компонентов смеси  $j$  и  $k$  в пермеате и исходной смеси:

$$\omega_{j/k} = \frac{y_j/x_j}{y_k/x_k} \quad (1.5)$$

И идеальная селективность, и фактор разделения должны быть отличными от 1, в противном случае разделения не происходит.

Эффективность процесса разделения также характеризуется способностью мембраны выделять и обогащать компонент  $j$ . Степень выделения  $Rec_j$  определяется соотношением потоков компонента в пермеате и исходной смеси:

$$Rec = \frac{\dot{P}_j}{\dot{F}_j} \quad (1.6)$$

Степень обогащения  $E_j$  – это соотношение концентраций компонента в пермеате и исходной смеси:

$$E_j = \frac{y_j}{x_j} \quad (1.7)$$

Важным инженерным параметром является коэффициент деления потоков, который определяется как соотношения потоков пермеата и исходной смеси:

$$v = \frac{\dot{P}}{\dot{F}} \quad (1.8)$$

Использование мембран в процессах выделения трития подробно описано в литературе. Кроме палладиевых, для этой цели также предложены полиимидные и протон-проводящие керамические мембраны [44] - [45]. В последующих главах изложены свойства различных мембранных материалов для разделения смесей водорода и его изотопов с гелием в присутствии паров воды.

### 1.3.2 Металлические мембраны

Металлические мембраны способны пропускать только водород и его изотопы, задерживая все остальные газы. Транспорт происходит за счет взаимодействия водорода с материалом мембраны. Молекулярный водород растворяется в металле, диссоциирует на атомы и диффундирует через мембрану [46]. Коэффициенты проницаемости некоторых металлических мембран представлены в таблице 1.3. Несмотря на то, что палладиевые мембраны не показывают самой высокой проницаемости среди всех исследованных металлов, именно они предпочтительно используются для разделения водорода. Другие материалы не выдерживают длительной эксплуатации в агрессивных условиях, что приводит к отравлению их поверхности и деактивации мембран. К тому же применение металлических мембран затруднено тем, что они становятся хрупкими в атмосфере водорода [47].

Таблица 1.3. Коэффициенты проницаемости водорода в некоторых металлических мембранах (из [48] и [47])

Металл	Температура, °С	Коэффициент проницаемости, моль·м/м <sup>2</sup> ·с·Па <sup>0.5**</sup>
Pd	420	$1.6 \times 10^{-8}$
Ag*	420	$0.6 - 7.4 \times 10^{-13}$
Cu	427 - 627	$32.7 \times 10^{-7}$
Ni	377 - 647	$4.8 - 6.7 \times 10^{-7}$
Nb*	420	$3.6 \times 10^{-7}$
Pt	432 - 554	$8.1 \times 10^{-7}$
Fe	207 - 602	$8.6 \times 10^{-8}$
Au*	420	$1.6 - 2.6 \times 10^{-15}$
Ta	420	$1.5 \times 10^{-7}$
V	425	$3.6 \times 10^{-7}$

\* - коэффициент проницаемости рассчитан по эмпирической формуле, полученной на основе данных о растворимости и диффузии водорода, представленной в [48].

\*\* - индекс 0.5 соответствует концентрации растворенного водорода в металле, которая определяется по закону Сиверса. Более детальное описание приведено в *Приложении 8.1*.

Применение мембран на основе палладия изучено для выделения трития из экстракта blankets, выхлопа плазмы и для детритиирования воды [22]. Однако, этот процесс обладает рядом недостатков. Например, если разделение происходит при температуре ниже 298°С и давлении 2 МПа,  $\beta$  гидрид может образовываться из  $\alpha$  фазы, что делает мембрану хрупкой после нескольких  $\alpha \leftrightarrow \beta$  переходов. Это связано с расширением матрицы металла.

Чтобы увеличить стабильность палладиевых мембран, были изучены сплавы палладия с различными металлами [22]. В целом, проницаемость металлических, как и любых непористых мембран, является произведением растворимости и диффузии. Установлено, что водород обладает повышенными коэффициентами растворимости в сплаве Pd-Ag, в то время как его коэффициент диффузии снижается с увеличением доли серебра. Вследствие этого коэффициент проницаемости водорода имеет максимум при определенной температуре и давлении как функция содержания серебра в сплаве. В частности, при 350°С и 2.2 МПа максимум достигается при 23% мас. серебра [46]. В настоящее время Pd-Ag мембраны с 20 – 25 % мас.серебра коммерчески доступны для процессов разделения водорода [22]. В литературе сообщается о

разбросе данных по коэффициенту проницаемости Pd-Ag в диапазоне  $0.38 - 9.33 \times 10^{-8}$  моль·м/м<sup>2</sup>·с·Па<sup>0.5</sup>. [46]

Также исследованы сплавы палладия с другими металлами, такими как медь, никель, железо, платина и золото. Поток водорода через мембраны в зависимости от концентрации компонента в сплаве, представлен на Рис. 1.7. Например, сплав Pd-Cu продемонстрировал максимальное значение коэффициента проницаемости при 40% мас. меди. Оказалось, что эти мембраны, несмотря на то, что их коэффициенты проницаемости выше, чем у чистых палладиевых мембран и на высокие селективности по водороду, очень чувствительны к присутствию любых агрессивных компонентов, которые частично деактивируют мембрану

Мембраны на основе палладия могут быть произведены в виде гомогенных мембран или композиционных на металлических или керамических подложках. Композиционные мембраны обладают повышенной проницаемостью вследствие тонкого селективного слоя, а также более низкой стоимостью. Однако, их селективность по водороду не является абсолютной вследствие возникновения микродефектов при нанесении селективного слоя на подложку. Плотные гомогенные мембраны отличаются низкой проницаемостью и абсолютной селективностью по водороду; при этом они обладают высокой стоимостью. Именно последние считаются подходящими для применения в топливном цикле, обеспечивающими высокую степень очистки и предотвращающими потери трития [22].

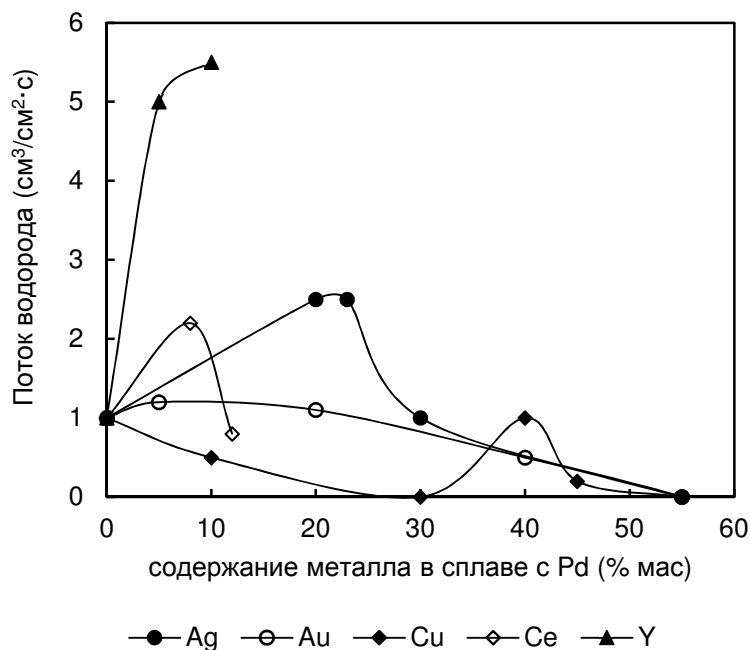


Рис. 1.7. Поток водорода через мембраны на основе палладия как функция состава сплава при 350°C и 2.2 МПа (воспроизведено из [46]).

Мембраны на основе палладия могут быть использованы для выделения изотопов водорода в мембранных модулях или в каталитических мембранных реакторах. Например, для ИТЭР СВТ была предложена комбинация из четырех последовательно соединенных модулей с Pd- Ag мембранами плюс один, как показано на Рис. 1.8. К каждому модулю присоединен вакуумный насос для обеспечения движущей силы процесса [46]. В межтрубное пространство пятого модуля, в котором концентрация трития низкая, подается кислород. Таким образом часть трития (~ 30%) извлекается в виде сверхтяжелой воды в теплообменнике после пятого модуля. Необходимо отметить, что использование такой технологии для СВТ делает необходимой стадию извлечения паров воды из экстракта бланкета перед мембранными модулями и систему разделения изотопов после. Экстракция воды может быть проведена при использовании криогенных ловушек или адсорбции. Оба эти процесса являются периодическими, чередуя стадии работы и регенерации, что делает его в лучшем случае квази-непрерывным. Извлечение трития из сверхтяжелой воды также необходимо. Некоторое время эта концепция считалась конкурентноспособной по отношению к основной, но в конце концов была отвергнута, в основном из-за необходимости выделять компоненты при примесных концентрациях малопроницаемыми дорогими мембранами.

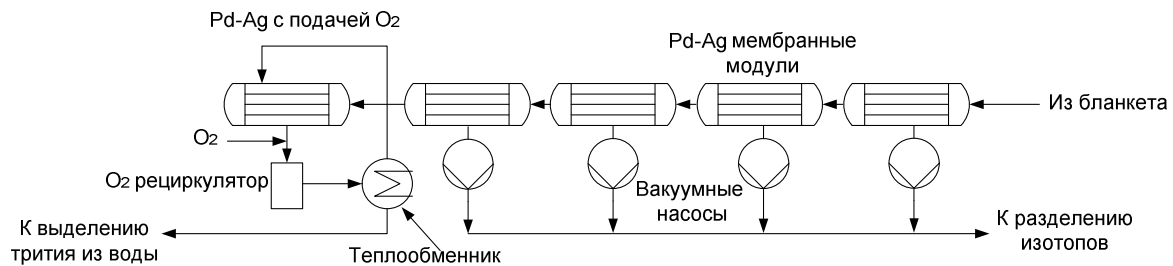


Рис.1.8. Система выделения трития с использованием Pd-Ag мембранных модулей (воспроизведено из [46])

### 1.3.3 Полимерные мембраны

Использование полимерных, в-основном полиимидных мембран для выделения изотопов водорода предложено для следующих процессов:

- Выделение трития из атмосферного воздуха [49], [50] - [51];
- Выделение трития из атмосферы перчаточных боксов в лабораториях [44], [52] ;
- Выделение трития из выхлопа плазмы [53] - [54].

Полиимидные мембраны показали хорошие разделительные свойства при выделении водорода и его изотопов, а также паров сверхтяжелой воды, из воздуха или азота. Другим важным



аргументом в пользу полиимидных мембран является их коммерческая доступность. Они производятся в промышленном масштабе несколькими фирмами, например, Ube (Япония). Ими также продемонстрирована достаточная устойчивость к радиоактивности [49]. Однако, концентрация трития в тестах с этими мембранами была на несколько порядков ниже, чем предполагаемая в экстракте blankets. В целом, полимеры не являются изначально тритий-совместимыми материалами. Другой причиной, ведущей к отклонению использования полиимидов, послужили данные о селективности по компонентам экстракта blankets, найденные в литературе [55]. В то время как полиимиды имеют высокую селективность для разделения  $Q_2$  и  $Q_2O$  из воздуха или азота, фактор разделения  $\omega_{H_2/He}$  равен 1. Т.к. изотопного эффекта при разделении установлено не было [52], ожидается, что полиимидные мембраны не являются селективными и для разделения смесей гелия с тритием. В свете вышеизложенного использование полиимидных мембран для выделения трития не может быть рекомендовано.

### 1.3.4 Неорганические протон-проводящие мембраны

Неорганические мембраны также считаются кандидатами для выделения трития [56] - [45], [53]. Для этой цели предложены протон-проводящие мембраны. В этом случае движущей силой процесса является разница электрических потенциалов. Мембрана разделяет газовую смесь при движении ее молекул из области низкого парциального давления в область высокого. При приложении напряжения между анодом и катодом возникает электрический ток вместе с перемещением протонов через мембрану от анода к катоду.

В качестве возможных кандидатов предложены мембраны на основе перовскита  $SrCe_{0.95}Yb_{0.05}O_{3-\alpha}$ , показавшие высокую проводимость по протонам, малую электронную проводимость и хорошую химическую стабильность в тестах со смесями водорода или дейтерия с гелием [57].

Устройство, названное «водородным насосом», схематически изображено на Рис. 1.9.

Концепция СВТ ИТЭР, разработанная авторами [56], имеет несколько функций:

- Транспорт трития из материала blankets к СВТ;
- Электролиз паров сверхтяжелой воды и удаление кислорода кислородным насосом;
- Выделение изотопов водорода водородным насосом.

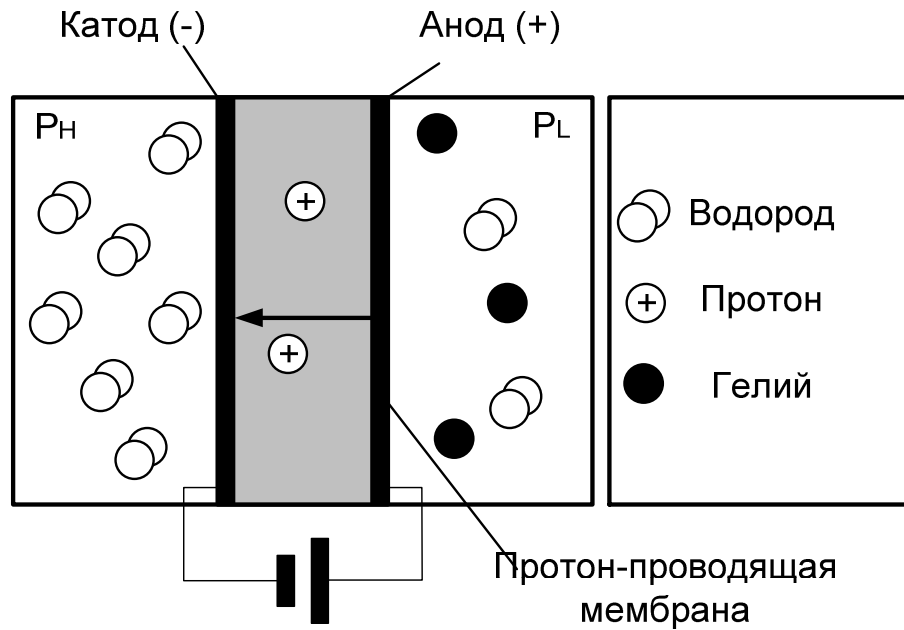


Рис. 1.9. Водородный насос с протон-проводящей мембраной.  $P_H$  и  $P_L$  – парциальные давления водорода в части высокого и низкого давления мембранной ячейки, соответственно (воспроизведено из [57])

Предполагается, что система может удалять до 90% трития из гелия. Такая же эффективность ожидается и для кислородного насоса. Рассчитанная площадь электродов составляет  $\sim 165 \text{ м}^2$  при потоке разделяемого газа  $5.5 \text{ нм}^3/\text{ч}$ .

Дисковые керамические мембраны на основе перовскита  $\text{SrCe}_{0.95}\text{Yb}_{0.05}\text{O}_{3-\alpha}$  были исследованы в работе [57] для разделения смесей водорода и дейтерия с гелием. Измеренная электродвижущая сила (ЭДС) находилась в соответствии с теоретическим значением, рассчитанным по уравнению Нернста при низком соотношении парциальных давлений. В то же время при высоком соотношении парциальных давлений значение ЭДС отклонялось от теоретического, и пары воды были обнаружены с обеих сторон мембраны, по-видимому, являясь причиной этого отклонения. Очевидно, вода образуется при взаимодействии протона с кислородом, содержащемся в керамике, если приложенное напряжение превышает значение, необходимое для электролитического восстановления. Это явление вызывает ухудшение керамического материала. В то же время предполагается, что сверхтяжелая вода будет основной химической формой трития, извлеченного из blankets. Поэтому в [45] эффект присутствия паров воды на характеристики водородного насоса был детально исследован. Водород может быть извлечен из паров воды при использовании водородного насоса, если приложенное напряжение превышает напряжение разложения молекулы воды. В тестах с гелием, содержащим пары воды, наблюдаемая скорость переноса была в соответствии с теоретически рассчитанными значениями, что демонстрирует возможность извлечения водорода из молекул воды через мембрану. Но результаты, полученные в экспериментах с тройной смесью  $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{He}$  отклонялись от

теоретических значений. Это объясняется увеличением напряжения вследствие роста парциального давления водорода на катоде, которое в свою очередь приводит к увеличению напряжения разложения воды. Также отмечено, что  $\text{SrCe}_{0.95}\text{Yb}_{0.05}\text{O}_{3-\alpha}$  является нестехиометрическим материалом, который образует пары воды в присутствии водорода при высокой температуре ( $\sim 600^\circ\text{C}$ ). Таким образом, необходим керамический материал, не обладающий восстановительной способностью при высокой температуре или имеющий высокую проводимость при низкой, чтобы преодолеть указанные выше недостатки процесса. Альтернативным решением может быть разработка метода фиксирования кислорода в керамическом материале. И то, и другое невозможно при состоянии развития техники в настоящий момент.

Для смеси водород-дейтерий также наблюдается изотопный эффект. По-видимому, на поверхности протон-проводящей мембраны происходит обмен изотопами, влияющий на экспериментальные результаты [57].

Ион-проводящие мембраны были также предложены и успешно продемонстрированы в качестве высокочувствительных сенсоров для трития с пределом обнаружения  $5 \times 10^{-4}$  Бк/см<sup>3</sup> [58]. Однако, несмотря на полную совместимость этих мембран с тритием, их практическое применение остается проблематичным.

### 1.3.5 Цеолитные мембраны

*К сожалению, ни один из вышеописанных мембранных материалов не удовлетворяет требованиям СВТ. Поэтому ТЛК предложила использовать цеолитные мембраны на стадии предварительного концентрирования перед ПЕРМКАТ. Цеолиты являются полностью тритий-совместимыми и широко используются в качестве адсорбентов для трития. Применение цеолитных мембран может обеспечить непрерывный процесс разделения при минимальном загрязнении оборудования тритием. В главе 1.3.5 рассмотрены основные газоразделительные процессы, характерные для цеолитных мембран и выявлена необходимость систематического экспериментального исследования цеолитных мембран для разделения смесей гелия и изотопов водорода .*

### 1.3.5.1 Структура и свойства цеолитных мембран

Цеолиты – алюмосиликатные кристаллические материалы, имеющие регулярную микропористую (< 2 нм) структуру, которая состоит из тетраэдрических групп  $\text{SiO}_4$  и  $\text{AlO}_4$ , образующих кольцевые конфигурации, связанные между собой общим атомом кислорода. Они образуют трехмерную систему полостей и каналов, размер которых характеризуется количеством тетраэдров в структуре кольца [59]. Цеолиты могут быть классифицированы по размеру пор [60]:

- Большие поры: 12 тетраэдров в кислородном кольце, например цеолиты X и Y;
- Средние поры: 10 тетраэдров в кислородном кольце, например ZSM-5;
- Маленькие поры: 8 тетраэдров в кислородном кольце, например цеолит A;
- 6 тетраэдров в кислородном кольце, например содалит.

Химически цеолиты могут быть представлены общей эмпирической формулой:  $M_{2/n}O \cdot Al_2O_3 \cdot ySiO_2 \cdot wH_2O$ , где  $M$  – элемент I или II группы периодической системы, такой как натрий, калий, кальций или магний,  $y = 2 - 10$ ,  $n$  - валентность катиона  $w$  – количество молекул воды в структуре цеолита [61].

В настоящее время известны около 132 различных структурных типов цеолитов, каждый со своим особенным размером пор, формой и системой каналов. Диапазон размера пор составляет  $0.3 \div 2$  нм [62]. В соответствии с симметрией в их структуре цеолиты обычно названы трехбуквенным кодом, зафиксированным в международной цеолитной организации (IZA). Маленькие и хорошо организованные поры наделяют цеолиты свойствами молекулярных сит с очень развитой специфической площадью поверхности, часто до несколько сотен квадратных метров на грамм [63].

Цеолиты в-основных известны как порошкообразные или гранулированные материалы с хорошими адсорбционными свойствами. Тем не менее они также могут быть синтезированы в виде тонких слоев на различных подложках из металла, стекла или керамики, что позволяет получать мембраны для разделения газов и жидкостей [64]. Слои цеолитов должны состоять из сросшихся друг с другом кристаллов с хорошей адгезией к материалу подложки, которые образуют непрерывный бездефектный слой. В таких мембранах межкристаллические полости, которые считаются дефектами, малы, что обеспечивает хорошие газоразделительные свойства.

В таблице 1.4 перечислены наиболее часто встречающийся цеолиты. Среди них NaA, один из цеолитов LTA (Linde Type A), и MFI (Mordernite Framework Inverted) чаще всего описываются в литературе как мембранные материалы [65] - [66]: Цеолиты MFI разделены на две группы: силикалит – 1 и ZSM – 5 (Zeolite Socony Mobile – 5), в зависимости от соотношения Si/Al

в их структуре. Недавно также сообщалось о цеолитах DDR (Deca-Dodecasyll 3R) и SOD (содалит) как о новых мембранных материалах с интересными перспективными свойствами для газоразделения.

Таблица 1.4. Наиболее производимые цеолиты

Тип	Пример	Si/Al	Размер пор, А
А-Туре (LTA)	NaA	1	4.1
	KA	1	3.8
	CaA	1	4.6
Х-Туре	FAU	1.5	7.4
У-Туре	FAU	2-3	7.4
Т-Туре	ERI	3	3.6×5.1
	OFF	3	3.6×4.9; 6.7×6.8
MFI	ZSM-5	15-1000	5.1×5.5; 5.3×5.6
	Силикалит	>1000	5.1×5.5; 5.3×5.6

### 1.3.5.2 Транспорт газов в цеолитных мембранах

В этой главе рассмотрены существующие модели механизмов транспорта в цеолитных мембранах, возможных для компонентов экстракта бланкета. Понимание переноса молекул в порах цеолитов может помочь оценить перспективность мембраны в данном процессе разделения и выбрать подходящую на основе знаний о ее структуре.

Транспорт веществ в порах цеолитов осуществляется в пять стадий, схематически представленных на Рис. 1.10:

1. Адсорбция из газовой фазы на внешней поверхности мембраны.
2. Транспорт молекул с внешней поверхности в цеолитные поры.
3. Диффузия внутри цеолитных пор.
4. Транспорт молекул из цеолитных пор к внешней поверхности
5. Десорбция с внешней поверхности в газовую фазу

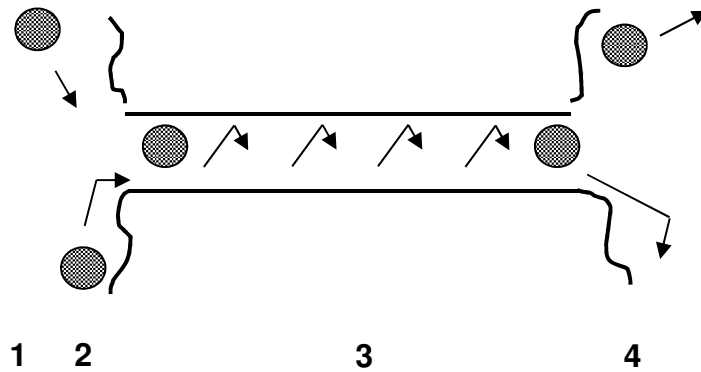


Рис. 1.10. Схематическое представление пяти стадий транспорта молекул в цеолитных порах (воспроизведено [67]).

Математически транспорт в цеолитах описывается первым законом Фика:

$$J_x = -D \frac{dc}{dx} \quad (1.9)$$

где  $J_x$  – поток компонента через мембрану, моль/м<sup>2</sup>·с

$D$  – коэффициент диффузии компонента в мембране, м<sup>2</sup>/с

Коэффициент диффузии может быть записан следующим образом:

$$D = \frac{1}{Z} u \lambda \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (1.10)$$

Фактор  $\frac{1}{Z}$  описывает вероятность молекул перепрыгнуть из одного из  $Z$  соседних центров адсорбции в другой; скорость  $u$ , м/с диффундирующих молекул и длина свободного пробега  $\lambda$ , м зависят от механизма диффузии;  $E$  – энергия активации диффузии, Дж/моль,  $T$  – температура, К.

В работе [68] предложена транспортная модель, полагающая существование двух экстремальных случаев движения молекул при низкой заполненности цеолитных пор:

- Состояние активированного переноса: молекулы внутри цеолита сохраняют подвижность, при этом перемещение с одного адсорбционного центра на другой затруднено, для этого необходимо преодолеть энергетический барьер
- Состояние твердой вибрации: молекулы внутри цеолита прочно связаны с его структурой.

В общем случае, взаимодействие газ-цеолит преобладает при низких концентрациях, а газ-газ – при высоких.

Диффузия в цеолитах считается активированным процессом. Молекулы покидают одну равновесную позицию, перемещаясь к другой, если они получают достаточно энергии при термическом взаимодействии с окружающей средой. Эта энергия должна быть выше или равна

энергии активации молекулы. В состоянии активированного переноса энергия активации в основном необходима для преодоления структурных препятствий в цеолите, поэтому она называется конфигурационной энергией активации. В состоянии твердой вибрации, в котором сильно взаимодействие молекул с цеолитом, энергия активации называется десорбционной. Реальная энергия активации процесса является обычно комбинацией этих двух типов.

В состоянии активированного переноса коэффициент диффузии описывается следующий образом:

$$D_{GT} = \frac{1}{Z} \sqrt{\frac{8kT}{\pi M}} \lambda \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (1.11)$$

В состоянии твердой вибрации:

$$D_S = \frac{1}{z} v_e \lambda^2 \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \quad (1.12)$$

Где  $v_e$  – частота вибрации твердой матрицы, 1/с

$k$  – константа Больцмана, Дж/К

$M$  – молекулярная масса молекул, кг/моль

В работе [69] эта модель адаптирована для описания влияния температуры на транспорт молекул в цеолитах. В области низких температур в цеолите существует адсорбированная фаза, которая уменьшается при возрастании температуры, пока совсем не исчезнет. Тогда диффузия происходит в газовой фазе. Оба механизма вносят свой вклад в транспорт через цеолитную мембрану при данной температуре [69]:

$$J_x^{total} = J_x^S + J_x^{GT} \quad (1.13)$$

Где  $J_x^{total}$  – общий поток через мембрану в стационарном состоянии, моль/м<sup>2</sup>·с

$J_S$  – поток через мембрану вследствие поверхностной диффузии, моль/м<sup>2</sup>·с

$J_{GT}$  – поток через мембрану вследствие активированной диффузии, моль/м<sup>2</sup>·с

Диффузия молекул в адсорбированной фазе или в состоянии твердой вибрации обычно называется поверхностной. Коэффициент поверхностной диффузии является функцией количества адсорбированных молекул. Так, ур. (1.12) было преобразовано в [69] в:

$$D_S(q) = D_S^0(q) \exp\left(-\frac{E_{D,S}}{RT}\right) \quad (1.14)$$

где  $D_S^0(q)$  – лимитирующий коэффициент диффузии, не зависящий от температуры

$D_S(q)$  – коэффициент поверхностной диффузии, м<sup>2</sup>/с

$E_{D,S}$  – энергия активации поверхностной диффузии, Дж/моль

В соответствии с первым законом Фика поток через мембрану, определяемый поверхностной диффузией, может быть записан в следующем виде:

$$J_x^S = -\varepsilon\rho D_s(q) \frac{dq}{dx} \quad (1.15)$$

Где  $\varepsilon$  - пористость цеолита

$\rho$  – плотность цеолита, кг/м<sup>3</sup>

Для описания сорбции газов в цеолитах часто используется изотерма Ленгмюра:

$$\theta = \frac{q}{q_{sat}} = \frac{bP}{1 + bP} \quad (1.16)$$

где  $q_{sat}$  – адсорбционная емкость цеолита, моль/кг

$q$  – концентрация молекул в цеолите, моль/кг

$b$  – параметр Ленгмюра

Считая фракционную занятость  $\theta$  параметром, зависящим от температуры, следующее выражение для параметра Ленгмюра может быть получено:

$$b = b^0 \exp\left(\frac{Q_{ads}}{RT}\right) = \exp\left(\frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT}\right) \quad (1.17)$$

где  $\Delta H$ , Дж/ моль и  $\Delta S$ , Дж/моль К– энтальпия и энтропия адсорбции. Оба эти параметра считаются постоянными.

В случае активированного переноса коэффициент диффузии описывается ур. (1.11), а поток газа через мембрану:

$$J_x^{GT} = -\varepsilon D_{GT} \frac{1}{RT} \frac{dp}{dx} \quad (1.18)$$

где  $D_{GT}$  – коэффициент активированной диффузии, м<sup>2</sup>/с

Объединяя (1.15) и (1.18), поток газа через цеолитную мембрану может быть выражен:

$$J_x^{total}(T) = \varepsilon \left[ \rho q_{sat} D_s^0(0) \frac{1}{1 - \theta} \exp\left(-\frac{E_{D,S}}{RT}\right) \frac{d\theta}{dx} + \frac{\lambda}{Z} \sqrt{\frac{8}{\pi MRT}} \exp\left(-\frac{E_{D,GT}}{RT}\right) \frac{dp}{dx} \right] \quad (1.19)$$

Эта теоретическая работа подтверждена экспериментами с легкими и инертными газами, а также с углеводородами при температуре -83 – 407°С, демонстрируя наличие двух механизмов диффузии.

Для демонстрации эффекта двух диффузионных механизмов на Рис. 1.11 приведено типичное поведение проницаемости чистого газа в зависимости от температуры. При низкой



температуре количество сорбированного газа велико; при повышении температуры оно уменьшается, тогда как подвижность молекул возрастает (AB на кривой). После некоторой температуры увеличение подвижности уже не компенсирует уменьшение адсорбированной фазы (BC на кривой). В точке С количество молекул в цеолите не имеет значения. В части ABC адсорбция с последующей поверхностной диффузией играет доминирующую роль в транспорте через мембрану. При дальнейшем увеличении температуры (CD на кривой), перенос через мембрану осуществляется кинетически (активированная диффузия).

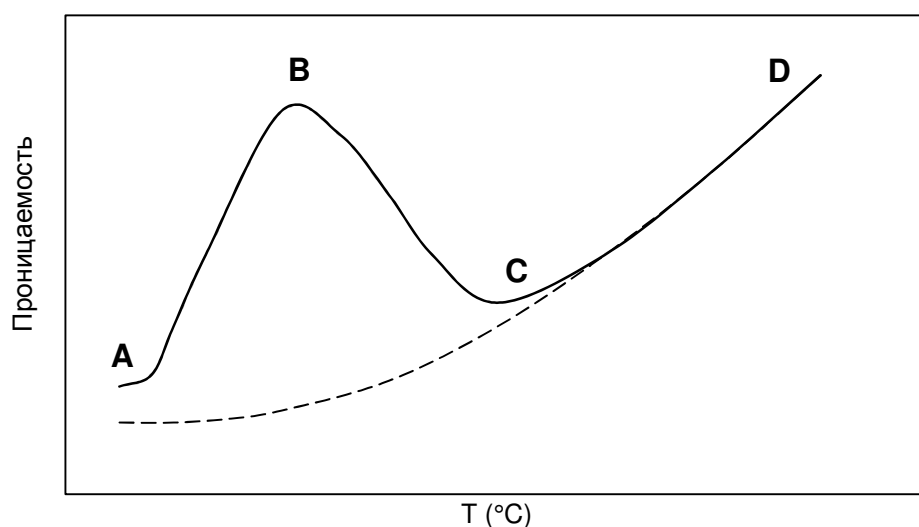


Рис. 1.11. Типичная зависимость проницаемости индивидуального газа от температуры (воспроизведено из [70]).

В случае разделения смесей селективная адсорбция является определяющей стадией процесса. Один из компонентов может сорбироваться преимущественно, затрудняя транспорт других компонентов смеси. Транспорт через цеолитную мембрану также может осуществляться и в нецеолитных порах, если они присутствуют в структуре, внося вклад в общий поток через мембрану. Если эти полости не слишком большие, так что длина свободного пробега молекулы значительно больше диаметра поры, то транспорт через мембрану контролируется диффузией Кнудсена, которая происходит, если вероятность столкновения молекулы со стенками поры больше, чем с другими молекулами [70]. Коэффициент диффузии может быть записан следующим образом [71]:

$$D^{Kn} = \frac{d_p}{3} \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} \quad (1.20)$$

где  $d_p$  – диаметр поры (м)

Тогда поток через мембрану принимает вид:

$$J_x^{Kn} = -\frac{d_p}{3} \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} \frac{dc}{dx} \quad (1.21)$$

В соответствии с законом Грэма селективность Кнудсена обратно пропорциональна корню квадратному масс диффундирующих компонентов:

$$\alpha_{j/k}^{Kn} = \sqrt{\frac{M_k}{M_j}} \quad (1.22)$$

Так, селективность Кнудсена для газов, использованных в данной работе,  $\alpha_{H_2/He}^{Kn} = 1.4$ . Это значение слишком низкое для эффективного разделения, т.е. преобладание диффузии Кнудсена нежелательно.

Более общее выражение для транспорта в цеолитах разработано на основе формулировки Максвелла – Стефана. Она учитывает, что в смеси сила должна быть применена к каждому из ее компонентов, чтобы вызвать между ними относительное движение. Для идеального газа эта сила может быть выражена через градиент химического потенциала. С другой стороны она уравновешена трением между компонентами смеси [72]. Тогда, баланс сил может быть записан в виде:

$$-\nabla_{T,p}\mu_j = \frac{RT}{D_{jk}^{MS}} x_k (u_j - u_k) \quad (1.23)$$

где  $\nabla_{T,p}\mu_j$  – градиент химического потенциала

$D_{jk}^{MS}$  – коэффициент диффузии Максвелла – Стефана, м/с

$x_k$  – мольная концентрация компонента

$u_j, u_k$  – скорости компонентов  $j$  и  $k$  в поре, м/с

Для применения формулировки Максвелла – Стефана к транспорту в цеолитах, мембрана определяется как компонент 2 [73]. По аналогии с мольной фракцией используется фракционная занятость, определенная ур. (1.16). В случае диффузии двойной смеси ур. (1.23) принимает вид [74]:

$$-\nabla_{T,p}\mu_j = \frac{RT}{D_{jk}^{MSS}} \theta_k (u_j - u_k) + \frac{RT}{D_{j,vac}^{MSS}} \theta_{vac} (u_j - u_{vac}) \quad (1.24)$$

$D_{jk}^{MS}$  определяет взаимодействие между молекулами компонент  $j$  и  $k$ , тогда как  $D_{jk}^{MSs}$  и  $D_{j,vac}^{MSs}$  ответственны за взаимодействие между молекулами компонента  $j$  и между молекулами  $j$  и цеолитом, соответственно.

При диффузии индивидуального компонента ур. (2.24) преобразовывается в:

$$-\nabla_{T,p}\mu_j = \frac{RT}{D_{j,vac}^{MSs}} \theta_{vac} (u_j - u_{vac}) \quad (1.25)$$

Выражение для потока через цеолитную мембрану записано следующим образом:

$$J_j = -c_s D_{j,vac}^{MSs} \Gamma \nabla_{T,p} \theta_j = -D_{j,vac}^{MSs} \Gamma \nabla_{T,p} c_1 \quad (1.26)$$

где

$$c_j = c_s \theta_j \quad (1.27)$$

и

$$\Gamma = \frac{\partial \ln f_j}{\partial \ln \theta_j} \quad (1.28)$$

Для изотермы адсорбции Ленгмюра:

$$\Gamma = \frac{1}{1 - \theta_j} \quad (1.29)$$

Применяя формулировку Максвелла-Стефана к поверхностной адсорбции, поток компонента  $j$  может быть записан, как в работе [72]:

$$J_s = -\rho \varepsilon q_{sat} D_j^{MSs} \nabla \theta_j \quad (1.30)$$

Если компоненты обладают слабыми адсорбционными свойствами, как водород и гелий, используемые в данной работе,  $D_j^{MSs}$  практически не зависит от занятости цеолита и может быть заменен на  $D_S^0(0)$  из ур. (1.30) [74]. Принимая во внимание изотерму Ленгмюра для сорбции и поверхностную диффузию и используя ур. (1.16), (1.17), (1.26), (1.29), (1.30) выражение для потока через мембрану (абсолютное значение) может быть записано [75], [76]:

$$|J_s| = \frac{q_{sat} \rho \varepsilon D_S^0(0)}{\tau \delta} \ln \left[ \frac{1 + \left(\frac{p_R}{p_0}\right) \exp\left(\frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT}\right)}{1 + \left(\frac{p_p}{p_0}\right) \exp\left(\frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT}\right)} \right] \times \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (1.31)$$

где  $\tau$  – извилистость пор цеолита

$p_p$  – давление пермеата, Па

$p_r$  – давление ретентата, Па

$p_0$  – стандартное атмосферное давление, 101325 Па

$\delta$  – толщина селективного слоя, мкм

Ур. (1.31) позволяет предсказать максимум на кривой зависимости проницаемости пенетрантов от температуры в цеолитных мембранах, если энергии активации поверхностной сорбции меньше теплоты сорбции [77]. При этом для простых газов максимум на зависимости отсутствует и поток через мембрану увеличивается, если  $E_{D,S} > Q_{ads}$ , и уменьшается, если  $E_{D,S} < Q_{ads}$ . Ур. (1.31) использовано в главе 3.1.1 для сравнения экспериментальных значений с теоретическими.

Для компонентов с разной емкостью адсорбции изотерма Ленгмюра не описывает процесс сорбции с требуемой адекватностью. В этом случае применяется теория IAST (Ideal Adsorbed Solution Theory) [73], [78]. В целом, метод Максвелла-Стефана позволяет предсказывать диффузию компонентов смеси, если доступна информация о коэффициентах диффузии.

Описанные выше модели применимы к неконденсируемым газам. В случае проницаемости паров воды молекулы, сорбированные в цеолитных порах, могут быть перенесены в нецеолитные полости и сконденсироваться, если давление пара в поре ниже давления насыщенных паров. Как следствие, нецеолитные полости будут заполнены конденсатом, который переносится через мембрану под действием разницы гидростатического давления мениска или давления капиллярного всасывания. [79].

Поток воды в цеолитных порах происходит за счет поверхностной диффузии (ур. (1.15)). В работе [79] выражение для потока конденсированных молекул в нецеолитных порах было получено комбинацией уравнения Кельвина:

$$RT \ln \left( \frac{p_{sat}^{cap}}{p_{sat}} \right) = -2V_L \cos \frac{\varphi}{r} \quad (1.32)$$

С уравнением Юнга-Лапласа:

$$\Delta p = 2\sigma \cos \frac{\varphi}{r} \quad (1.33)$$

И уравнением Дарси:

$$J = \frac{k}{\mu_L \delta} \Delta(p - \rho_L g z) \quad (1.34)$$

Так, поток конденсата в нецеолитных порах записан в следующем виде:

$$J_w = \left( \frac{k \rho_L RT}{\mu_L V_L \delta} \right) \ln \left( \frac{p_{sat}^{cap}}{p_{sat}} \right) \quad (1.35)$$

Где  $p_{sat}^{cap}$  – давление насыщенного пара в капиллярах, Па

$p_{sat}$  – давление насыщенного пара при стандартных условиях, Па

$V_L$  – объем жидкости, м<sup>3</sup>

$\varphi$  – контактный угол, °

$r$  – радиус нецеолитной поры, м

$\sigma$  – поверхностное натяжение, Н/м

$\mu_L$  – вязкость жидкости, Па·с

$\delta$  – толщина цеолита, м

В работе [79] также подчеркнуто, что поток воды через мембрану зависит от ее внутренних свойств мембраны, а также от параметров процесса, таких как разница парциального давления воды и температура.

В заключение, на основании данных о диаметре пор цеолитных мембран и кинетических диаметров молекул воды, водорода и гелия, можно сделать вывод, что для компонентов экстракта blankets вероятны поверхностная, активированная или диффузия Кнудсена. Лучшее разделение может быть достигнуто при реализации механизма конкурентной сорбции компонентов смеси с последующей поверхностной диффузией. Если один из компонентов преимущественно сорбируется в цеолитной мембране и диффундирует в адсорбированной фазе, это может препятствовать транспорту другого компонента, что приводит к высокой селективности разделения. В то же время при реализации механизма диффузии Кнудсена не приходится ожидать высокой селективности,  $\alpha_{H_2/He}^{Kn} = 1.4$ . Значение селективности, определяемой активированной диффузией предположительно близко к этому значению. Это означает, что требования к качеству мембраны включают в себя однородную бездефектную цеолитную структуру без нецеолитных пор и каналов, в которых возможна диффузия Кнудсена. Проведение разделения при повышенных температурах, когда активированная диффузия является доминирующим процессом также не рекомендовано из-за ожидаемой низкой селективности процесса. Удовлетворительное математическое описание процесса предоставляет формулировка Максвелла – Стефана, если присутствует информация о соответствующих коэффициентах диффузии. При разделении паров воды при низкой концентрации существование режимов поверхностной и газовой диффузии также вероятно, тогда как при высоких концентрациях воды возможна капиллярная конденсация. При этом явлении мембрана обладает абсолютной селективностью по воде вследствие блокирования пор для транспорта других компонентов. Тем не менее, эти предположения должны быть экспериментально проверены, т.к. структура и свойства каждой цеолитной мембраны зависят от метода синтеза, толщины цеолитного слоя и материала подложки.

### 1.3.6 Цеолитные мембраны для выделения водорода и паров воды из газовых смесей

#### 1.3.6.1 Цеолитные мембраны MFI

Мембраны MFI являются одними из самых изученных цеолитных мембран. Их структура содержит два вида каналов: прямые каналы размера  $0.54 \times 0.56$  нм и синусоидальные каналы размера  $0.51 \times 0.55$  нм [80]. Такое строение каналов делает MFI привлекательной для применения в нефтехимической промышленности, т.к. оно близко к размеру некоторых органических молекул [81]. Разделительные свойства мембран для выделения водорода также привлекли внимание исследователей благодаря возможности применения в процессах дегидрирования изобутана [82]. Удаление водорода из зоны реакции смещает баланс в сторону ее продуктов и увеличивает таким образом конверсию. Кроме того, проницаемость водорода часто измеряется для определения качества мембраны [81], [83], [84], т.е. данные по водороду присутствуют в литературе в широком диапазоне температуры, по крайней мере для чистого газа. Однако, они, как и данные о механизме транспорта зачастую противоречивы.

Рядом ученых механизм диффузии Кнудсена считается доминирующим при транспорте водорода и гелия [70], [80], [85]. В работе [70] была изучена проницаемость нескольких простых газов, в т.ч водорода, в диапазоне температур до  $280^\circ\text{C}$  через трубчатую мембрану с селективным слоем из силикалита – 1 толщиной 2 мкм, синтезированного наложке из оксида алюминия. Отмечено уменьшение проницаемости водорода при увеличении температуры, как показано на Рис. 1.12. Определенная по Рис. 1.12 проницаемость водорода составляет  $\sim 8 \times 10^{-6}$  моль/ $\text{м}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{Па}$ . Этот результат интерпретирован в [70] наличием дефектов или нецеолитных пор в структуре мембраны, в которых происходит диффузия Кнудсена. Адсорбция водорода на цеолите при комнатной температуре считается незначительной, что приводит к преобладанию активированной диффузии в цеолитных порах. В этом случае проницаемость водорода в бездефектной мембране должна экспоненциально увеличиваться с ростом температуры. Реализация механизма диффузии Кнудсена выявляет наличие нецеолитных пор в структуре мембраны.

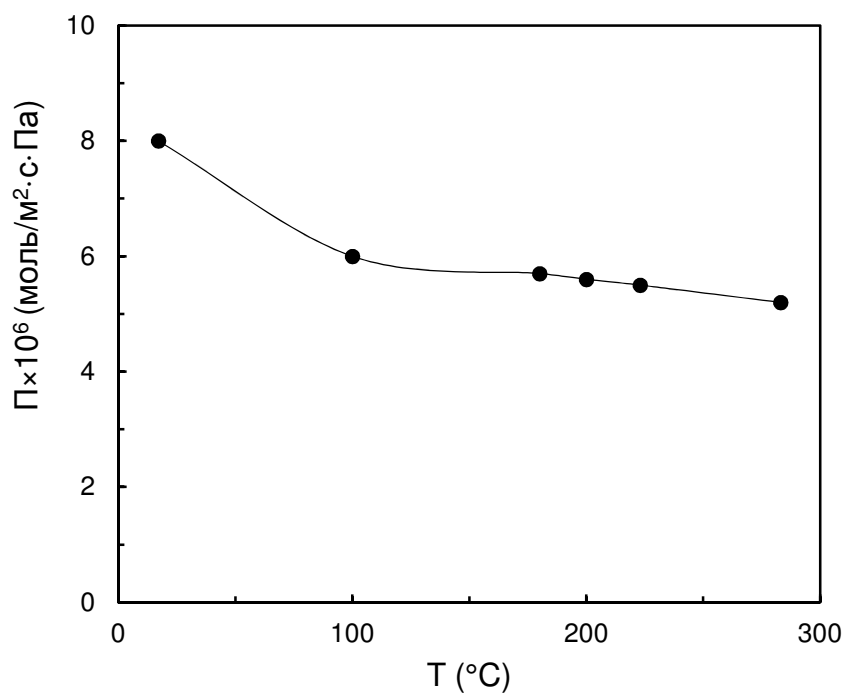


Рис. 1.12. Зависимость проницаемости водорода в цеолитной трубчатой мембране MFI (силикалит – 1) с селективным слоем толщиной 2 мкм от температуры (воспроизведено из [70]).

Механизм диффузии Кнудсена также продемонстрирован для дисковых MFI мембран, синтезированных на подложке из оксида алюминия. Мембраны были получены методом вторичного роста с толщиной слоя цеолита ~7 мкм [80] и кристаллизацией *in-situ* с толщиной селективного слоя ~2 мкм [85]. Данные, полученные на этих исходных мембранах, представлены на Рис. 1.13. Наблюдаемая проницаемость водорода и гелия снижается с ростом температуры, выявляя наличие дефектов в структуре мембраны. К тому же мембрана из работы [85] обладает проницаемостью на один порядок выше, чем мембрана из [80].

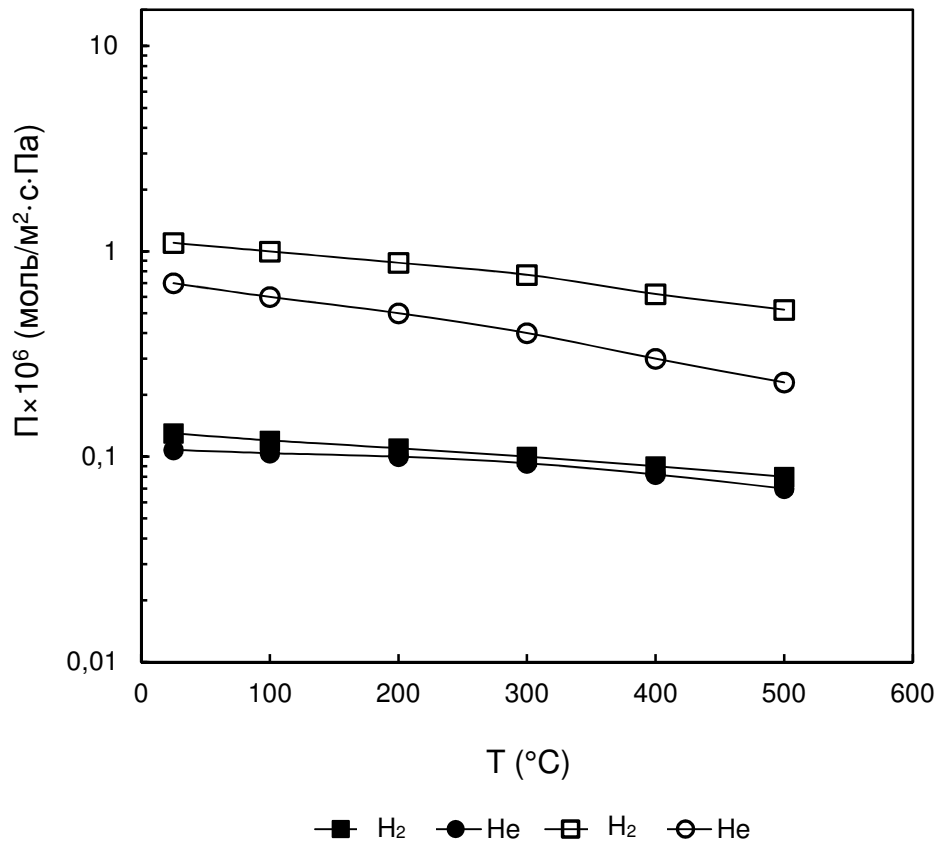


Рис. 1.13. Зависимость проницаемости водорода и гелия от температуры в исходных дисковых MF1 мембранах (закрытые символы: воспроизведено из [80]; открытые символы: воспроизведено из [85])



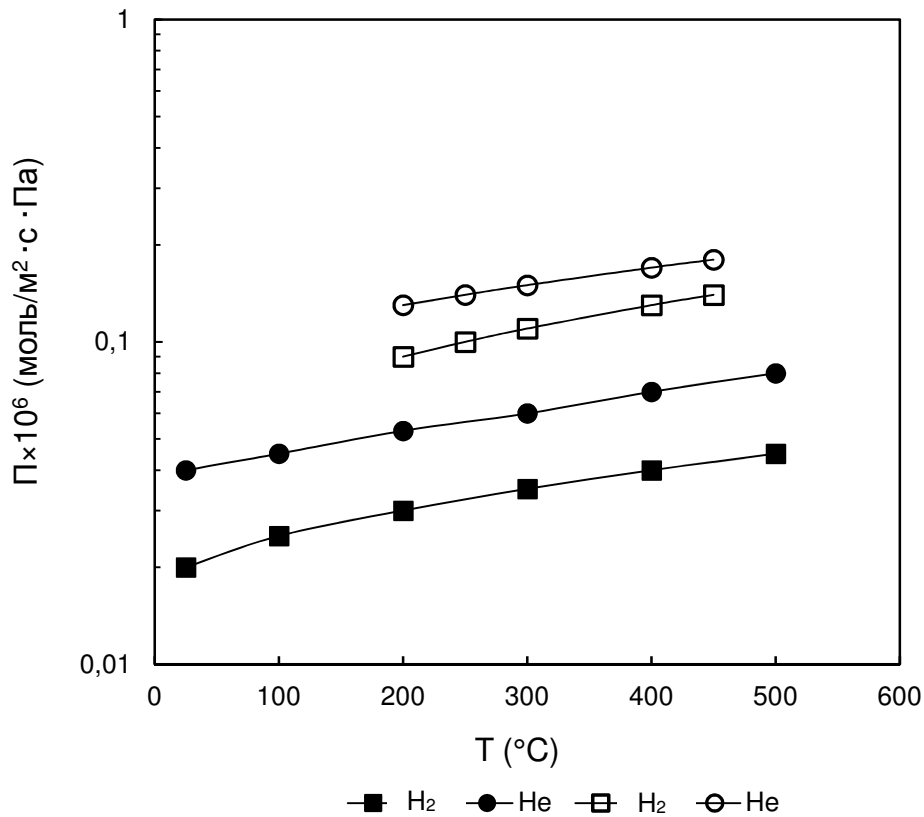


Рис. 1.14. Проницаемость водорода и гелия в дисковых MFI мембранах после модификации (закрытые символы: воспроизведено из [80]; открытые символы: воспроизведено из [85])

После предварительных измерений проницаемости обе мембраны были модифицированы помещением в атмосферу метил-диэтоксилана, чтобы исключить цеолитные поры из процесса переноса. Проницаемость водорода и гелия в модифицированных мембранах уменьшилась в 4 и 5 раз, соответственно. В дополнение была продемонстрирована иная зависимость проницаемости от температуры, как показано на Рис. 1.14. В модифицированных мембранах проницаемость обоих газов увеличивается с ростом температуры, что выявляет механизм активированной диффузии. Более того, проницаемость гелия выше, чем у водорода. Этот факт объясняется возможным образованием аморфного слоя оксида кремния в порах MFI мембраны, что уменьшает их размер.

Активированная диффузия в сочетании с поверхностью как механизм транспорта газов в цеолитных мембранах также часто экспериментально подтверждается. Так, проницаемости водорода и гелия через дисковую мембрану MFI (силикалит), синтезированную на металлической подложке с толщиной слоя 50 – 60 мкм, были изучены в температурном интервале - 83 – 407°C [69]. Проницаемость водорода и гелия имеет минимальное значение при ~27°, которая затем возрастает, что находится в соответствии с предположением о реализации

механизма газовой диффузии. В этой работе были определены коэффициенты поверхностной диффузии при использовании уравнения (2.15), которые представлены на Рис. 1.15 для различных пенетрантов как функция кинетического диаметра молекулы газа. Коэффициенты поверхностной диффузии остаются неизменными до кинетического диаметра 0.3 нм, что включает как водород, так и гелий. На Рис. 1.16 представлены проницаемости легких и инертных газов, а также углеводородов в зависимости от кинетического диаметра при 400°C. Отмечено, что проницаемость уменьшается с ростом кинетического диаметра молекул.

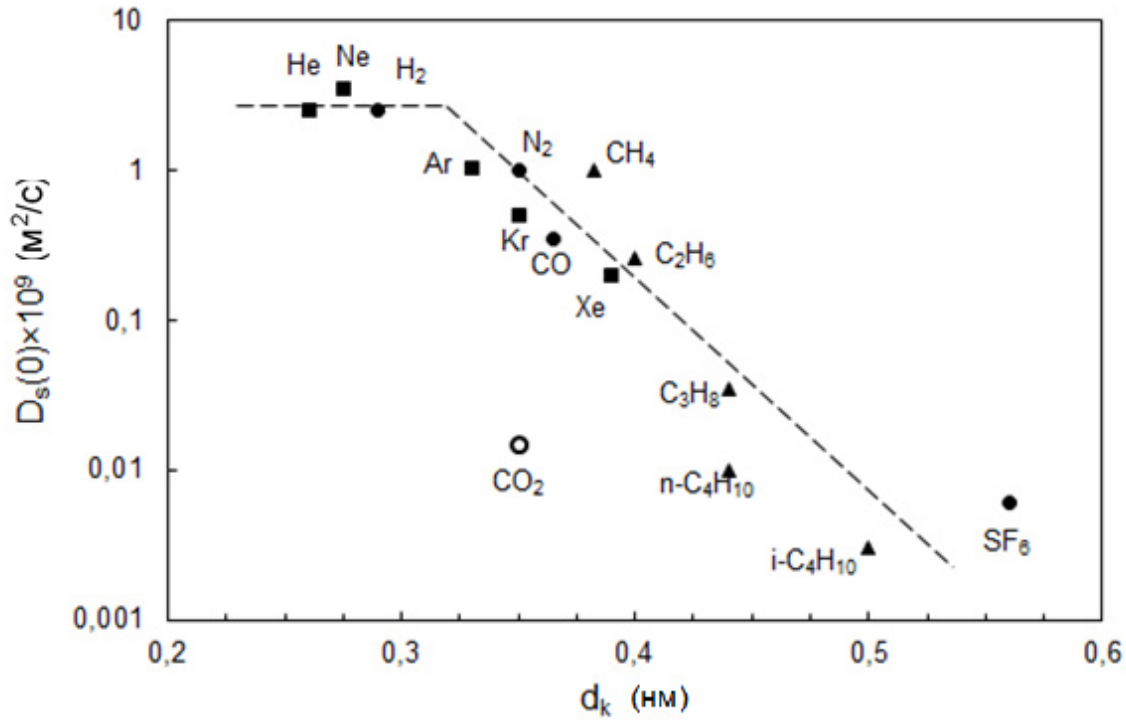


Fig. 1.15. Коэффициенты поверхностной диффузии индивидуальных компонентов как функция кинетического диаметра пенетранта в дисковой мембране MFI (силикалит), синтезированной на металлической подложке с толщиной слоя 50 – 60 мкм (воспроизведено из [69])

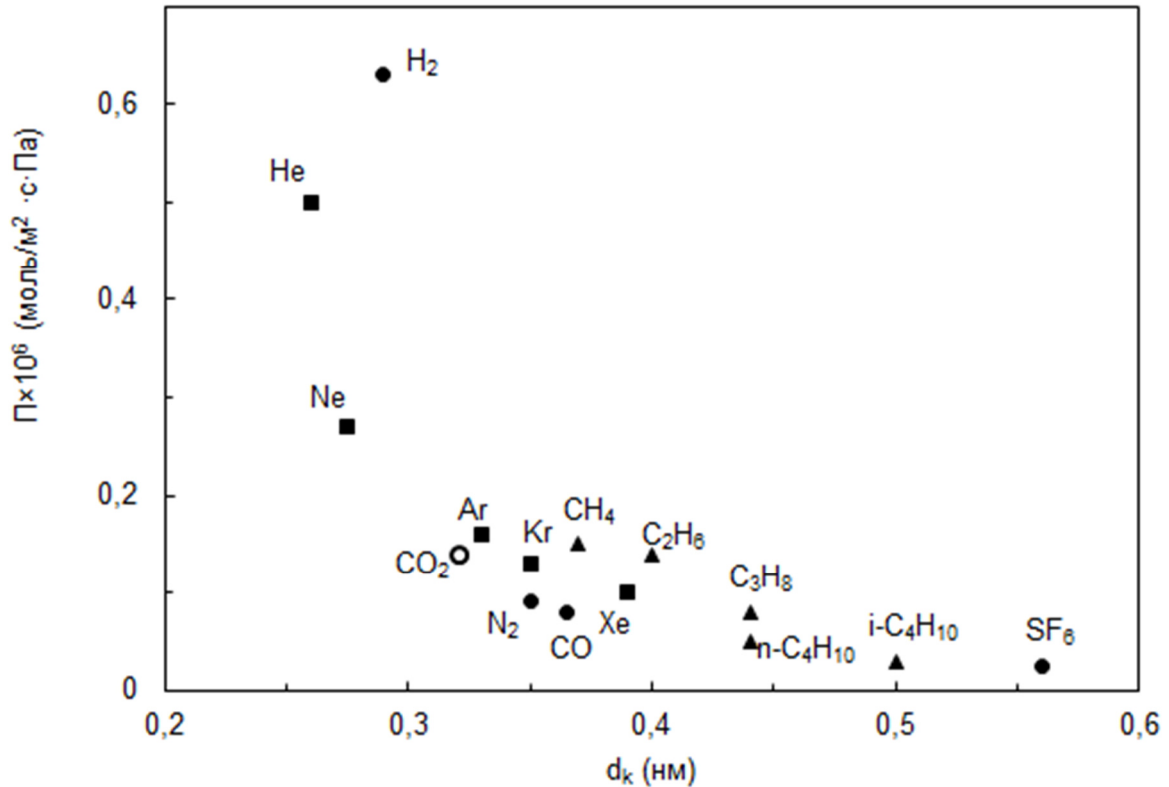


Рис. 1.16. Зависимость проницаемости индивидуальных газов от кинетического диаметра молекул газа в дисковой мембране MFI (силикалит), синтезированной на металлической подложке с толщиной слоя 50 – 60 мкм (воспроизведено [69])

В работе [86] проницаемость гелия в зависимости от температуры в дисковой мембране из силикалита - 1 с селективным слоем 30 мкм, измеренная в диапазоне 23-297°C, имеет слабо выраженный минимум. Эта зависимость представлена на Рис. 1.17. Предполагается участие нескольких транспортных механизмов в общем переносе через эту мембрану. Активированная диффузия имеет место при высокой температуре. При температуре до 30°C проницаемость уменьшается, что может быть вызвано, по мнению авторов, как диффузией Кнудсена в нецеолитных, так и поверхностной диффузией в цеолитных порах. Экспериментально подтвержден вклад этих обоих механизмов в общий транспорт при температуре до 30°C, несмотря на то, что гелий является слабо сорбирующимся компонентом. При температуре выше 30°C преобладает активированная диффузия. Проницаемость гелия при 30°C составляет  $0.17 \times 10^{-6}$  моль/м<sup>2</sup>·с·Па.

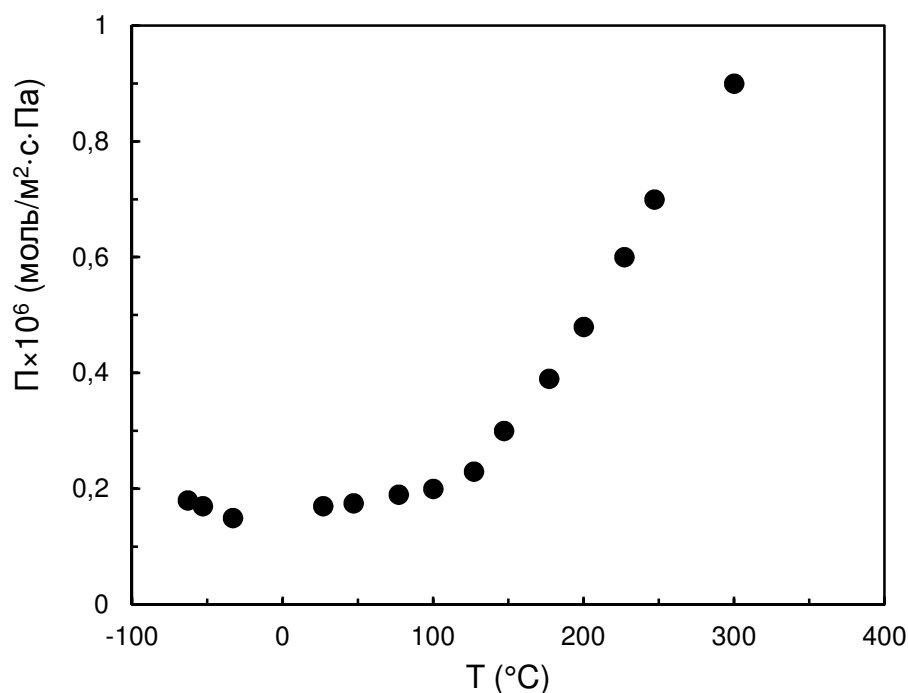


Рис. 1.17. Зависимость проницаемости гелия от температуры в дисковой мембране из силикалита - 1 (воспроизведено из [86]).

В работе [87] сообщается о вкладе поверхностной диффузии в общий транспорт гелия, несмотря на то, что он обладает слабой адсорбцией, через дисковую мембрану из силикалита – 1 с селективным слоем толщиной 10 мкм, полученным на металлической подложке, покрытой оксидом титана. Установлено увеличение потока гелия через мембрану с ростом трансмембранного давления при температуре выше 200°C. Этот факт объясняется вкладом вязкого течения в дефектах цеолитной структуры. С другой стороны, при температуре до 100°C эффект вязкого течения не наблюдается. В работе [87] выдвинута версия о термическом расширении слоя цеолита, которое приводит к деформации мембраны в модуле. Проницаемость гелия увеличивается в диапазоне температуры 30 – 300°C, выявляя наличие механизма активированной диффузии. Проницаемость гелия при 30°C составляла  $0,5 \times 10^{-6}$  моль/м<sup>2</sup>·с·Па.

Подобное поведение проницаемости наблюдается для водорода в работе [88] в трубчатой ZSM-5 мембране, полученной на подложке из  $\alpha$ - и  $\gamma$ -оксида алюминия из двух цеолитных гелей с разным соотношением Si/Al (600 and 100) тремя разными методами. Результаты сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) показали образование непрерывного слоя из ZSM-5 толщиной ~ 20 – 25 мкм на внутренней стороне трубчатых подложек из  $\alpha$ - и  $\gamma$ -оксида алюминия. Третья мембрана была получена распределением частиц цеолита внутри пор подложки из  $\alpha$ -оксида алюминия, однако, поры не были полностью заполнены цеолитом. Температурная зависимость проницаемости водорода в двух мембранах, полученных различными методами, показана на Рис. 1.18. Мембрана, полученная путем наполнения трубчатой подложки из  $\gamma$ -алюминия цеолитным

гелем, демонстрирует монотонное увеличение проницаемости с ростом температуры. Измеренная проницаемость водорода составила  $\sim 1.8 \times 10^{-6}$  моль/м<sup>2</sup>·с·Па при комнатной температуре, что на один порядок выше, чем в работе [86]. В то же время температурная зависимость проницаемости мембраны, полученной при прокачке цеолитного геля через трубчатую подложку, имеет минимум при 77°C. Проницаемость водорода в этой мембране при комнатной температуре  $3.7 \times 10^{-6}$  моль/м<sup>2</sup>·с·Па, что в два раза выше, чем у предыдущей. При этом мембрана с распределенными в порах подложки частицами цеолита имеет аналогичную температурную зависимость проницаемости водорода, что и первая мембрана из этой работы, но ее проницаемость при комнатной температуре  $0.12 \times 10^{-6}$  моль/м<sup>2</sup>·с·Па, что существенно ниже. Был сделан вывод, что метод получения цеолитной мембраны оказывает решающее воздействие на ее свойства и влияет на количество нецеолитных пор в ее структуре, тогда как толщина и расположение селективного слоя определяют ее проницаемость. Выбор подложки при этом не играет значительной роли.

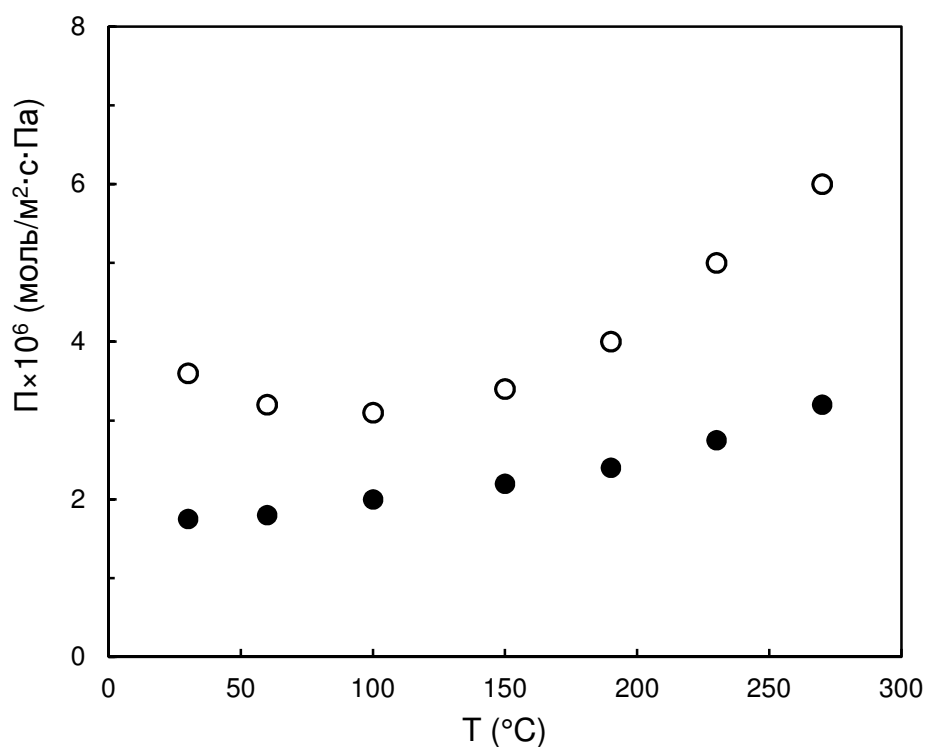


Рис. 1.18. Температурная зависимость проницаемости водорода в ZSM-5 мембранах, полученных на подложках из  $\gamma$ -оксида алюминия различными методами (закрытые символы: наполнением подложки цеолитным гелем; открытые символы: прокачкой цеолитного геля через подложку (вопроизведено из [88])

Проницаемость водорода с минимумом при  $77^{\circ}\text{C}$ , как это показано на Рис. 1.19, продемонстрирована также для трубчатой мембраны силикалит – 1, синтезированной на подложке из оксида алюминия в работе [89]. Более того, проницаемость водорода при комнатной температуре  $\sim 3.4 \times 10^{-6}$  моль/ $\text{м}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{Па}$ , что очень близко к данным для мембраны ZSM-5, полученной прокачкой цеолитного геля через трубчатую подложку из  $\gamma$ -оксида алюминия в [88]. Вследствие увеличения проницаемости с ростом температуры транспорт через эту мембрану считается происходящим по механизму газовой диффузии, а селективности по газам превышают значения селективности Кнудсена.

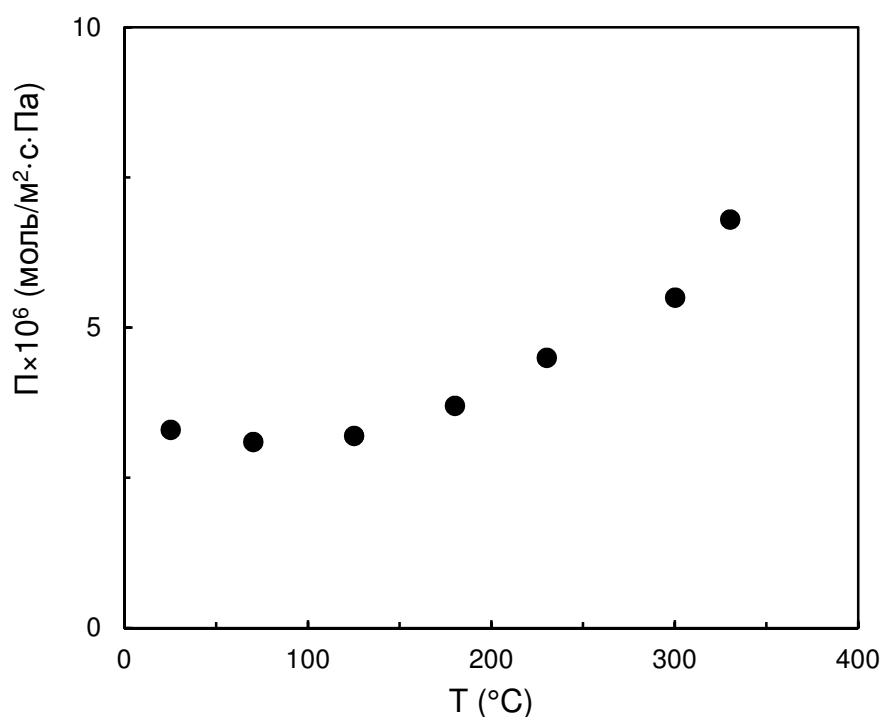


Рис. 1.19. Температурная зависимость проницаемости водорода в трубчатой мембране из силикалита – 1 (воспроизведено [89]).

Формулировка Максвелла – Стефана также успешно применяется к описанию транспорта газов в цеолитах. В работе [90] было измерено монотонное снижение проницаемости водорода в зависимости от температуры при  $25 - 500^{\circ}\text{C}$  для капиллярной MFI мембраны, полученной методом заполнения пор подложки из оксида алюминия частицами цеолита, имеющую эффективную толщину селективного слоя  $1 - 3$  мкм. Эти результаты адекватно описываются при применении уравнения Максвелла – Стефана (1.31). Таким образом, наибольший вклад в транспорт водорода в мембране вносит адсорбция, что явно демонстрирует отсутствие дефектов в ее структуре. Проницаемость водорода в этой полуволоконной MFI мембраны  $1 \times 10^{-6}$  моль/ $\text{м}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{Па}$  при комнатной температуре.

Поведение газов в смесях часто отличается от индивидуальных газов [90], [69], [91]. Например, в работе [88] наблюдался обратный фактор разделения для 50/50 смеси водород – н-

бутан по сравнению с идеальной селективностью, т.к. присутствие бутана в смеси затрудняет транспорт водорода. Это явление было продемонстрировано для всех исследованных мембран при температуре до 177°C. При более высокой температуре водород диффундирует быстрее, чем н-бутан, и зависимость фактора разделения смеси от температуры проходит через минимум. Такая же тенденция установлена для полуволоконной MFI мембраны при разделении эквимолярной смеси водорода и н-бутана. Проницаемость бутана доминирует до 157°C; в то время как водород преимущественно проходит через мембрану при дальнейшем повышении температуры [90].

Наблюдения, сделанные в работе [66], также подчеркивают роль конкурентной адсорбции при разделении смесей через дисковую мембрану силикалит – 1 с толщиной селективного слоя ~ 40 мкм, синтезированного на стальной подложке. Сообщается о проницаемости чистого водорода и в смеси с н-бутаном и CO<sub>2</sub> в зависимости от температуры. Идеальная селективность  $\alpha_{\text{H}_2/\text{He}} \sim 20$ , в то время как при разделении 1:1 смеси поток водорода уменьшается в 100 раз при сохранении потока н-бутана. Аналогичная тенденция имеет место при разделении 1:1 смеси водорода с CO<sub>2</sub>. Данные по адсорбции показывают высокую занятость структуры цеолита бутаном уже при его низких парциальных давлениях, в то время как водород сорбируется слабо. Температурная зависимость демонстрирует преимущественную проницаемость бутана до 157°C. В интервале 157 – 327°C ситуация становится обратной. Этот результат соответствует данным [90] и [88]. Для смеси водорода с CO<sub>2</sub> тенденция аналогична. Для описания полученных результатов было успешно применено ур. (1.31) Максвелла – Стефана.

Однако, в работе [89] была найдена преимущественная проницаемость водорода в смесях с н-бутаном и SF<sub>6</sub> при разделении на трубчатой мембране силикалит - 1, полученной на подложке из оксида алюминия. Более того, проницаемость водорода в смеси остается на уровне чистого газа. Авторы [89] объясняют этот факт способностью молекул водорода проникать в пространство между цеолитными порами, которые являются дефектами.

Эффект присутствия паров воды в разделяемой смеси на свойства MFI мембран также привлекает внимание исследователей, изучающих применение цеолитных мембран в разделении водно-органических смесей. [92], [93].

Так, в работе [92] дисковая мембрана ZSM-5 с толщиной селективного слоя ~ 3 мкм, синтезированного на подложке из оксида алюминия, была использована для измерения проницаемости водорода, а также для первапорации водно-органических смесей. Полученные данные сравнены с мембраной силикалит – 1 со слоем цеолита 60 мкм. Было показано, что среди двух конфигураций MFI ZSM-5 является гидрофильной, а силикалит – 1 гидрофобной. Проницаемость водорода в силикалит – 1  $> 0.012 \times 10^{-6}$  моль/м<sup>2</sup>·с·Па при 150°C, в то время как для паров воды в два раза меньше. В то же время проницаемость паров воды в ZSM-5  $3.72 \times 10^{-6}$  моль/м<sup>2</sup>·с·Па, а проницаемость водорода в 500 раз меньше при 150°C. В процессе первапорации

водно-спиртовых смесей ZSM-5 выделяет воду, тогда как силикалит – 1 селективна по спиртам. Данные по проницаемости смесей водорода с парами воды не представлены.

В работе [93] проведено сравнение дисковых мембран из силикалита – 1 и ZSM-5 с толщиной селективного слоя 21 and 12.5 мкм, соответственно, полученного на подложке из оксида алюминия, для разделения бинарных смесей  $\text{H}_2/\text{CO}_2$  в присутствии паров воды. Измерения выполнены при температуре 300 – 550°C. Проницаемость обоих газов монотонно увеличивается, как это показано на Рис. 1.20 и 1.21. В бинарной смеси проницаемость водорода в силикалит – 1 при 300°C  $0.65 \times 10^{-6}$  моль/м<sup>2</sup>·с·Па; для ZSM-5 это значение несущественно выше,  $0.68 \times 10^{-6}$  моль/м<sup>2</sup>·с·Па. В эквимолярной смеси  $\text{H}_2/\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$  проницаемость водорода в силикалит – 1 уменьшается до  $<0.6 \times 10^{-6}$  моль/м<sup>2</sup>·с·Па, в ZSM-5 до  $0.45 \times 10^{-6}$  моль/м<sup>2</sup>·с·Па, выявляя подавление транспорта водорода и  $\text{CO}_2$  молекулами воды. При этом проницаемость воды довольно низкая,  $0.01 \times 10^{-6}$  моль/м<sup>2</sup>·с·Па для силикалит - 1 и  $0.09 \times 10^{-6}$  моль/м<sup>2</sup>·с·Па для ZSM-5, соответственно. Отмечено более сильное влияние паров воды на транспорт через мембрану ZSM-5 вследствие ее гидрофильности. Эти результаты совпадают с данными из [92]. Также подчеркивается, что фактор разделения  $\text{H}_2/\text{CO}_2$  не зависит от присутствия паров в воды в смеси.



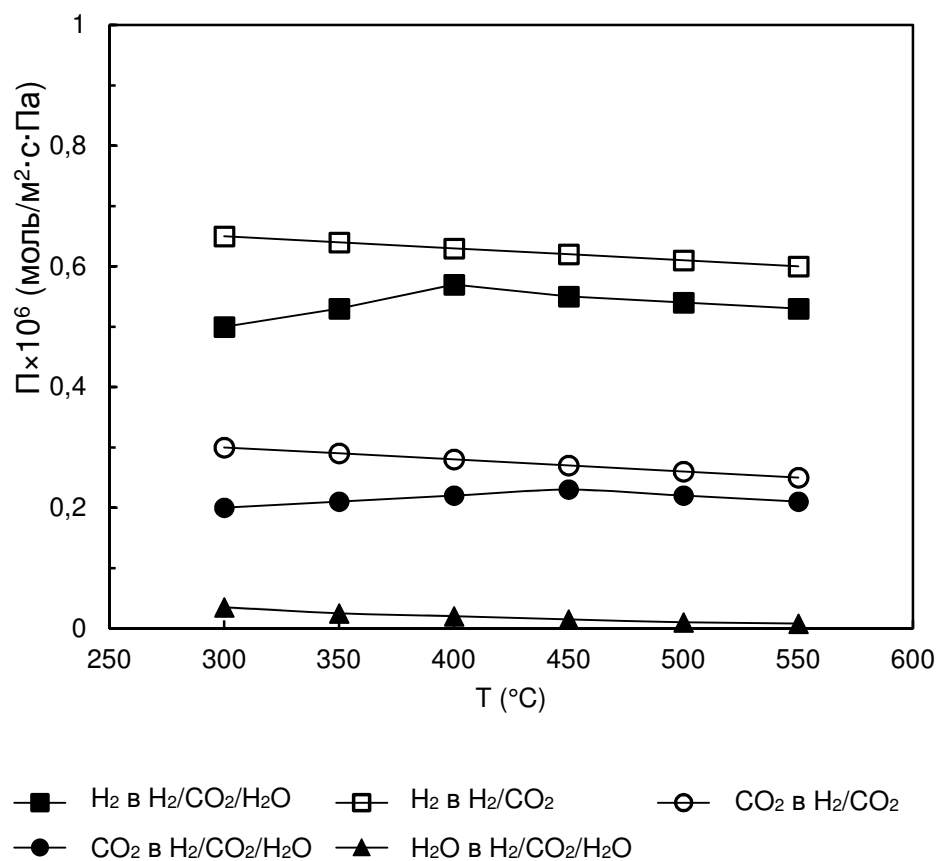


Рис. 1.20. Эффект присутствия паров воды на проницаемость эквимольной смеси H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> в зависимости от температуры в мембране силикалит – 1 ( воспроизведено из [93])

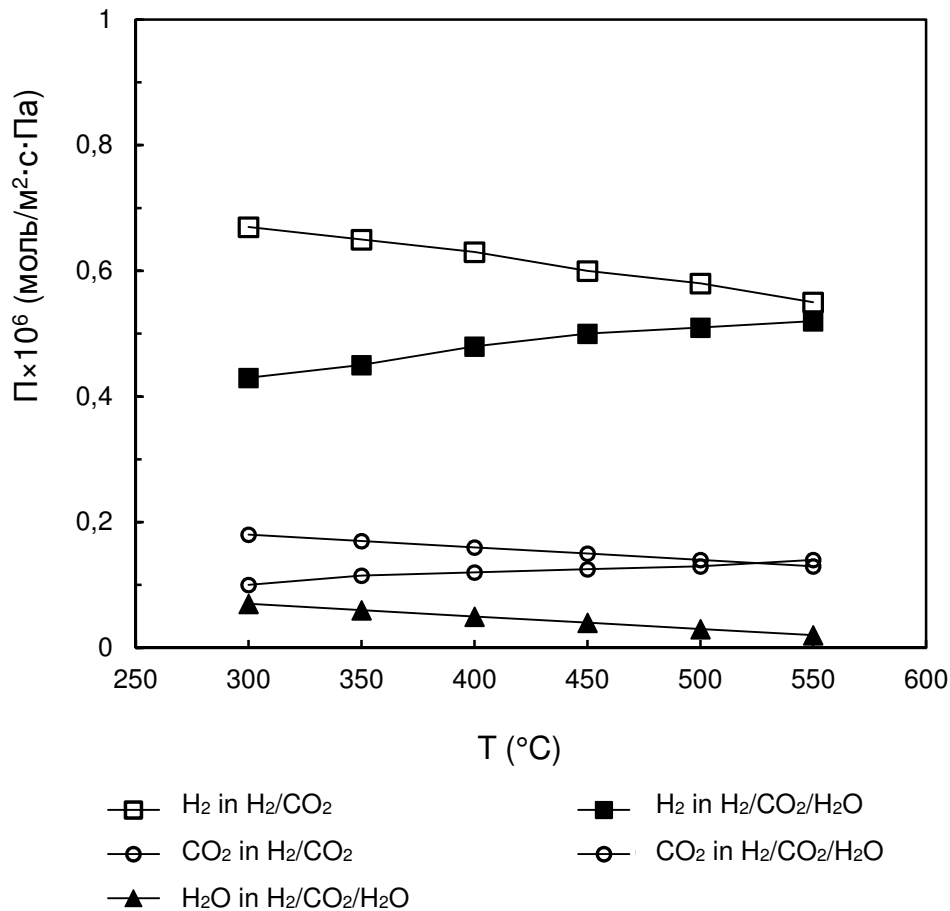


Рис. 1.21. Влияние присутствия паров на проницаемость эквимолярной смеси воды H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> в зависимости от температура в мембране (воспроизведено из [93])

Разделение смеси водорода с парами воды в присутствие углеводородов также исследовано в работе [94] через дисковые мембраны силикалит – 1 и ZSM-5 с толщиной слоя 550 нм, полученного на подложке из оксида алюминия. Проницаемости индивидуальных газов водорода и гелия  $21.55 \times 10^{-6}$  моль/м<sup>2</sup>·с·Па и  $8.32 \times 10^{-6}$  моль/м<sup>2</sup>·с·Па для силикалита – 1 и  $15.68 \times 10^{-6}$  моль/м<sup>2</sup>·с·Па и  $5.82 \times 10^{-6}$  моль/м<sup>2</sup>·с·Па для ZSM-5, соответственно. Сниженная проницаемость обоих газов в ZSM-5 связывается со стерическими препятствиями и уменьшенным эффективным диаметром пор. В то же время идеальная селективность H<sub>2</sub>/He практически одинакова, 2.6 – 2.7. Это значение существенно выше селективности Кнудсена (1.4), что выявляет вклад поверхностной диффузии в транспорт через мембрану. Фактор разделения H<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub>, измеренный в тройной смеси H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O/n-C<sub>6</sub> при 25°C составляет 14.3 для силикалита – 1, а при 100°C уменьшается до 3.2. При температуре выше 150°C фактор разделения становится обратным аналогично H<sub>2</sub>/n-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>, как описано в [90], [88], [66]. Для ZSM-5 также наблюдалось уменьшение фактора разделения H<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub> в тройной смеси в зависимости от температуры, однако, он был значительно выше, чем для мембраны силикалит – 1. Действительно, фактор разделения H<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub> составляет при 25°C ~20, при 100°C ~ 6.4. Такое

поведение объясняется более сильной полярностью ZSM-5. При этом проницаемость водорода в смеси, измеренная для обеих мембран остается ниже, чем для чистого газа даже при 350°C. В качестве предполагаемой причины такого поведения названа блокировка пор мембраны молекулами воды, препятствующая переносу водорода. Проницаемость воды в смеси увеличивается в 3 раза при 25°C по сравнению со значением, полученным для чистого компонента. Следовательно, увеличение проницаемости водорода в смеси при росте температуры вызывает уменьшение фактора разделения  $H_2O/H_2$ . Более высокий фактор разделения  $H_2O/H_2$  в ZSM-5 объясняется лучшей адсорбцией молекул воды в порах по сравнению с силикалитом – 1 вследствие его высокой гидрофильности.

Из значений проницаемости водорода, гелия и воды и толщины селективного слоя, представленных в литературе для мембран MFI, рассчитаны коэффициенты проницаемости и представлены в таблице 1.6 для наглядной демонстрации разброса данных.

Таблица 1.6. Коэффициенты проницаемости водорода, гелия и паров воды через мембрану MFI при комнатной температуре, найденные в литературе

Мембрана	Форма	Толщина слоя, мкм	$P \times 10^{12}$ (моль·м/м <sup>2</sup> ·с·Па)			Источник
			H <sub>2</sub>	He	H <sub>2</sub> O	
Силикалит-1	Дисковая	50 - 60	32	25	-	[69]
Силикалит-1	Дисковая	30	-	5.1	-	[86]
Силикалит-1	Трубчатая	2	16			[70]
ZSM-5	Дисковая	20-25	74	-	-	[88]
Силикалит-1	Трубчатая	20-25	66	-	-	[89]
Силикалит-1	Дисковая	10		5	-	[87]
Силикалит-1	Капиллярная	1-3	1	-	-	[90]
Силикалит-1	Дисковая	60	0.72	-	0.36	[92]
ZSM-5	Дисковая	3	0.021	-	11.2	
Силикалит-1	Дисковая	21	13.65	-	0.21	[93]
ZSM-5	Дисковая	12.5	8.5	-	1.13	
Силикалит-1	Дисковая	0.55	11.85	4.58	0.055	[94]
ZSM-5	Дисковая	0.55	8.62	3.2	0.055	
MFI	Дисковая	7	1.75	1.19	-	[80]
MFI	Дисковая	2	1.8	1.3	-	[85]

В заключение может быть сделан вывод, что свойства MFI мембран зависят от так называемой истории образца, включающей конфигурацию MFI (силикалит-1 или ZSM-5), метод синтеза, который определяет толщину селективного слоя и присутствие дефектов в структуре [80], [92], [94]. Другим выводом, сделанным в результате литературного исследования, является то, что проницаемость компонентов смеси в MFI может значительно отличаться от индивидуальных компонентов, если хотя бы один из газов обладает хорошей адсорбцией в цеолите [90], [88], [66]. Предположения о механизме транспорта водорода и гелия в MFI неоднородны. Часть авторов считает диффузию Кнудсена в нецеолитных порах доминирующим механизмом переноса [69], [70], [80]. Другие исследователи отмечают вклад поверхностной диффузии при комнатной температуре даже для таких слабо сорбирующихся газов, как водород и гелий [90], [86] - [87]. Активированная газовая диффузия также названа среди механизмов транспорта в MFI мембранах [66], [89].

На основе анализа литературных данных сделан следующий вывод о транспорте водорода и гелия в MFI: в гомогенном бездефектном цеолитном слое проницаемость происходит за счет поверхностной и активированной газовой диффузии. Таким образом, вклад адсорбции в общий транспорт может быть существенным, что приводит к уменьшению проницаемости с ростом температуры, как и в случае диффузии Кнудсена, при этом идеальная селективность превышает селективность Кнудсена (1.4 для  $H_2/He$ ). Если это условие не выполняется, мембрана MFI не может считаться бездефектной и пригодной для применения в процессах газоразделения. Ожидается также, что мембрана MFI обладает селективностью по воде при комнатной температуре.

### 1.3.6.2 Мембраны NaA

NaA мембраны относятся к одним из немногих, производимых в промышленном масштабе, в-основном для первапорации. Они успешно применяются для осушки органических растворителей [65], [79], [95] - [96]. Например, трубчатая NaA мембрана, полученная на подложке из оксида алюминия, была протестирована для разделения смесей воды с этанолом. Было найдено, что мембрана обладает фактором разделения  $H_2O/C_2H_5OH$  30 000, что приводит к тому, что пермеат является почти чистой водой [65]. На поток воды через NaA мембрану влияет исходная концентрация воды в смеси и температура процесса; увеличение обоих этих параметров влечет за собой рост потока воды в пермеате [65], [79]. При очень низкой концентрации воды в исходной смеси, такой как 0.1 %, ее концентрация в пермеате 33% в случае первапорации и 52%

для паропроницаемости [79]. Этот факт означает наличие нецеолитных пор, которые не заполняются конденсатом полностью при низкой концентрации воды и доступны для транспорта этанола.

В литературе также известны попытки применять NaA мембраны для газоразделения, т.к. она имеет малый размер пор 0.41 нм. Например, в работе [97] две NaA мембраны с различной внутренней структурой были получены на подложках из оксида алюминия и использованы для измерения проницаемости водорода. Одна из этих мембран содержала 70% кристаллической фазы, другая была полностью кристаллическая. Была отмечена необходимость кондиционирования мембраны после синтеза продувкой гелием в течение как минимум 5 часов, т.к. изначально мембрана для газов непроницаема. Мембраны продемонстрировали различные зависимости проницаемости водорода от температуры: в полукристаллической мембране проницаемость водорода уменьшается с температурой в соответствии с диффузией Кнудсена или даже вязким течением, в то время как в полностью кристаллической мембране проницаемость водорода увеличивается с температурой, выявляя механизм газовой диффузии. Следующие значения проницаемости водорода были получены для полностью кристаллической мембраны:  $0.48 \times 10^{-6}$  моль/м<sup>2</sup>·с·Па при 23°C и  $0.65 \times 10^{-6}$  моль/м<sup>2</sup>·с·Па при 107°C; для 70% кристаллической мембраны они составляли  $0.87 \times 10^{-6}$  моль/м<sup>2</sup>·с·Па и  $0.39 \times 10^{-6}$  моль/м<sup>2</sup>·с·Па при 23°C и 107°C, соответственно. Для обеих мембран селективность H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>/SF<sub>6</sub> была ниже, чем селективность Кнудсена при 107°C. Этот факт объясняется термическим расширением нецеолитных пор, которое для полукристаллической мембраны необратимо, тогда как полностью кристаллическая мембрана восстанавливает свои свойства после охлаждения. В целом, в работе [97] отмечена необходимость дальнейшего исследования синтеза, направленного на уменьшение количества нецеолитных пор в NaA мембране.

В работе [98] протестирована проницаемость легких газов и углеводородов, в том числе водорода и гелия, при температуре 35 – 200°C. Эффект присутствия паров воды также исследован. Было установлено, что проницаемость водорода и гелия практически не зависит от температуры, будучи очень низкой  $\sim 10^{-9}$  моль/м<sup>2</sup>·с·Па. При разделении смеси этих газов с н-бутаном проницаемость остается неизменной по сравнению с измеренной для чистых газов. Было предположено, что маленькие молекулы водорода и гелия переносятся через цеолитные поры, в то время как транспорт бутана имеет место в нецеолитных структурах. Таким образом, не происходит конкурентной сорбции. Однако, наблюдения, сделанные для смеси гелия с 2% об. паров воды, существенно отличаются. Несмотря на близкие размеры молекул воды и гелия (0.27 and 0.26 нм, соответственно), проницаемость воды на два порядка выше, чем гелия. Более того, проницаемость гелия в смеси на 16 – 20% ниже, чем для индивидуального компонента. Фактор разделения H<sub>2</sub>O/He, измеренный при 35°C составляет 555. Рабочая температура была ниже

критической температуры воды, поэтому вероятно конденсация молекул воды в цеолитных порах, которые блокируют транспорт гелия. Подобная тенденция также наблюдалась для смесей водорода с 2% об. паров воды. Фактор разделения такой смеси составил 235 при 35°C.

В работе [99] сообщается о проницаемости водорода как чистого газа, так и в смеси с парами воды, через дисковую NaA мембрану, синтезированную на стальной подложке, покрытой оксидом титана. Так, проницаемость водорода и воды в экспериментах с чистыми газами была практически независимой от температуры в диапазоне 30 – 107°. Для водорода, который обладает слабыми адсорбционными свойствами, механизмом транспорта считается газовая диффузия; проницаемость не зависит от температуры вследствие низкой энергии активации. В итоге идеальная селективность H<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub> практически не зависит от температуры, будучи ~ 5. Подобно результатам, полученным в работе [98], проницаемость воды в смеси остается на том же уровне, тогда как проницаемость водорода уменьшается в 10 раз. Фактор разделения H<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub>, определенный при 30°C, равен 309, совпадая с данными из [98].

Подобно мембранам MF1 данные по проницаемости газов в NaA, сообщаемые в литературе, часто противоречивы. Разброс значений проницаемости водорода составляет 10<sup>-9</sup> – 10<sup>-7</sup> моль/м<sup>2</sup>·с·Па.

Найденные значения проницаемостей пересчитаны в коэффициенты проницаемости и представлены в таблице 1.7. Среди факторов, влияющих на свойства мембраны, метод синтеза отмечается как наиболее важный, как и в случае MF1 мембран. Несколькими исследовательскими группами отмечается необходимость кондиционирования мембраны. На основе анализа опубликованных данных может быть сделан вывод о непривлекательности мембран NaA для газоразделения по причине наличия нецеолитных пор в их структуре. С другой стороны эта мембрана показывает хорошие свойства для разделения воды из газовых и водно-органических смесей благодаря ее высокой гидрофильности. Однако, если концентрация воды в исходной смеси низкая, на уровне примесей, как ожидается в экстракте бланкета, абсолютной селективности не ожидается [99].

Таблица 1.7. Коэффициенты проницаемости водорода, гелия и воды при комнатной температуре через мембрану NaA, найденные в литературе

Мембрана	Форма	Толщина селективного слоя, мкм	$P \times 10^{12}$ (моль·м/м <sup>2</sup> ·с·Па)			Источник
			H <sub>2</sub>	He	H <sub>2</sub> O	
NaA 70% кристаллич.	Трубчатая	5.6 – 6.3	5.2	-	-	[97]
NaA полностью кристаллич.	Трубчатая	1.7 – 2.4	0.98	-	-	[97]
NaA	Трубчатая	1.7	0.00112	0.001	0.19	[98]
NaA	Дисковая	3.5	-	1.75	7	[99]

### 1.3.6.3 SOD мембраны

С недавнего времени сообщается о синтезе и свойствах новой H-SOD (гидроксилсодалит) [100] - [101]. H-SOD имеет поры наименьшего размера 0.27 нм среди всех известных цеолитов, т.е. теоретически способен разделять маленькие молекулы, такие как вода и гелий, по механизму молекулярного сита. Однако, поры H-SOD плотно блокированы молекулами воды. Попытки дегидратации мембраны приводят к разрушению ее структуры. Бездефектная H-SOD мембрана с качеством, подтвержденным СЭМ, не проницаема для газов. В экспериментах по проницаемости воды, мембрана H-SOD показала результаты, сравнимые с NaA. Тесты при различных температуре и давлении исходной смеси подтверждают транспорт молекул только через цеолитные поры и отсутствие любых нецеолитных структур в отличие от NaA [100].

В работе [102] сообщается, что мембрана H-SOD практически непроницаема для водорода, измеренная проницаемость равна  $\sim 10^{-12}$  моль/м<sup>2</sup>·с·Па. Это связано с механизмом молекулярного сита, т.к. кинетический диаметр молекул водорода больше размера пор H-SOD. Поток через мембрану при первапарации был низким до 70°C, экспоненциально увеличиваясь при дальнейшей росте температуры. Это поведение

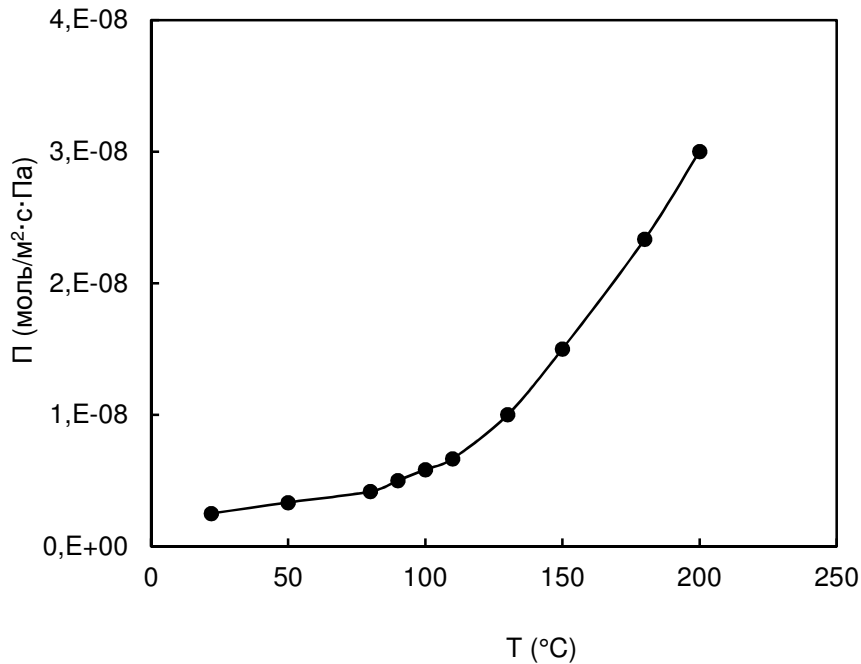


Рис. 1.22. Проницаемость воды через мембрану H-SOD как функция температуры (воспроизведено из [102]).

отражается в зависимости проницаемости от температуры, представленной на Рис. 1.22. Значения для Рис. 1.22 рассчитаны из потоков воды через мембрану и давлений в исходной смеси и в пермеате, сообщаемых в [102]. Вне зависимости от параметров процесса и потока воды в пермеате, мембрана H-SOD показала абсолютную селективность по воде. Также продемонстрирована стабильность мембраны при температуре до 200°C и давлении 1.2 МПа [102].

В дальнейших исследованиях была изучена термическая стабильность H-SOD, выявившая, что дегидратация материала начинается при 250°C. При 400°C H-SOD была полностью дегидрирована, при температуре выше 700°C было зафиксировано разложение до карнегиита с последующим образованием полиморфного нефелина, которое заканчивается при 900°C, когда никаких следов содалита обнаружено не было. [103].

Чтобы устранить этот недостаток в работе [101] H-SOD мембрана была модифицирована добавлением серы в цеолит и синтезом S-SOD. Модифицированная мембрана была получена на внутренней поверхности трубчатой подложки из оксида алюминия с толщиной селективного слоя ~2 мкм. Исходная H-SOD мембрана была также протестирована, при температуре 150 – 300°C наблюдалось ее разложение. Кроме того, полученная в этом исследовании мембрана H-SOD не являлась непроницаемой для водорода, который имел проницаемость  $0.11 \times 10^{-6}$  моль/м<sup>2</sup>·с·Па при комнатной температуре. Это выявляет присутствие дефектов в структуре цеолита. Проницаемость водорода в мембране S-SOD была ниже на один порядок, чем для H-SOD,  $0.43 \times 10^{-7}$  моль/м<sup>2</sup>·с·Па. Более того, модифицированная S-SOD мембрана стабильна при



температуре до 300°C. Таким образом мембрана S-SOD считается наиболее перспективной, хотя признается необходимость дальнейшей оптимизации процесса синтеза.

Мембраны из содалита, особенно с добавлением серы, как в работе [101] являются многообещающими для разделения смесей, содержащих пары воды. Эта мембрана обладает проницаемостью по воде, близкой к NaA при абсолютной селективности, однако не может применяться в процессах газоразделения, т.к. она непроницаема для газов в отсутствие дефектов в структуре.

### 1.3.7 Сравнение мембран, предложенных для процессов выделения водорода и его изотопов

Литературные данные по коэффициентам проницаемости мембран, когда-либо рассмотренных для выделения водорода и его изотопов, обобщены в таблице 1.8. Необходимо отметить, что значения для полиимидов и цеолитов были измерены при комнатной температуре, а для Pd-Ag и протон-проводящих мембран при 400 – 600°C, что является их обычной рабочей температурой.

Таблица 1.8. Разделительных свойств мембран для выделения водорода.

Материал	$P \times 10^{12}$ (моль·м/м <sup>2</sup> ·с·Па)			$\alpha$		Источник
	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	He	H <sub>2</sub> /He	H <sub>2</sub> O/He	
Полиимиды	1.77	17.6	1.77	1	9.9	[50]; [104]
Pd-Ag	0.28	-	-	$\infty$	-	[21]
Протон-проводящая керамика	0.47	-	-	$\infty$	-	[57]
Цеолиты: MFI	8.5 - 74	0.055 – 11.2	1.2 - 25	1.3 – 2.7		[89]; [67]; [90]; [70]; [88]; [86]; [94]
NaA	0.0011 – 5.2	0.19 - 7	0.001 – 1.75	1.1	4 - 190	[98]; [99]
SOD	0.02	61.6	-	-	$\infty$	[101]; [105]

Сделано несколько выводов:

- Полиимидные мембраны имеют высокую проницаемость, особенно по воде, которая сравнима с цеолитами NaA и SOD. Но они не селективны по водороду в смеси с гелием, а их селективность  $H_2O/He$  значительно ниже, чем у NaA и SOD.
- Pd-Ag и протон-проводящие мембраны проницаемы только для водорода и его изотопов, при этом обе мембраны имеют низкую проницаемость. Протон-проводящие мембраны выглядят привлекательной альтернативой для применения в процессах выделения трития, т.к. они способны извлекать тритий из гелия и из молекул воды. При этом необходимо приложение высокого напряжения для эффективного процесса разделения. Этот факт уменьшает преимущества, предлагаемые протон-проводимыми мембранами. Использование этих мембран для выделения трития требует дальнейших исследований и разработки керамического материала. В частности, необходим материал, обладающий высокой восстановительной способностью при высокой температуре или высокой проводимостью при низкой. Другой возможностью является разработка метода фиксации кислорода в керамике, чтобы предотвратить образование воды в процессе разделения, как описано в главе 1.3.4. Pd-Ag проницаемы только для изотопов водорода, но не обладают изотопным эффектом. Это означает необходимость стадии разделение изотопов после Pd-Ag модулей. Дополнительно необходима стадия удаления воды из экстракта бланкета с последующим ее детритированием. Наконец, Pd-Ag мембраны имеют низкую проницаемость, на 1-2 порядка ниже, чем цеолитные, например MFI. Перечисленные причины привели к отклонению концепции СВТ на основе Pd-Ag модулей вследствие ее экономической нецелесообразности. Использование мембранных реакторов на основе Pd-Ag мембран, таких как ПЕРМКАТ, не обладает вышеперечисленными недостатками. Однако ПЕРМКАТ не может быть рекомендован в качестве единственной стадии СВТ, т.к. характеристики разделения значительно ухудшаются при работе ПЕРМКАТ с высокими входными потоками, как это предусмотрено для ДЕМО.
- Среди всех химически стабильных мембранных материалов, рассмотренных выше, цеолитные мембраны выглядят наиболее многообещающими для применения на стадии предварительного концентрирования перед ПЕРМКАТ. Например, MFI мембраны имеют высокую проницаемость по газам при низкой селективности. Эта проблема может быть решена путем многоступенчатого разделения в мембранном каскаде. Мембраны NaA демонстрируют высокую проницаемость и селективность по воде в смесях с гелием. Мембраны SOD проницаемы только для воды вне зависимости от ее концентрации в исходной смеси, тогда как для газов они полностью непроницаемы.

- Таким образом, данные для проницаемости водорода, гелия и паров воды доступны в литературе для различных цеолитных мембран. В то время как исследования для гелия редки, т.к. он часто используется как газ-носитель, водород и пары воды в цеолитных мембранах хорошо изучены. К сожалению, результаты, опубликованные различными исследовательскими группами, зачастую противоречивы или неубедительны. Отклонения в проницаемости компонентов экстракта бланкета происходит вследствие разницы толщины цеолитного слоя, которая обусловлена методом синтеза. Температурные зависимости проницаемости для разных цеолитных мембран тоже не совпадают, что приводит к различным трактованиям механизма транспорта. Кроме того, данные по проницаемости гелия очень важны для настоящей работы. В особенности, информация о его поведении в смесях с водородом в зависимости от состава исходной смеси не была найдена в литературе. Разброс и недостаток данных послужили мотивацией к систематическому экспериментальному исследованию проницаемости водорода, гелия и паров воды, а также их смесей в различных цеолитных мембранах. Эти результаты являются ключевой информацией для оценки реализации процесса выделения водорода и его изотопов цеолитными мембранами, используемыми на стадии предварительного концентрирования в СВТ ДЕМО.

## 2 Экспериментальная часть

### 2.1 Объекты исследования

*В настоящей работе были использованы цеолитные мембранные материалы, определенные в ходе изучения литературы как перспективные. Коммерческая доступность мембран хотя бы в пилотном масштабе также играла важную роль при выборе. MFI в конфигурации ZSM-5, которая показала перспективные свойства для газоразделения, была протестирована в виде полволоконной и трубчатой мембран. Трубчатые NaA и S-SOD были выбраны из-за их гидрофильности и способности выделять пары воды из газовых смесей. Углеродные мембраны также известны для применения в процессах разделения водорода благодаря маленькому размеру пор, поэтому они были протестированы для сравнения с цеолитными. Т.к. их стабильность в атмосфере трития является сомнительной, описание их свойств не было включено в главу 1.3. В главе 2.1. подробно описаны получение и свойства мембран, использованных в данной работе.*

#### 2.1.1 Цеолитные и неорганические мембраны

##### 2.1.1.1 Капиллярная мембрана MFI

Нанокompозитная капиллярная мембрана MFI предоставлена IRCELYON (Лион, Франция). Она получена гидротермическим синтезом *in situ* путем наполнения пор подложки из оксида алюминия, имеющей длину 250 мм, внешний диаметр 1.67 мм, внутренний диаметр 1.15 мм, и общую пористость 43%. На фотографиях СЭМ, представленных на Рис. 2.1 (слева), видна ассиметричная структура подложки, с большими порами в середине и меньшими на внутренней и внешней поверхности [75]. Длительность синтеза составляет 4 дня при 150°C в автоклаве, наполненном раствором прекурсора [106]. Метод наполнения пор состоит в росте кристаллов цеолита внутри пор подложки, что означает отсутствие селективного слоя как такового [106], [75]. После синтеза мембрану промывают деионизированной водой, высушивают 12 часов при 100°C и кальцинируют в атмосфере азота 4 часа при 500°C [75]. Структура синтезированной мембраны изучена методом СЭМ и сравнена с подложкой (Рис.3.1, справа). Маленькие поры вблизи внутренней и внешней поверхности подложки полностью наполнены цеолитом MFI. Цеолитные кристаллы также находятся в больших порах подложки, однако их заполнение не закончено, так что они теоретически могут участвовать в транспорте через мембрану, выполняя роль, аналогичную роли естественных дефектов [107]. Оценка эффективной толщины слоя

цеолита, выполненная при использовании модели Максвелла – Стефана, дала результат ~ 1 мкм [90].

После синтеза капиллярная мембрана помещена в перфорированную трубку из оксида алюминия, выполняющую роль механической защиты, внутри которой она зафиксирована с помощью разработанной в IRCELYON глазури на основе суспензии из оксидов алюминия, кремния и натрия [90]. Затем она помещена в модуль из нержавеющей стали и закреплена в нем с помощью круглых прокладок из графита, способных выдерживать высокую температуру (Рис.2.2).

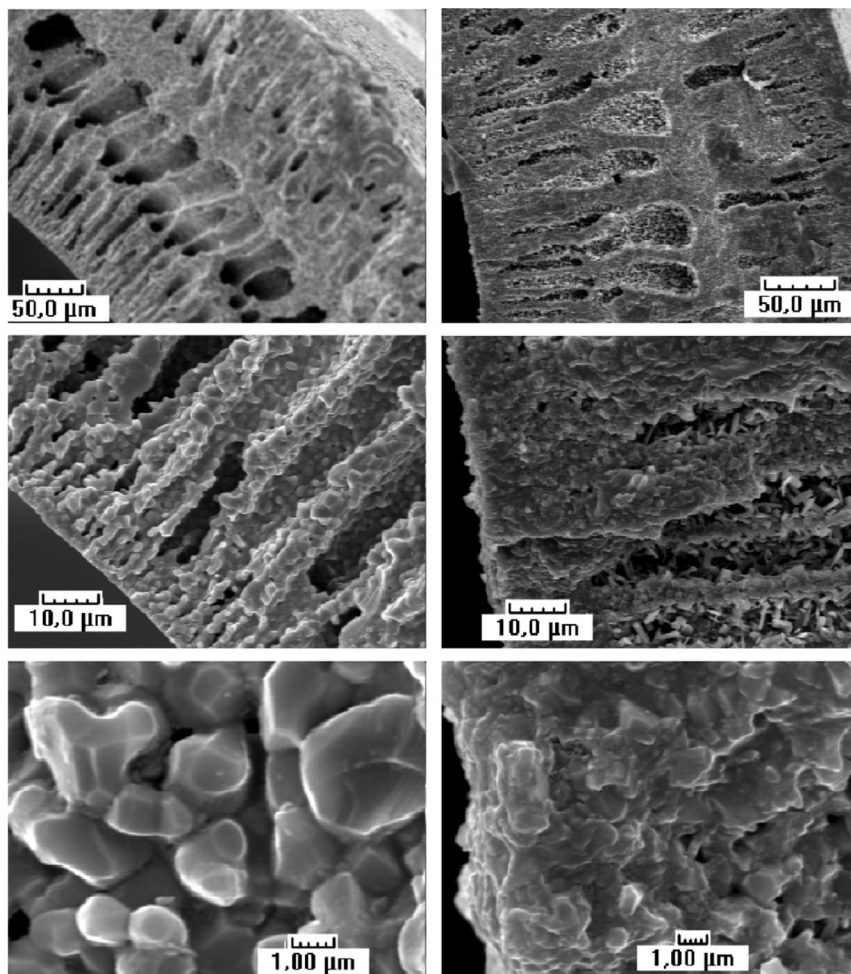


Рис. 2.1. Фотографии, полученные сканирующей электронной микроскопией (СЭМ) подложки (слева) и капиллярной мембраны (справа) (из [107]).



Рис 2.2. Мембрана MFI в перфорированной трубке (слева) и мембранный модуль (справа)

Характеристики капиллярной мембраны MFI, предоставленной IRCELYON [108] перечислены в таблице 2.1.

Таблица 2.1. Характеристики цеолитных мембран, использованных в данной работе

Характеристика	Мембрана				
	MFI		NaA	S-SOD	Углеродная
	Капиллярная	Трубчатая			
Длина, мм	130	250	250	250	250
Внешний диаметр, мм	1.6	10	10	10	10
Внутренний диаметр, мм	1.44	7	7	7	7
Подложка	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	$\text{TiO}_2$ , $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	$\text{TiO}_2$	$\text{TiO}_2$
Размер пор, нм	0.51×0.56	0.51×0.56	0.41	0.25	0.3-0.45
Толщина селективного слоя, мкм	1	30	-	2	1

### 2.1.2 Трубчатая мембрана MFI

Трубчатая мембрана MFI произведена в институте технической керамики Хермсдорфа (IKTS, Хермсдорф, Германия). Для получения MFI были использованы два вида подложек: оксид алюминия и оксид титана. Цеолитный слой синтезирован на внутренней стороне подложки методом вторичного роста. Этот метод состоит в нанесении на подложку порошка или нанокристаллов MFI с последующим гидротермическим одностадийным синтезом в вертикальном автоклаве, наполненном раствором прекурсора. Длительность процесса 72 часа при 150°C [109], [110]. Для обеспечения роста цеолитных кристаллов только на внутренней стороне мембраны, внешняя сторона обернута тефлоновой лентой, и кристаллизационный раствор прокачан через подложку при низкой скорости. Процесс кальцинирования проводится при 450°C в течение 1 часа. Сообщается о толщине селективного слоя MFI 30 мкм [109] - [110]. Характеристики мембраны MFI представлены в таблице 2.1.

Трубчатая мембрана MFI изображена на Рис. 2.3. Для газоразделительных экспериментов она помещена в модуль из нержавеющей стали, разработанный в IKTS и показанный на Рис. 2.4. В модуле мембрана плотно закреплена с помощью прокладок из EPDM (этилен-пропиленовый каучук).



Рис. 2.3. Трубчатая мембрана MFI



Рис. 2.4. Мембранный модуль

### 2.1.3 Трубочатая мембрана NaA

Трубочатая мембрана NaA произведена в IKTS (Хермсдорф, Германия). Цеолитный слой синтезирован на внутренней поверхности подложки из оксида алюминия, как описано в 2.1.2. Характеристики мембраны перечислены в таблице 2.1, внешний вид NaA показан на Рис. 2.5. Мембранный модуль (Рис. 3.4) использован для измерения газоразделительных свойств.

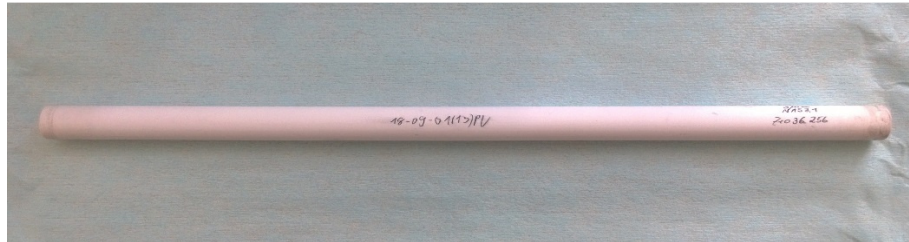


Рис. 2.5. Трубочатая мембрана NaA

### 2.1.4 Трубочатая мембрана S-SOD

Трубочатая мембрана S-SOD получена в IKTS (Хермсдорф, Германия) методом вторичного роста на подложке из оксида алюминия, как описано в главе 2.1.2. Характеристики мембраны представлены в таблице 2.1. Для экспериментального измерения газоразделительных параметров использован мембранный модуль, изображенный на Рис. 2.4.

### 2.1.5 Трубочатая углеродная мембрана

Трубочатая углеродная мембрана, произведенная в IKTS (Хермсдорф, Германия), использована в данной работе для оценки ее перспектив в процессах выделения водорода и его изотопов. Мембрана синтезирована на подложке из оксида титана методом погружения и пиролизом при 600°C в атмосфере инертного газа [111]. Характеристики мембраны представлены в таблице 2.1. Как и мембраны, описанные выше, углеродная мембрана помещена для газоразделительных тестов в мембранный модуль, изображенный на Рис. 2.4.



### 2.1.6 Газы и газовые смеси

Были проведены эксперименты с водородом, гелием и парами воды.

Свойства водорода марки N 60 и гелия марки N 46 фирмы Air Liquide, использованных в данной работе, приведены в таблице 2.2.

Таблица 2.2. Основные характеристики исследуемых газов

Параметры	Водород	Гелий
Чистота, % об.	99.9999	99.996
Молекулярная масса, г/моль	2.016	4.00
Температура плавления, °С	-272	-259
Температура кипения, °С	-269	-253
Критическая температура, °С	-240	-268
Критическое давление, бар	13	2.27
Предел воспламенения, % об.	4 - 77	-
Температура воспламенения, °С	560	-
Плотность, кг/м <sup>3</sup>	0.084	0.167

Пары воды образованы путем испарения дистиллированной воды. Смеси приготовлены путем динамического смешивания газов и /или паров в потоке в определенной пропорции для достижения необходимой концентрации.

## 2.2 Экспериментальное оборудование и методика измерения

Для проведения любых газоразделительных измерений необходима экспериментальная установка, включающая в себя мембранный модуль и необходимое оборудование для измерения и контроля параметров процесса. В рамках данной работы была разработана, построена и запущена в эксплуатацию установка ZIMT (от англ. zeolite and inorganic membranes for tritium). В ходе работы ZIMT претерпела несколько изменений, направленных на ее улучшение. В главе 2.1 подробно описаны три конфигурации ZIMT и режимы их эксплуатации.

### 2.2.1 Установка для измерения проницаемости индивидуальных газов

Первая конфигурация, ZIMT I, построенная для измерения проницаемости чистых газов, представлена на Рис. 2.6.

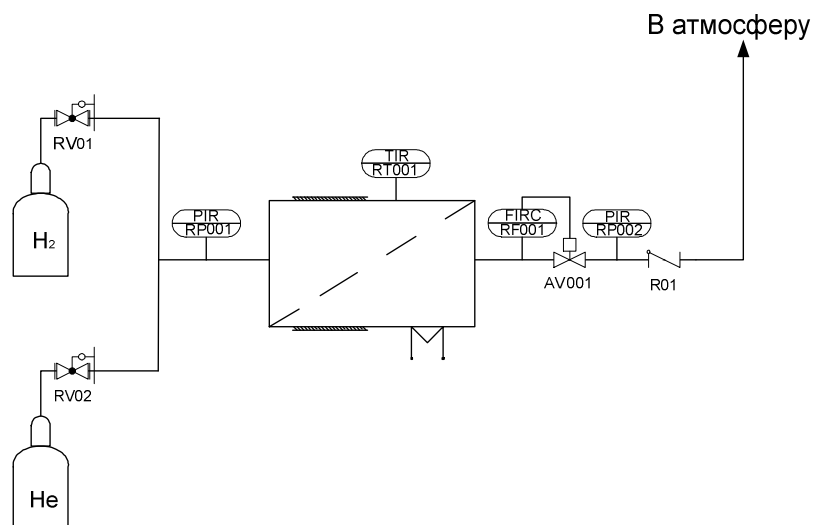


Рис. 2.6. Установка ZIMT I для измерения проницаемости чистых газов

Основные компоненты ZIMT I перечислены в таблице 2.3.

Таблица 2.3. Основные компоненты установки ZIMT I.

Компонент	Название	Тип	Диапазон измерения
Регулятор потока*	RF001	MKS 1179	0 – 500 см <sup>3</sup> /мин (STP)
Измеритель давления	RP001	MKS Baratron 750	0 – 0.5 МПа
	RP002	MKS Baratron 750	0 – 0.2 МПа
Термостат	RT001	HERAEUS	0 – 400°C

\* - калиброван для водорода

В установке ZIMT I были измерены проницаемости чистых газов водорода и гелия через капиллярную мембрану MFI. Относительная погрешность эксперимента не превышала 5%.

## 2.2.2 Методика измерения проницаемости чистых газов в установке ZIMT I

Установка ZIMT I позволяет производить быстрые измерения свойств мембраны тупиковым методом, что означает закрытый выход для ретентата. Чистый водород из газового баллона (чистота 99,999%) подается внутрь мембраны. Поток пермета измеряется после достижения стационарных условий регулятором потока RF001, трансмембранное давление поддерживается постоянным 0.05 МПа и контролируется с помощью двух измерителей давления PR001 и PR002 со стороны исходной смеси и пермеата. Оба измеренные параметра используются для вычисления проницаемости в соответствии с формулой 1.1; идеальная селективность рассчитывается по формуле 1.4.

Для определения влияния температуры на газоразделительные свойства мембраны эксперимент произведен в диапазоне 22 - 400 °С при нагреве модуля в цилиндрическом термостате. Из соображений безопасности во время эксперимента в термостат подавался азот во избежание образования взрывоопасной смеси водорода с кислородом воздуха.

### 2.2.3 Установка для измерения проницаемости бинарных смесей

Для экспериментов с бинарными смесями ZIMT I была модифицирована до ZIMT II, которая схематически представлена на Рис. 2.7.

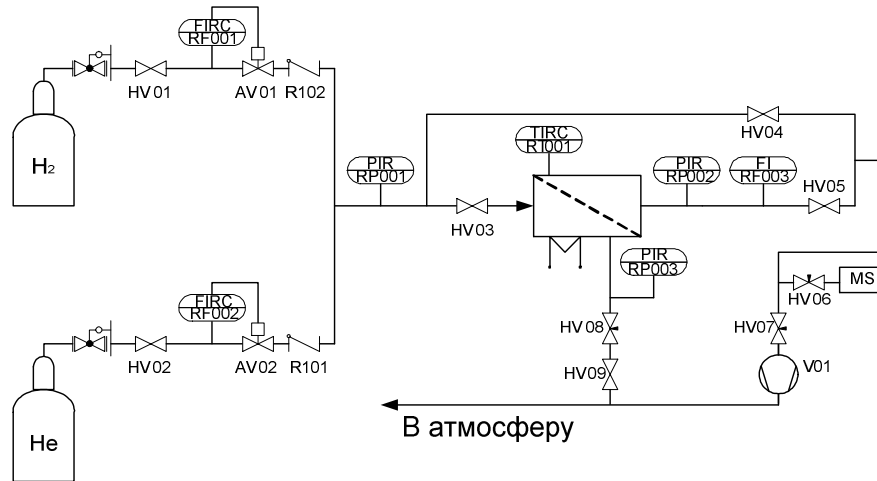


Рис. 2.7. Установка ZIMT II для измерения проницаемости бинарных смесей

Новые компоненты конфигурации установки ZIMT II перечислены в таблице 2.4.

Таблица 2.4. Компоненты установки ZIMT II

Компонент	Название	Тип	Диапазон измерения
Регулятор потока*	RF001	MKS 1179	0 – 100 см <sup>3</sup> /мин (STP)
Регулятор потока**	RF002	MKS 1179	0 – 100 см <sup>3</sup> /мин (STP)
Измеритель потока	RF003	Agilent Technologies	5 – 500 см <sup>3</sup> /мин (STP)
Вакуумный насос	V01	MVP 006 Pfeiffer-Vacuum	0.25 м <sup>3</sup> /ч
Квадрупольный масс-спектрометр	MS	QMG 220 Pfeiffer-Vacuum	1 – 100 amu

\* - калиброван для водорода

\* - калиброван для гелия

Кроме того, в установке ZIMT II был дополнительно установлен байпас для калибровки масс-спектрометра и измерения концентрации исходной смеси. В установке ZIMT II были

измерены проницаемости смесей водорода и гелия через капиллярную мембрану MFI. Максимальная относительная погрешность измерений не превышала 9%.

#### **2.2.4 Методика измерения проницаемости бинарных смесей в установке ZIMT II**

В ZIMT II водород и гелий смешиваются в некоторой пропорции, заданной при помощи регуляторов потока RF001 и RF002, при общем потоке исходной смеси 100 м<sup>3</sup>/мин и подаются внутрь мембраны. Поток пермеата определяется измерителем потока RF003, концентрации водорода и гелия измеряются масс-спектрометром MS (квадрупольный QMG 220 фирмы Pfeiffer-Vacuum). Давление в пермеате поддерживается постоянным 0.05 МПа при помощи вакуумного насоса V01, давление исходной смеси меняется в пределах 0.2 – 0.3 МПа. Нагрев модуля до 300 °С осуществляется в цилиндрическом термостате, в который во время эксперимента подается азот во избежание образования взрывоопасной смеси водорода с кислородом воздуха.

Проницаемость и фактор разделения были определены как функции:

- состава исходной смеси. Концентрация водорода варьировалась в диапазоне 5–20 % об.;
- Температуры в диапазоне 22 – 400°С.
- коэффициента деления потока, который составлял 0.1 - 0.8 путем изменения потока ретентата при помощи вентиля HV08;

Расчет проницаемости компонентов смеси выполнен по формуле 1.3; фактора разделения – по формуле 1.5.

Экспериментальные параметры в установке ZIMT II представлены в таблице 2.5.

Таблица 2.5. Условия проведения эксперимента в установке ZIMT II

Параметр	Значение
Поток исходной смеси, см <sup>3</sup> /мин	100
H <sub>2</sub> исходная концентрация, % об.	5 - 20
Температура, °С	20 - 300
Давление исходной смеси, МПа	0.2 – 0.3
Давление пермеата, МПа	0.05
Трансмембранное давление, МПа	1.15 – 0.25
Коэффициент деления потока	0.1 – 0.8

### 2.2.5 Калибровка масс-спектрометра

Калибровка квадрупольного масс-спектрометра QMG 220 осуществлялась прямым вводом смеси на анализ при помощи байпаса. Было выполнено два вида калибровки, отдельно для высокой и низких концентраций водорода в смеси. В первом случае концентрация водорода составляла 10-90%, во втором 0-6%. В обоих случаях был зарегистрирован отношение сигналов масс 2 и 4, что соответствует водороду и гелию. Полученные кривые были использованы для расчета концентраций пенетрантов. (Рис. 2.8).

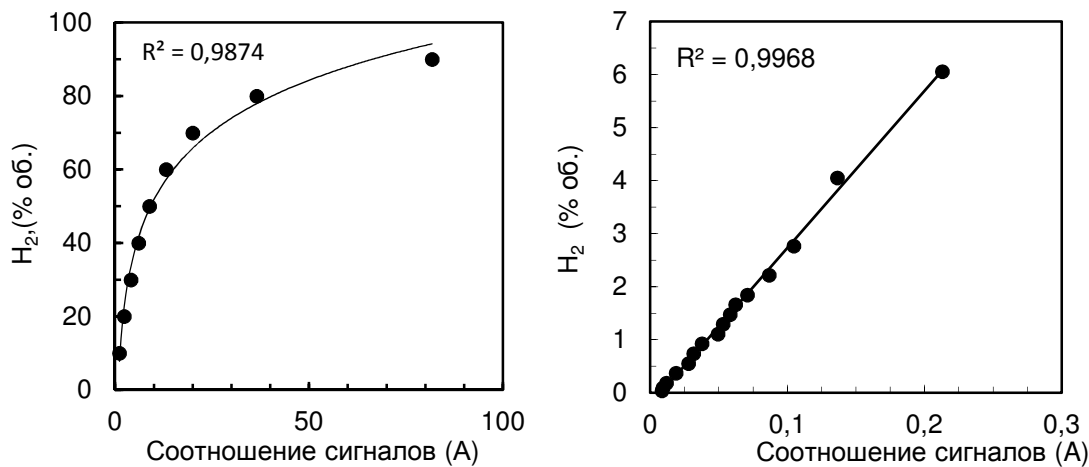


Fig. 2.8. Калибровка масс-спектрометра для высоких (справа) и низких (слева) концентраций водорода в смеси

### 2.2.6 Установка для бинарных и тройных смесей

Во время работы ZIMT II был выявлен ряд недостатков. Так, не представлялось возможным достичь концентраций экстракта бланкета в силу ограничений диапазона измерения регуляторов потока. Поток ретентата и его состав не могли быть измерены напрямую. Кроме того, было необходимо установить модуль для подачи паров в воды в систему. Поэтому экспериментальная установка была модифицирована в ZIMT III.

Установка ZIMT III включает в себя компоненты, представленные в таблице 2.6. Две различные конфигурации ZIMT III с сенсорами влажности и ловушками с жидким азотом для экспериментов со смесями воды представлены на Рис. Fig. 2.9 и 2.10. В ZIMT III проведены тесты с чистыми газами в трубчатых мембранах, эксперименты с бинарными смесями  $H_2/He$  в капиллярной и трубчатой мембранах MFI и со смесями  $H_2O/He$  в трубчатых MFI на подложках из оксидов алюминия и титана и в NaA. Максимальная погрешность измерения составляла 20% при работе в паро-газовыми смесями.

Таблица 2.6. Компоненты ZIMT III

Компонент	Название	Тип	Диапазон измерения
Регулятор потока*	RF001	MKS MF1	0 – 10 см <sup>3</sup> /мин (STP)
Регулятор потока**	RF003	MKS MF1	0 – 1000 см <sup>3</sup> /мин (STP)
	RF005	MKS MF1	0 – 10 000 см <sup>3</sup> /мин (STP)
Емкость с водой	WAVO-100	Bronkhorst WAVO-100	1 л
Регулятор потока воды	RF004	Bronkhorst Liqui-Flow	0 - 9.64 г/ч H <sub>2</sub> O
Испаритель H <sub>2</sub> O	VD001	Bronkhorst aSTEAM DV2	100 г/ч
Сенсор влажности	RM001 RM002	Michell Instruments	0 – 100% относительной влажности
Адсорбер	MSB	Swagelok	
Регулятор давления**	RP003	Bronkhorst	5000 см <sup>3</sup> /мин (STP) 0.15 – 0.5 МПа

\* - калиброван для водорода

\*\* - калиброван для гелия



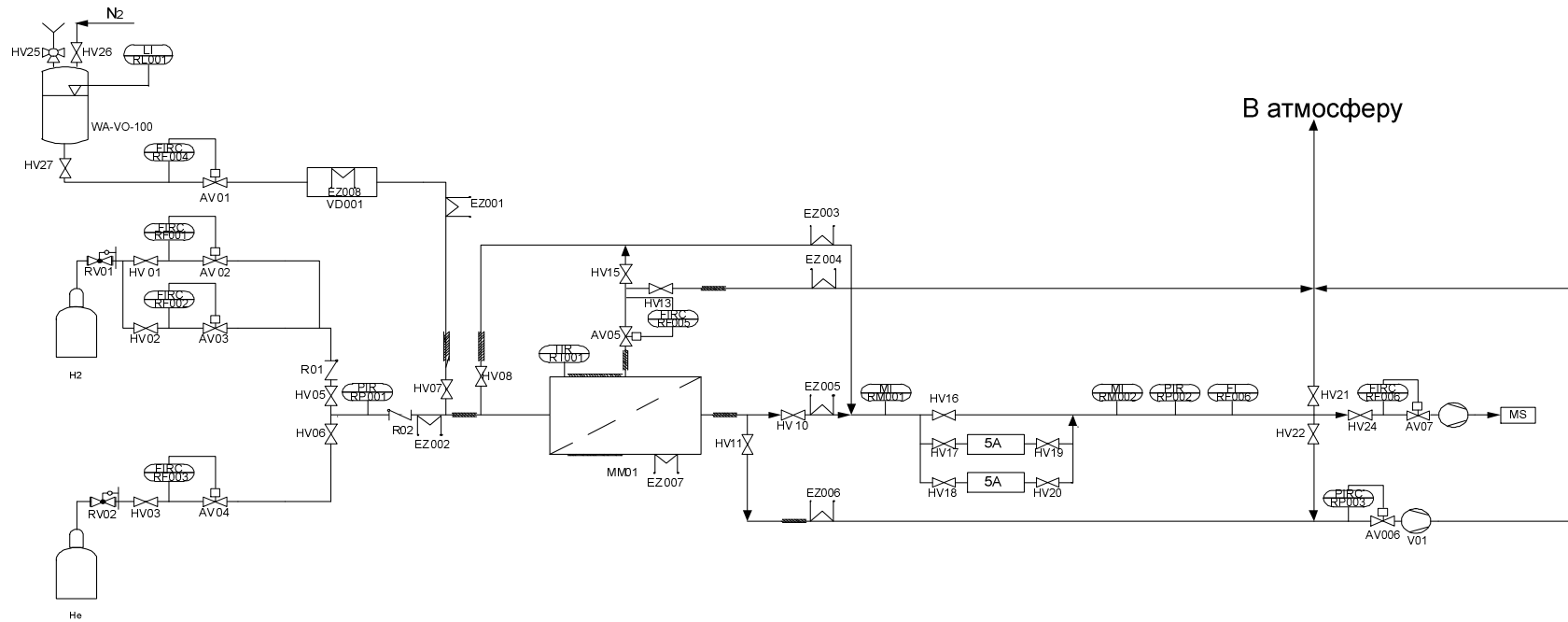


Fig. 2.9. Установка ZIMT III с сенсорами влажности и адсорберами с цеолитом 5A

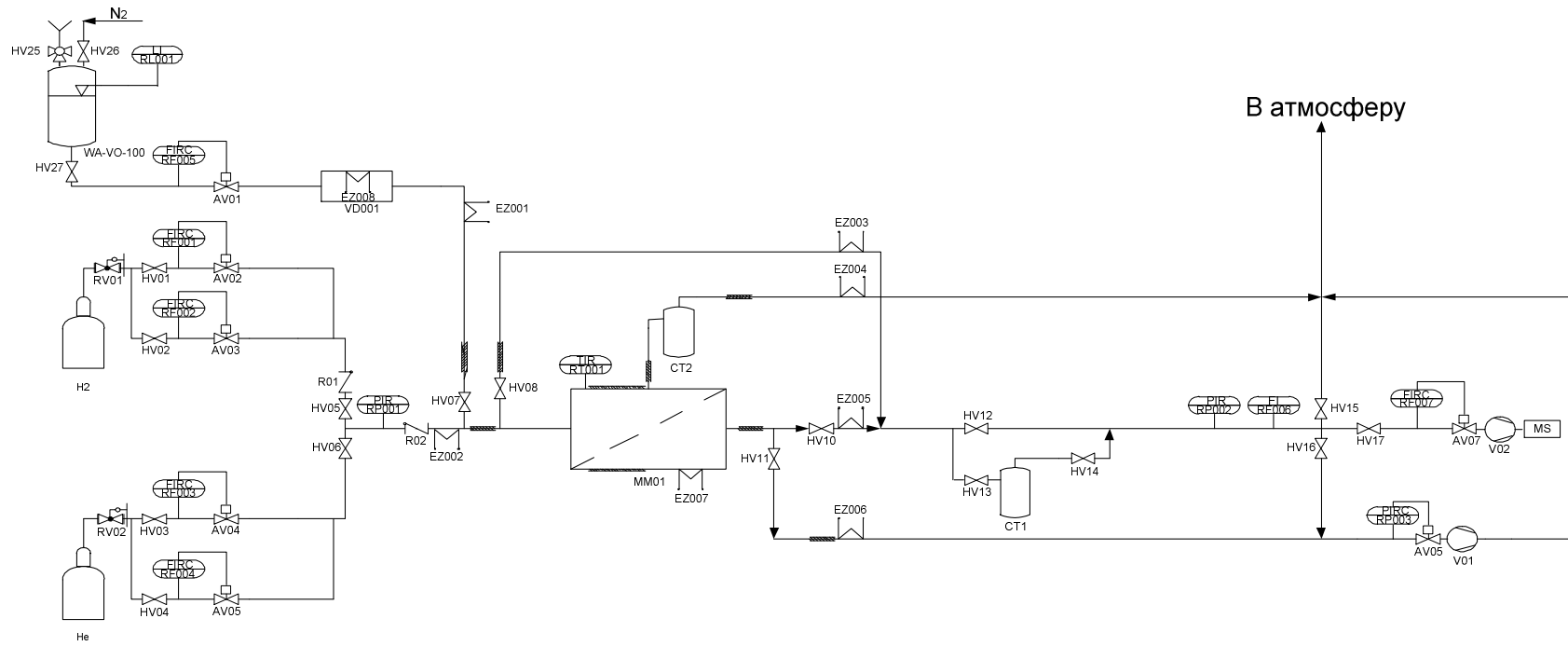


Fig. 2.10. Установка ZIMT III с ловушками с жидким азотом

### 2.2.7 Методика измерения проницаемости в установке ZIMT III

Установка ZIMT III позволяет проводить эксперименты в трех различных режимах: для чистых газов, бинарных и тройных смесей. Измерения для чистых газов и газовых смесей выполняются в соответствии с процедурой, описанной для ZIMT I и ZIMT II. При работе с парогазовой смесью дистиллированная вода из емкости WAVO-100 подается в испаритель VD001 через регулятор потока жидкости RF004. Полученные пары воды смешиваются с потоком гелия. В установке предусмотрен обогрев трубопроводов для предотвращения конденсации паров. Изначально концентрация паров воды в пермеате измерялась в потоке сенсором влажности RM001, после чего сорбировалась в одном из двух параллельных адсорберов, наполненных цеолитом 5A. Поток и состав газа в пермеате при этом измерялся регулятором потока RF006 и масс-спектрометром, соответственно, после удаления паров воды. После проведения ряда тестов комбинация из сенсоров влажности и адсорберов оказалась дающей недостоверные результаты и была заменена на ловушки с жидким азотом. Это ловушки установлены в пермеате (СТ 1) и ретентате (СТ 2), делая возможным проверку массового баланса. В конце измерений ловушка с водой взвешивается, чтобы определить потоки паров воды через мембрану и в ретентате.

Измерение проницаемости бинарных смесей в капиллярной мембране MF1 были сначала проведены при концентрации водорода 1% об. при комнатной температуре. Коэффициент деления потока был установлен в диапазоне от 0.05 до 0.8 путем изменения настроек регулятора потока RF005 в ретентате, давление в пермеате составляло 0.03 МПа. Затем проницаемость и фактор разделения были определены в диапазоне температур 22 – 400 °С при фиксированном значении коэффициента деления потока 0.3, при котором фактор разделения достигает максимального значения. После этого концентрация была уменьшена до 0.1% об. и разделительные свойства капиллярной мембраны измерены при температуре 22 – 400 °С при коэффициенте деления потока 0.3. В этих экспериментах давление исходной смеси составляло 0.3 МПа, давление пермеата 0.03 МПа, как в предыдущих тестах. Экспериментальные условия сведены в таблицу 2.7.

В ходе экспериментов во-первых, была изучена проницаемость чистых газов в трубчатых мембранах методом разделения «в тупик» при температуре 22 - 130°С и трансмембранном давлении 0.05, 0.1, 1.5 МПа при атмосферном давлении в пермеате. Поток газа в пермеате измерялся регулятором потока RF006. Условия эксперимента представлены в таблице 2.8. Выбор рабочей температуры обусловлен ограничениями материала прокладок в модуле (EPDM).

Во-вторых, были выполнены тесты с бинарными смесями H<sub>2</sub>/He при концентрации водорода 0.1, 1 и 10% об. при комнатной температуре в диапазоне коэффициента деления потока

0.1 – 0.7, который устанавливался при изменении потока ретентата при помощи регулятора потока RF006. Составы пермеата и ретентата измерены масс-спектрометром. Рабочие условия резюмированы в таблице 2.9.

В-третьих, проведены эксперименты с бинарными смесями H<sub>2</sub>O/He при концентрации паров воды в исходной смеси 0.2, 0.5, 1, 5 and 10% об. при температуре 30 – 100°C. При этом регулирование коэффициента деления потока не представлялось возможным, т.к. процесс является саморегулируемым адсорбцией молекул воды в цеолите. Поэтому в регуляторах потока RF005 и RF006 в ретентате и пермеате были установлены максимальные значения их шкалы измерений. Давление пермеата составляло ≤ 0.02 МПа, тогда как давление ретентата было атмосферным. Рабочие условия представлены в таблице 2.10.

Таблица 2.7. Условия эксперимента в установке ZIMT III для измерений свойств капиллярной мембраны MFI для бинарной смеси водорода с гелием

Параметр	Значение
Поток исходной смеси, см <sup>3</sup> /мин	100 - 375
H <sub>2</sub> исходная концентрация, % об.	0.1, 1
Температура (°C)	20 - 400
Давление исходной смеси, МПа	0.1 – 0.3
Давление пермеата, МПа	0.03
Трансмембранное давление, МПа	0.07 – 0.27
Коэффициент деления потока	0.1 – 0.8

Таблица 2.8. Условия эксперимента в установке ZIMT III для измерений свойств трубчатых мембран для индивидуальных компонентов

Параметр	Значение
Поток исходной смеси, см <sup>3</sup> /мин	Макс. 700 для H <sub>2</sub> при 20°C
Температура, °C	20 - 130
Давление исходной смеси, МПа	0.15 – 0.25
Давление пермеате, МПа	0.1
Трансмембранное давление, МПа	0.05

Таблица 2.9. Условия эксперимента в установке ZIMT III для измерений свойств трубчатой мембраны MFI для бинарной смеси водорода с гелием

Параметр	Значение
Поток исходной смеси, см <sup>3</sup> /мин	1250
H <sub>2</sub> исходная концентрация, % об.	0.1, 1, 10
Температура, °C	20
Давление исходной смеси, МПа	0.1 – 0.4
Давление пермеата, МПа	0.03
Трансмембранное давление, МПа	0.07 – 0.37
Коэффициент деления потока	0.1 – 0.7

Таблица 2.10. Условия эксперимента в установке ZIMT III для измерений свойств трубчатых мембран для бинарной смеси паров воды с гелием

Параметр	Значение
Поток исходной смеси, см <sup>3</sup> /мин	2000 - 10000
H <sub>2</sub> исходная концентрация, % об.	0.2 - 10
Температура, °C	25 - 100
Давление исходной смеси, МПа	0.1
Давление пермеата, МПа	≤ 0.02
Коэффициент деления потока	~0.08

### 3 Результаты и обсуждение

*В главе 3.3 представлены экспериментальные результаты, полученные во время выполнения данной работы. Обсуждение разделено на три части: первая из них посвящена газоразделительным свойствам различных цеолитных и угледодной мембран для чистых газов, вторая – изучению транспорта бинарной смеси  $H_2/He$  в капиллярной и трубчатой MFI мембранах, третья – влиянию присутствия паров воды на транспорт газов в MFI и NaA цеолитных мембранах на примере разделения бинарной смеси  $H_2O/He$ .*

#### 3.1.1 Экспериментальное изучение проницаемости чистых газов водорода и гелия в цеолитных мембранах

##### 3.1.1.1 Капиллярная мембрана MFI

Тесты для чистых газов в капиллярной мембране MFI проведены в установке ZIMT I. Экспериментальные результаты по проницаемости водорода и гелия в зависимости от температуры представлены на Рис. 3.1. Проницаемость водорода и гелия проходит через максимум при 50 и 100°C, соответственно. Этот факт указывает, что транспорт в цеолитных порах происходит по механизму поверхностной диффузии. При комнатной температуре проницаемость водорода  $1.3 \times 10^{-6}$  моль/м<sup>2</sup>·с·Па, тогда как при 400°C она снижается до  $0.78 \times 10^{-6}$  моль/м<sup>2</sup>·с. Изменение проницаемости гелия практически не происходит и составляет  $0.6 \times 10^{-6}$  моль/м<sup>2</sup>·с·Па при комнатной температуре и  $0.5 \times 10^{-6}$  моль/м<sup>2</sup>·с·Па при 400°C. Вследствие этого идеальная селективность  $\alpha_{H_2/He}$  также снижается, с 2.2 при 22°C до 1.5 при 400°C, достигая значения селективности Кнудсена для этой пары газов (~1.4) (Рис. 3.2). На основании этого факта можно сделать следующие выводы:

- мембрана обладает бездефектной цеолитной структурой;
- при транспорте через мембрану доминирующим механизмом при комнатной температуре является адсорбция в порах цеолита с последующей поверхностной диффузией

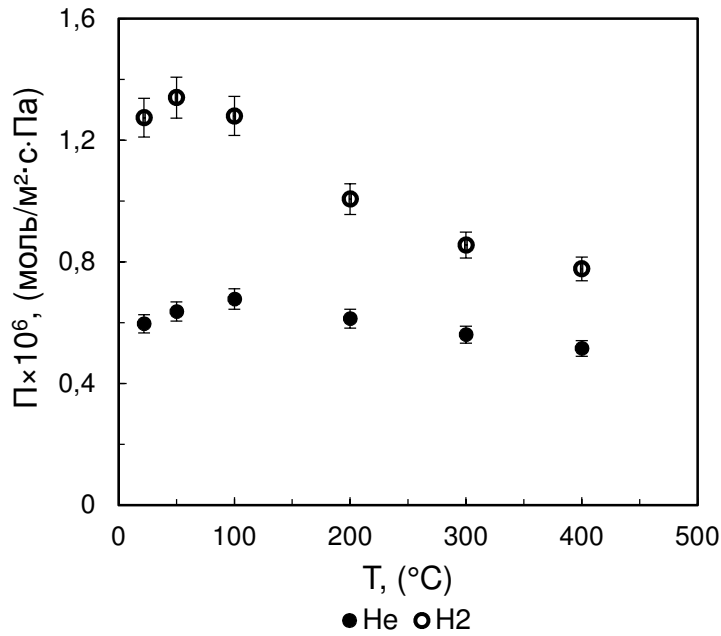


Рис. 3.1. Зависимость проницаемости чистых газов H<sub>2</sub> и He от температуры через капиллярную MFI мембрану

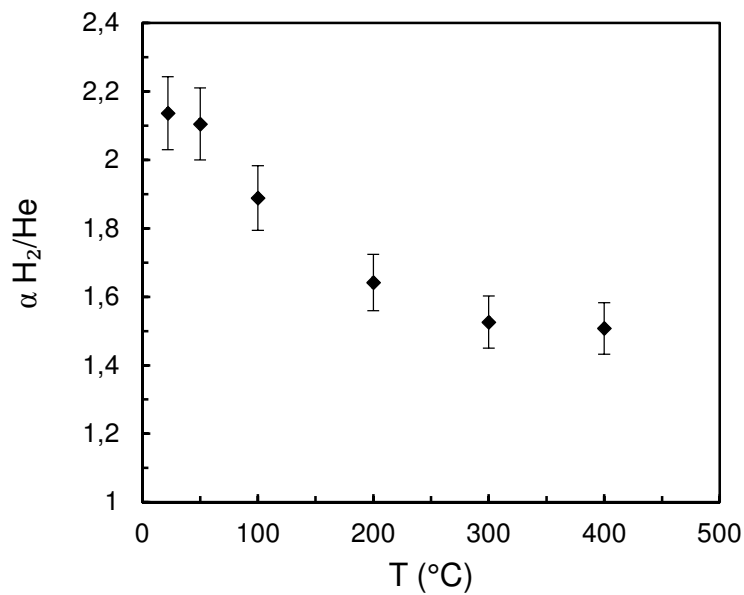


Рис. 3.2. Зависимость идеальной селективности H<sub>2</sub>/He от температуры в капиллярной MFI мембране

К зависимости проницаемости водорода от температуры была применена модель Максвелла – Стефана. Расчеты были выполнены по формуле (1.31) с использованием литературных данных из работы [69], которые представлены в таблице 3.1. Кроме того, толщина цеолитного слоя была принята равной 1 мкм, давление в ретентате 0.15 и пермеате и 0.1 МПа, в соответствии с рабочими условиями эксперимента. Сравнение результатов эксперимента с расчетными представлено на Рис. 3.3. Модель Максвелла-Стефана хорошо описывает процесс

транспорта через данную мембрану при температуре от 100°C. Однако, при комнатной температуре теоретические значения превышают расчетные, т.к. при расчете не учтена энергия адсорбции вследствие отсутствия справочных данных.

Измеренная температурная зависимость проницаемости водорода в капиллярной MFI совпадает с данными, опубликованными в литературе для этой мембраны [90].

Таблица 3.1. Параметры, использованные для расчета температурной зависимости проницаемости водорода в MFI по модели Максвелла – Стефана

Параметер	Значение
$q_{sat}$ , моль/кг	5.4
$\rho$ , кг/м <sup>3</sup>	1700
$\varepsilon$	0.13
$D_S^0(0)$ , м <sup>2</sup> /с	$1.8 \times 10^{-8}$
$\tau$	1.2
$R$ , Дж/моль·К	8.314
$\Delta H$ , Дж/моль	-5900
$\Delta S$ , Дж/моль·К	-43

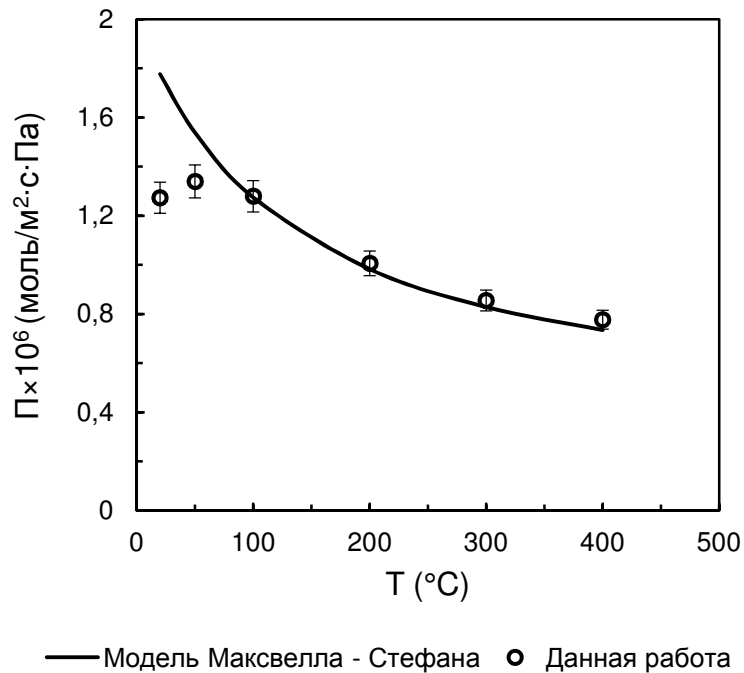


Рис. 3.3. Сравнение экспериментальных данных по проницаемости H<sub>2</sub> с рассчитанными по модели Максвелла – Стефана



### 3.1.1.2 Трубчатая MFI мембрана

Все измерения с трубчатой MFI мембраной проведены в установке ZIMT III. Проницаемости водорода и гелия, измеренные для этой мембраны при  $\Delta p = 0.05$  МПа, представлены на Рис. 3.4. При двух других значениях трансмембранного давления получены идентичные результаты. Уменьшение проницаемости обоих газов с ростом температуры также наблюдается, аналогично капиллярной MFI мембране.

Теоретические значения проницаемости водорода для трубчатой MFI мембраны рассчитаны с использованием уравнения Максвелла – Стефана и данных из таблицы 3.1. Т.к. точная толщина селективного слоя не сообщается производителями мембраны, и по-видимому не измерялась, величина 30 мкм найдена в литературе [109] как среднее значение толщины мембран MFI, полученных методом вторичного роста в институте IKTS. Это означает, что 30 мкм может не совпадать с реальным значением толщины селективного слоя исследуемой в данной работе мембраны. Оказалось, что при толщине мембраны 30 мкм ее проницаемость по водороду должна быть на порядок ниже, чем измеренная в ходе эксперимента. В работе был произведен подбор толщины слоя цеолита, которая составила в результате 2 – 3 мкм. На Рис. 3.5 представлена кривая, рассчитанная для толщины 2 мкм. Отметим, что в теории Максвелла – Стефана используется эффективная толщина селективного слоя, которая может отличаться от его абсолютного значения. Тем не менее, уравнение Максвелла – Стефана адекватно описывает экспериментальные результаты, что доказывает высокое качество мембраны и отсутствие дефектов.

Идеальная селективность  $H_2/He$  в зависимости от температуры представлена на Рис. 3.6. Она уменьшается при повышении температуры, от 2.2 при 22°C до 1.8 при 130°C. Ожидается, что при дальнейшем росте температуры до 400°C идеальная селективность  $H_2/He$  снизится до значения селективности Кнудсена 1.4, как это было продемонстрировано для капиллярной MFI мембраны (Глава 3.3.1.1).

Более детальное сравнение обеих MFI мембран приведено в главе 3.3.1.3.

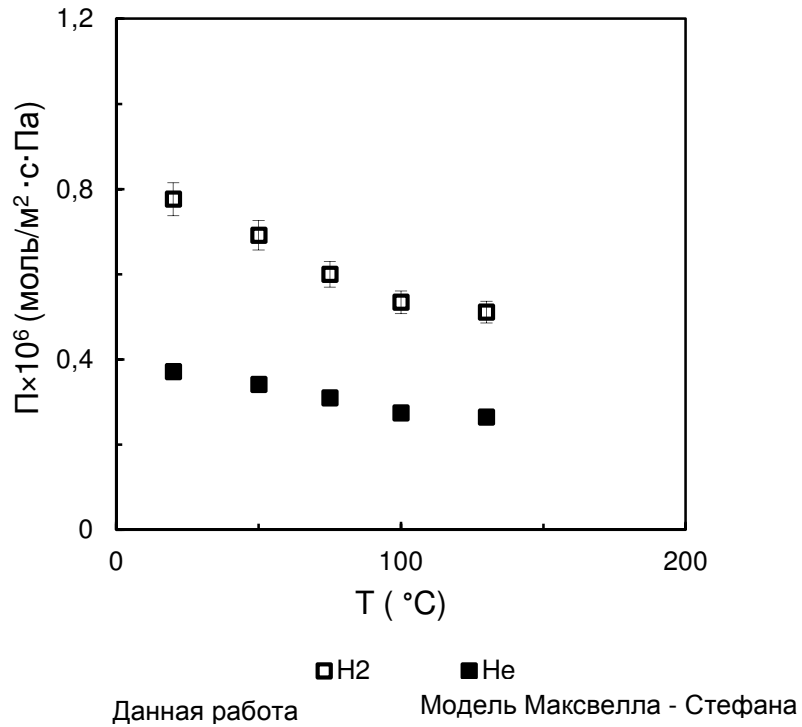


Рис. 3.4. Зависимость проницаемости индивидуальных газов H<sub>2</sub> и He от температуры через трубчатую MFI мембрану

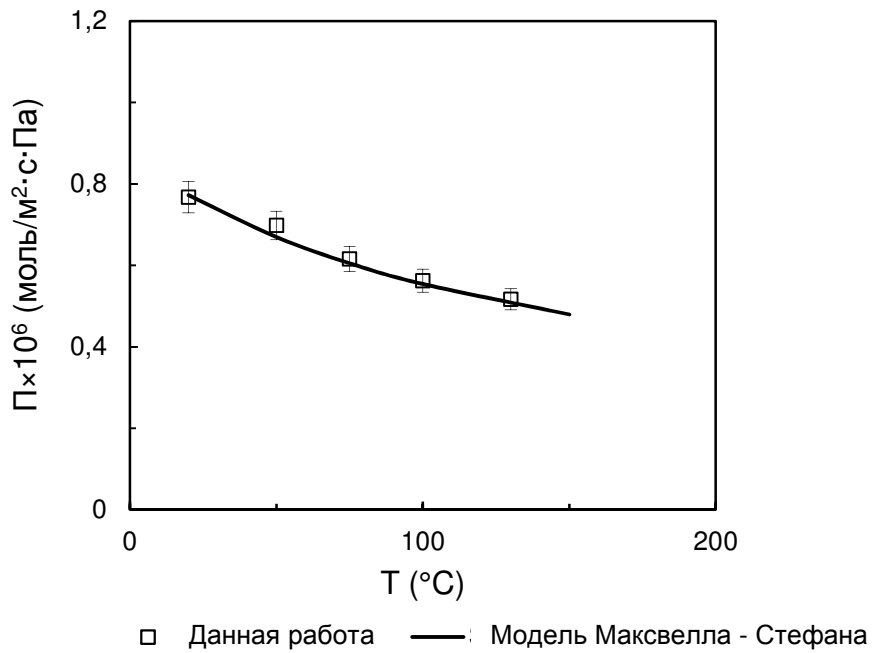


Рис. 3.5. Сравнение экспериментальных данных по проницаемости H<sub>2</sub> с рассчитанными по модели Максвелла – Стефана (толщина селективного слоя ~2 μm)

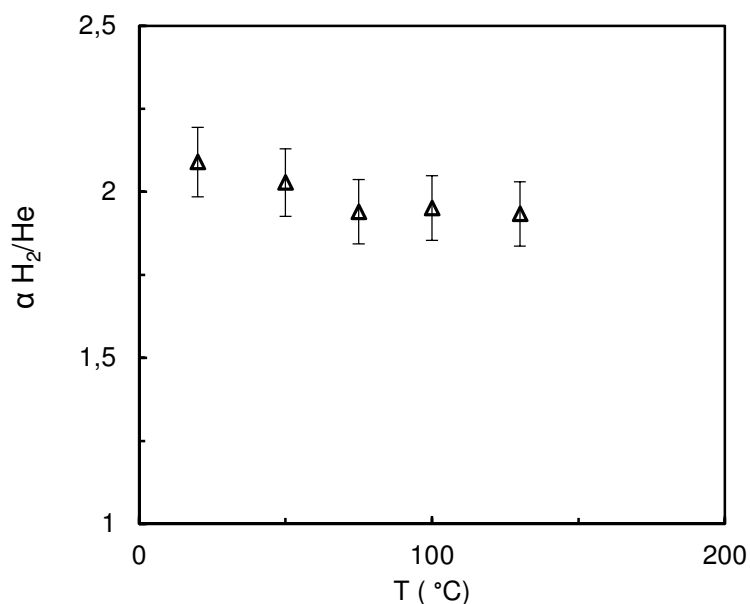


Рис. 3.6. Зависимость идеальной селективности  $H_2/He$  от температуры в трубчатой MFI

### 3.1.1.3 Сравнение MFI мембран

Сравнение проницаемости водорода и гелия через капиллярную и трубчатую MFI мембраны представлено на Рис. 3.7. Так, проницаемость водорода при 22°C для капиллярной MFI составляет  $1.3 \times 10^{-6}$  моль/м<sup>2</sup>·с·Па, а для трубчатой 0.8 моль/м<sup>2</sup>·с·Па; для гелия 0.6 моль/м<sup>2</sup>·с·Па для капиллярной и 0.4 моль/м<sup>2</sup>·с·Па для трубчатой мембраны. Это расхождение объясняется разницей в толщине селективного слоя мембраны. Вторичный рост, которым получена трубчатая мембрана MFI, не позволяет синтезировать тонкие бездефектные слои. Микротрещины могут образовываться во время процесса кальцинирования. С другой стороны, синтез более толстого слоя цеолита снижает проницаемость мембраны. Тем не менее, температурные зависимости проницаемостей обеих MFI продемонстрировали похожую тенденцию и могут быть теоретически рассчитаны по уравнению Максвелла – Стефана, как показано в главах 3.3.1.1. и 3.3.1.2.

Несмотря на разницу в проницаемости водорода и гелия, идеальная селективность  $\alpha_{H_2/He}$  обеих мембран одинакова, выше значения селективности по Кнудсену и составляет 2.2 при 22°C. (Рис. 3.8). Этот факт подтверждает, что процесс транспорта происходит только в

цеолитных порах, тогда как нецеолитные полости и каналы в мембране отсутствуют, что является показателем высокого качества обеих мембран.

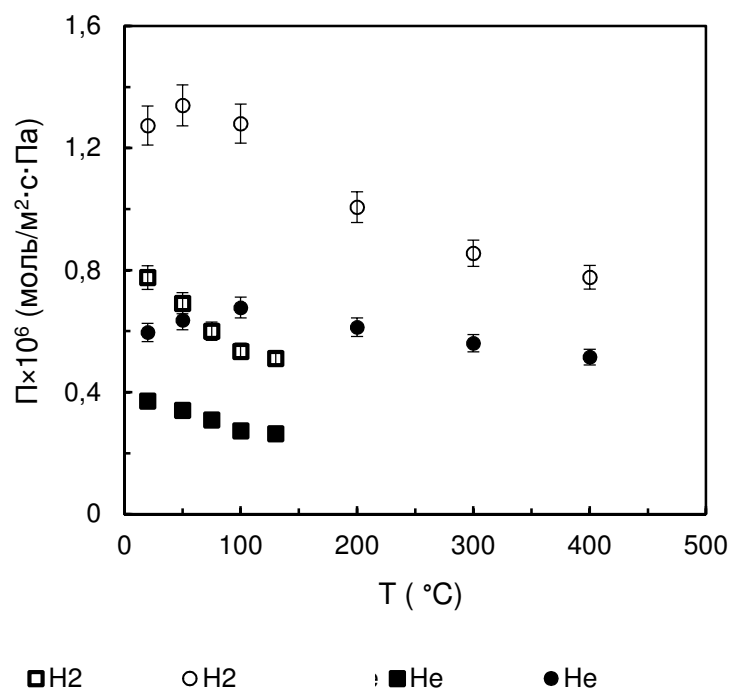


Рис. 3.7. Сравнение проницаемости H<sub>2</sub> и He в капиллярной и трубчатой MFI мембранах (круглые символы – капиллярная мембрана, квадратные символы – трубчатая мембрана)

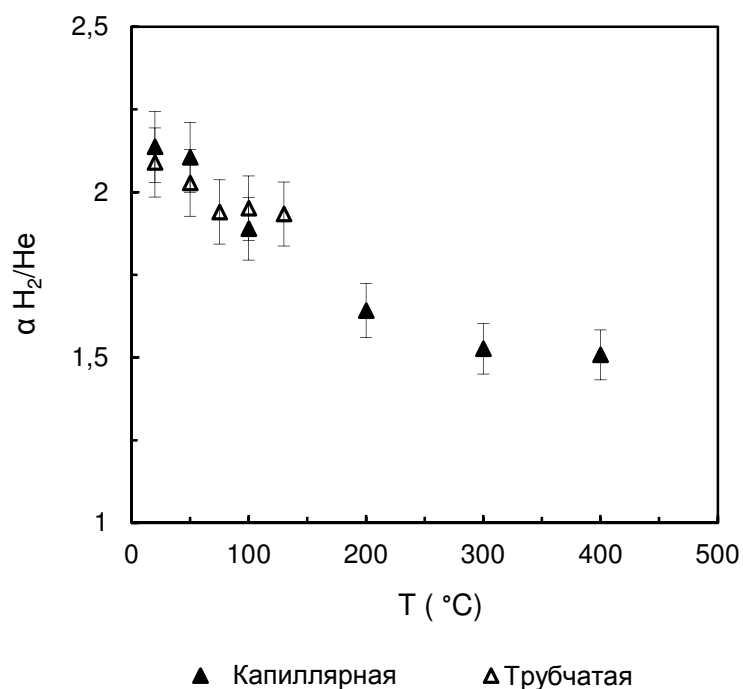


Рис. 3.8. Сравнение идеальной селективности H<sub>2</sub>/He в капиллярной и трубчатой MFI мембранах.

Произведено сравнение MFI мембран, исследованных в данной работе с двумя дисковыми MFI мембранами, данные о которых известны из литературы. Одна из них, представленная в работе [80], обладает селективным слоем толщиной 7 мкм, синтезированным методом вторичного роста; другая, получена путем кристаллизации *in-situ* с толщиной слоя цеолита 2 мкм [85]. Для лучшего сравнения использованы коэффициенты проницаемости водорода и гелия в этих мембранах, показанные на Рис. 3.9 в зависимости от температуры. Все представленные MFI мембраны демонстрируют уменьшение коэффициентов проницаемости газов с ростом температуры, которое наиболее существенно для водорода. До 100°C коэффициенты проницаемости водорода, полученные в данной работе, имеют значения, близкие к литературным, особенно для трубчатой мембраны; при дальнейшем увеличении температуры снижение коэффициентов проницаемости водорода в капиллярной и трубчатой мембранах становится более ярко выраженным. Этот факт отражает вклад механизма переноса, отличающегося от поверхностной диффузии, в общий транспорт через дисковые мембраны. Действительно, идеальная селективность H<sub>2</sub>/He для этих мембран не превышает 1,6, что выявляет существенный вклад диффузии Кнудсена, тогда как α<sub>H<sub>2</sub>/He</sub> обеих мембран, исследованных в данной работе достигает 2,2 при 22°C, что указывает на преобладание адсорбции с последующей поверхностной диффузией. (Рис. 3.10).

В нескольких исследованиях сообщается о более высоких коэффициентах проницаемости водорода в MFI мембранах, чем полученные в данной работе. Так, в [88] получен P<sub>H<sub>2</sub></sub> = 7,4 × 10<sup>-11</sup> моль·м/м<sup>2</sup>·с·Па через дисковую MFI мембрану с толщиной слоя 20 – 25 мкм, тогда как в [70]

представлен  $P_{H_2} = 1.6 \times 10^{-11}$  моль·м/м<sup>2</sup>·с·Па в трубчатой MFI с толщиной цеолита 2 мкм при комнатной температуре. Оба значения рассчитаны из проницаемости и толщины селективного слоя мембран, указанных в статьях. Однако, оба автора предполагают механизм диффузии Кнудсена для транспорта молекул водорода через мембрану. Этот вывод сделан на основании температурной зависимости для проницаемости, что позволяет предполагать, в отсутствие данных о проницаемости гелия, что идеальная селективность  $H_2/He \sim 1.4$ . Это означает худшее качество мембран по сравнению с использованными в данной работе и наличие дефектов в структуре цеолита.

Насколько известно, только MFI мембрана из [94] с очень тонким слоем цеолита 0.55 мкм имеет идеальную селективность  $H_2/He$ , превышающую значение, полученное в данной работе. Отметим, что в [94] исследованы обе модификации MFI, имеющие  $\alpha_{H_2/He}$  2.6 и 2.7 для силикалита – 1 и ZSM-5, соответственно. Эти значения близки к полученным в данной работе и для капиллярной и для трубчатой мембран, что позволяет отнести исследованные мембраны к лучшим образцам среди MFI и рекомендовать их для проведения дальнейших тестов с газовыми смесями для оценки перспективности их применения для выделения водорода и его изотопов.

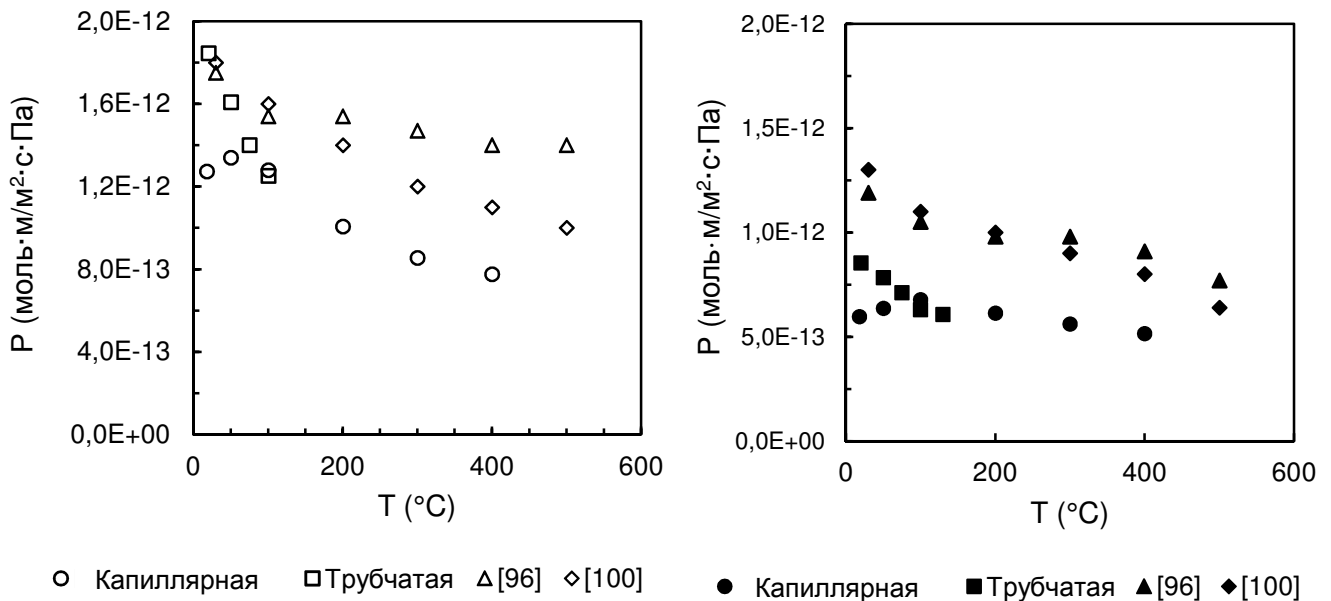


Рис. 3.9. Сравнение проницаемости водорода (справа) и гелия (слева), полученными для капиллярной и трубчатой MFI мембран, с литературными данными

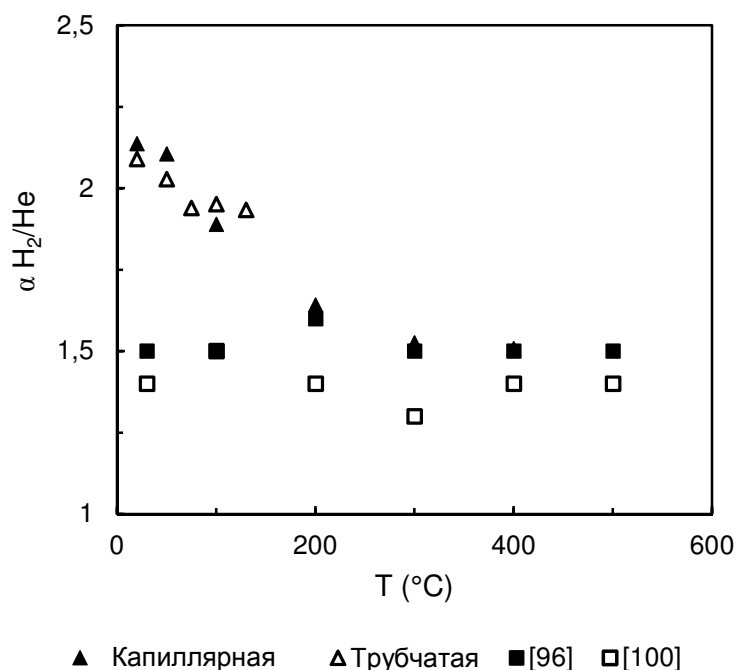


Рис. 3.10. Сравнение идеальной селективности  $H_2/He$ , полученной в данной работе, с литературными данными

#### 3.1.1.4 Мембрана NaA

Эксперименты с мембраной NaA были проведены в установке ZIMT Ш.

Первый быстрый тест, длившийся не более 20 минут, показал начальную непроницаемость мембраны для гелия  $\sim 10^{-10}$  моль/м<sup>2</sup>·с·Па при комнатной температуре. Очевидно, поры NaA были заблокированы для транспорта газов молекулами воды, сорбированными из воздуха. После нескольких месяцев хранения в лаборатории проницаемость мембраны была измерена повторно при тех же условиях с целью проверить воспроизводимость результатов. При режиме работы «в тупик» поток в пермеате должен быть равен установленному значению потока исходной смеси, который в этом случае был 1150 см<sup>3</sup>/мин гелия. В течение 62 минут измерений поток пермеата увеличился с 4 см<sup>3</sup>/мин до 28 см<sup>3</sup>/мин, что соответствует изменению проницаемости с  $5.6 \times 10^{-9}$  моль/м<sup>2</sup>·с·Па до  $4.0 \times 10^{-8}$  моль/м<sup>2</sup>·с·Па. В следующие 5 минут поток гелия в пермеате достиг 394 см<sup>3</sup>/мин, и, наконец, после ~80 минут эксперимента стал равным потоку исходной смеси 1150 см<sup>3</sup>/мин. Изменение проницаемости гелия со временем представлено на Рис. 3.11. В то же время трансмембранное давление уменьшилось с 0.936 МПа до 0.620 МПа. Наблюдаемое поведение мембраны совпадает с предположением о блокировании

пор молекулами воды, которые постепенно удаляются из структуры цеолита потоком. Оно также находится в соответствии с известной из литературы процедурой предварительного кондиционирования мембраны для газоразделения [97] [98].

После продувки гелием была измерена проницаемость водорода при двух различных значениях исходного потока. Сначала поток водорода, подаваемого на мембрану, был установлен 400 см<sup>3</sup>/мин. После 30 минут эксперимента поток был уменьшен до 200 см<sup>3</sup>/мин, а затем, после такого же периода времени, снова увеличен до его первого значения. Во всех трех частях эксперимента не было достигнуто ни постоянного трансмембранного давления, ни, соответственно, постоянного значения проницаемости водорода. Более того, проницаемость оказалась зависящей от исходного потока NaA водорода, как это показано на Рис. 3.12. Это связано с наличием в структуре NaA системы нецеолитных пор. Таким образом, мембрана NaA была признана неподходящей для дальнейших газоразделительных экспериментов и отложена для тестов паро-газовой смеси.

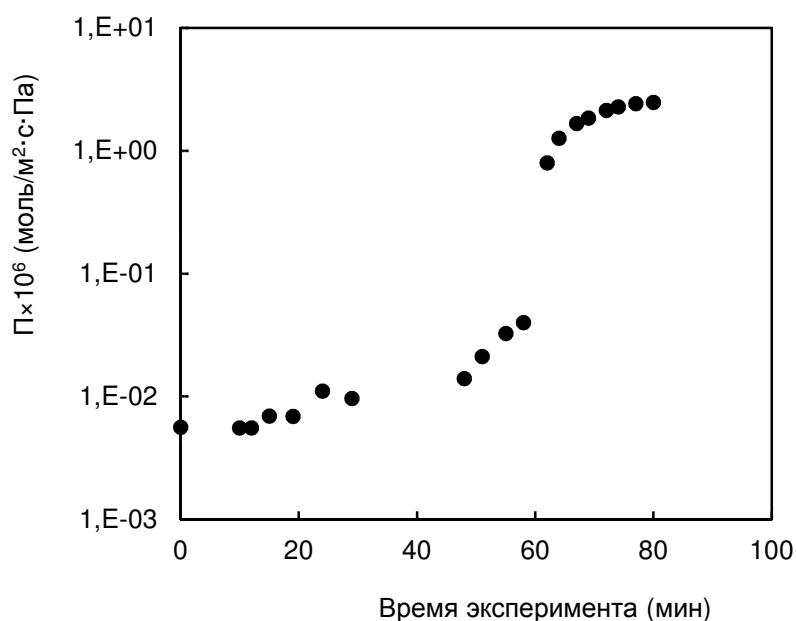


Рис. 3.11. Проницаемость гелия через NaA мембрану в зависимости от времени эксперимента



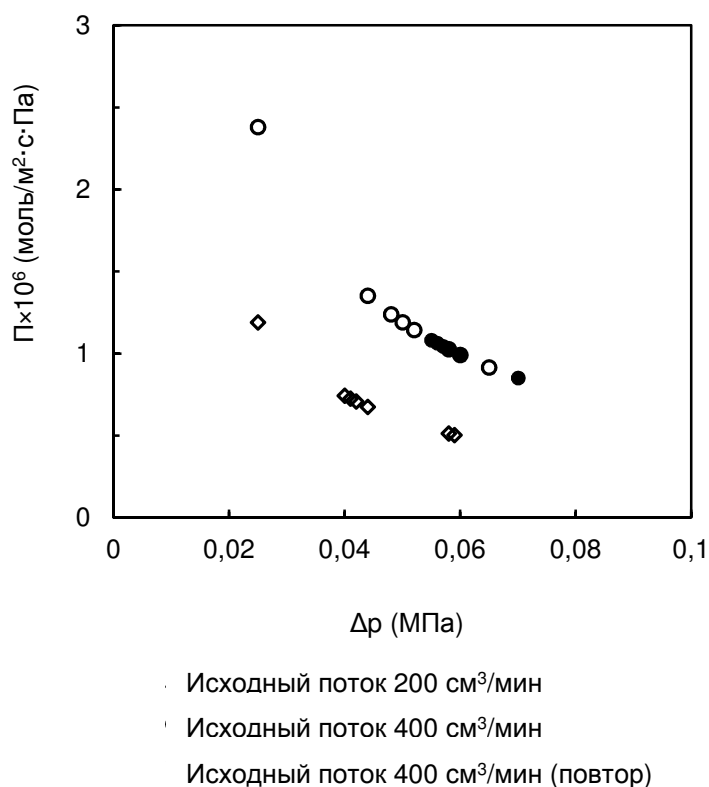


Рис. 3.12. Зависимость проницаемости водорода через NaA мембрану от трансмембранного давления при различных потоках исходного газа

### 3.1.1.5 Мембрана S-SOD.

Эксперименты с мембраной S-SOD были проведены в установке ZIMT III.

На основании литературных данных [101] ожидаемая проницаемость мембраны S-SOD по водороду составляла  $\sim 1 \cdot 10^{-8}$  моль/м<sup>2</sup>·с·Па. При этом по мнению авторов [101] это значение свидетельствовало о наличии некоторых дефектов в структуре, т.к. бездефектные SOD мембраны непроницаемы для газов. В ходе эксперимента в данной работе была измерена проницаемость мембраны S-SOD по водороду и значение проницаемости составило  $\sim 2.5 \cdot 10^{-6}$  моль/м<sup>2</sup>·с·Па, что на два порядка выше, чем в литературе. Более того, установлена зависимость проницаемости как водорода, так и гелия от трансмембранного давления (Рис. 3.13). Герметичность всей системы и мембранного модуля в частности была тщательно проверена при запуске установки в эксплуатацию и подтверждена тестами с трубчатой мембраной MFI. Таким образом, зависимость проницаемости газов от трансмембранного давления была вызвана наличием дефектов в структуре мембраны. К тем же выводам пришли производители мембраны из института IKTS, которые предложили дальнейшую оптимизацию процесса синтеза. Поскольку производство

бездефектной SOD мембраны в настоящее время является невозпроизводимым, эта мембрана не рассматривается в дальнейшем исследовании.

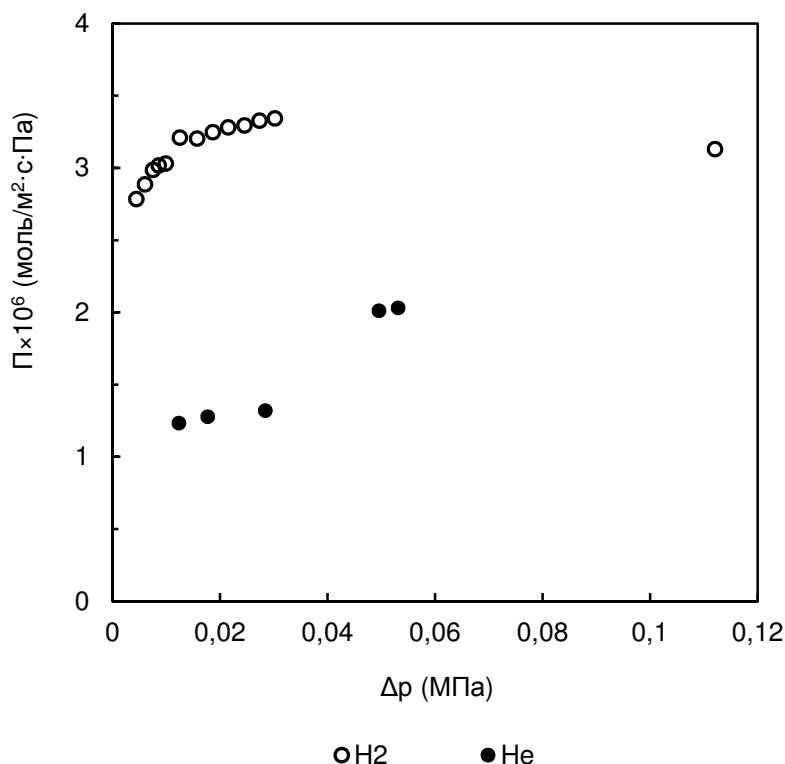


Рис. 3.13. Зависимость проницаемости водорода и гелия через мембрану SOD от трансмембранного давления

### 3.1.1.6 Углеродная мембрана

Эксперименты с углеродной мембраной были проведены в установке ZIMT III.

Из литературы [112], [113], [114] известно, что на проницаемость углеродных мембран может оказывать отрицательное влияние влага, сорбированная из воздуха, поэтому начальные тесты были проведены при 100°C, чтобы удалить молекулы воды из пор. Сначала проницаемость водорода непрерывно возрастала, подтверждая предположение о наличии сорбированной влаги в структуре мембраны. Однако после недели экспериментов проницаемость водорода начала стремительно снижаться. Такая же тенденция наблюдалась для гелия, но без начального увеличения проницаемости, благодаря удалению молекул воды из пор в предыдущем эксперименте (Рис. 3.14). Исследователями отмечается ухудшение разделительных свойств углеродных мембран вследствие их старения как одно из главных препятствий к их применению [111], [114], [115], [116]. Старение происходит по двум основным причинам. Первой из них

является физическая сорбция воды и других молекул в порах, что препятствует транспорту пенетрантов. Этот тип старения обратим при нагревании мембраны. С другой стороны сорбция молекул воды замедляет хемосорбцию, т.к. не позволяет доступ к ее центрам [112]. Хемосорбция кислорода происходит при хранении мембраны на воздухе [112], [113], [116]. Этот процесс, как правило, необратим. В литературе известны попытки регенерировать мембрану при 700-800°C, однако отмечено, что это часто приводит к изменению и разрушению структуры мембраны.

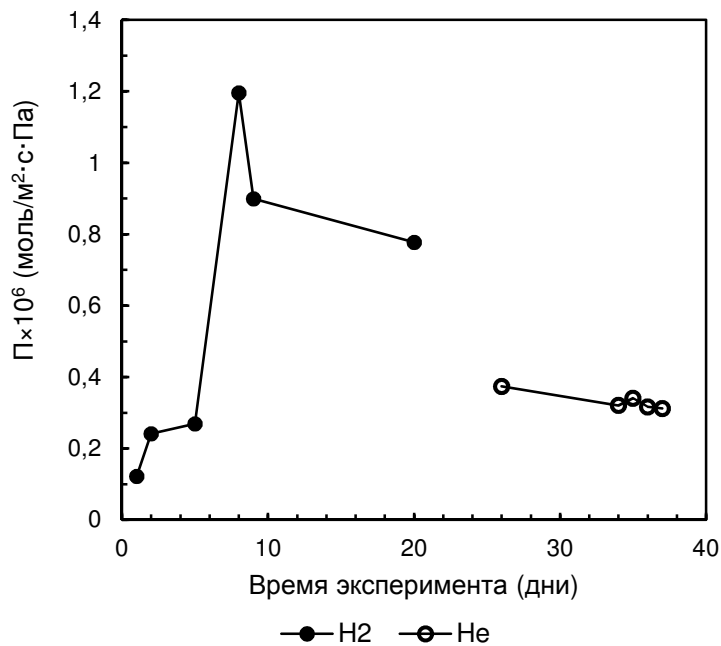


Рис. 3.14. Проницаемость водорода и гелия через углеродную мембрану при 100°C в зависимости от времени эксперимента

В работах [112], [113], [116] продемонстрировано, что старение может продолжаться в течение месяцев при хранении на воздухе, в атмосфере чистого кислорода или пропилена. При этом мембрана теряет до 90% своих свойств. Поскольку подобная тенденция также наблюдалась в данной работе, углеродная мембрана не может быть рекомендована для процессов выделения водорода и его изотопов.

### 3.1.1.7 Заключение об экспериментальном исследовании проницаемости чистых газов в цеолитных мембранах

В главе 3.1.1. изложены результаты по проницаемости водорода и гелия в капиллярной и трубчатой MFI, NaA, S-SOD цеолитных и углеродной мембране. Капиллярная MFI обладает повышенной проницаемостью для обоих газов по сравнению с трубчатой вследствие более тонкого селективного слоя. Механизм транспорта водорода в зависимости от температуры в обеих MFI мембранах адекватно описывается уравнением Максвелла – Стефана. Более того, обе MFI мембраны, использованные в данном исследовании, продемонстрировали одинаковую идеальную селективность  $H_2/He$  2.2 при комнатной температуре, которая является одним из самых высоких значений из известных в литературе, превышающим значения в большей части работ ( $\alpha_{H_2/He}^{Kn} = 1.4$  [70], [80], [85]).

Мембрана NaA показала нестабильную проницаемость в зависимости от времени эксперимента, потока исходного газа и трансмембранного давления, поэтому не может быть рекомендована для дальнейших тестов газоразделения. Как известно, эта мембрана является гидрофильной и широко применяется в процессах первапорации, поэтому она будет использована для экспериментов со смесями, содержащими пары воды.

Мембрана S-SOD содержит дефекты в своей структуре и углеродная мембрана, имеющая проницаемость, уменьшающуюся со временем как следствие физического и химического старения при хранении на воздухе, не могут быть использованы в дальнейших экспериментах.

### 3.1.2 Экспериментальное изучение разделения бинарных смесей H<sub>2</sub>/He цеолитными мембранами

#### 3.1.2.1 Капиллярная мембрана MFI

Тесты с капиллярной мембраной MFI для разделения бинарных смесей H<sub>2</sub>/He проведены в установках ZIMT II и ZIMT III.

Концентрация водорода в смеси составляла 20, 10, 5, 1 и 0.1% об.

Определение оптимального значения коэффициента деления потока, которое соответствует максимальному значению фактора разделения  $\omega_{H_2/He}$ , было выполнено при температуре 22°C, результаты представлены на Рис. 3.15. Фактор разделения имеет максимальное значение при коэффициенте деления потока 0.2 – 0.4, при его последующем увеличении  $\omega_{H_2/He}$  снижается для всех протестированных смесей. При этом даже в области оптимального значения коэффициента деления потока фактор разделения ниже, чем идеальная селективность, не превышая значения 1.7. Возможной причиной отклонения фактора разделения от идеальной селективности может быть обеднение разделяемой смеси целевым компонентом, в данном случае водородом, по длине мембраны, что приводит к уменьшению движущей силы процесса..

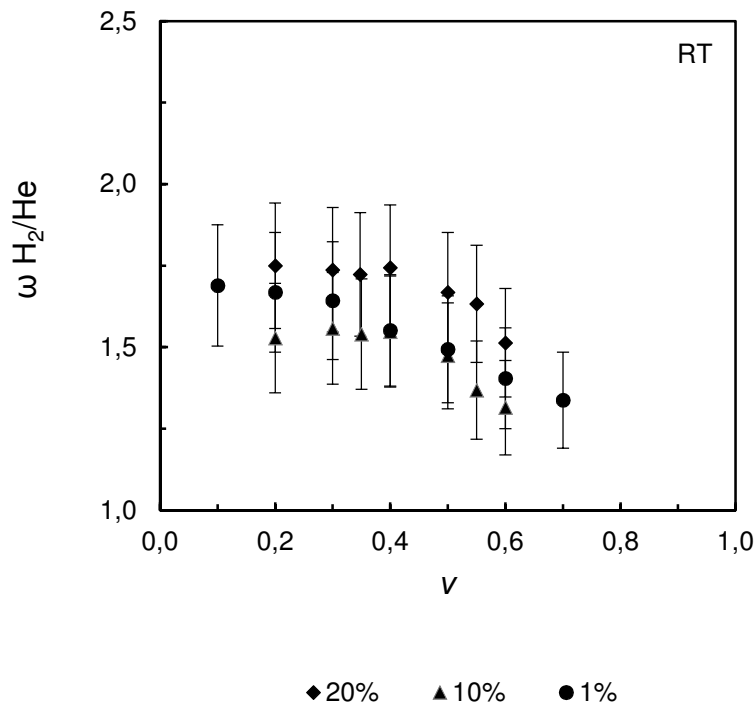


Рис. 3.15. Фактор разделения H<sub>2</sub>/He как функция коэффициента деления потока при различных концентрациях исходной смеси в капиллярной MFI мембране

Температурная зависимость фактора разделения  $H_2/He$  при коэффициенте разделения потока 0.3 представлена на Рис. 3.16. Подобно идеальной селективности,  $\omega_{H_2/He}$  уменьшается с ростом температуры, при этом не зависит от концентрации исходной смеси в интервале 20 – 0.1 % об.  $H_2$ .

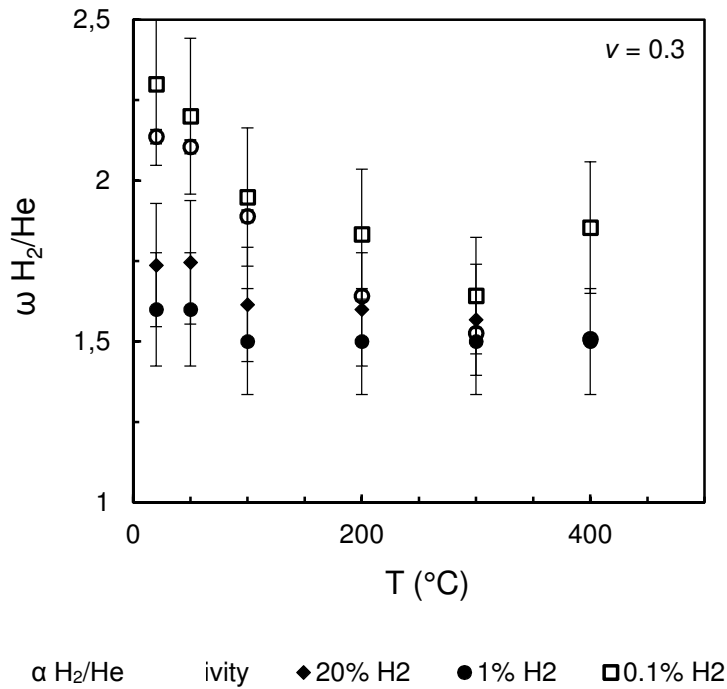


Fig. 3.16. Зависимость фактора разделения  $H_2/He$  от температуры при различных концентрациях исходной смеси в капиллярной MFI мембране при постоянном значении коэффициента деления потока (0.3)

Проницаемости водорода и гелия в смеси были рассчитаны по ур.(1.2). Необходимый для этого состав смеси после мембраны был определен с помощью масс-спектрометра. Найдено, что проницаемость водорода уменьшается при высоких значениях коэффициента деления потока, отражая ту же тенденцию, что и для фактора разделения (Рис. 3.17, слева). С другой стороны, при  $v = 0.3$ , который соответствует максимальному значению фактора разделения 1.7, проницаемость практически равна измеренной для чистых газов. Кроме того проницаемость водорода может считаться практически не зависимой от концентрации водорода в смеси, т.е. результаты измерений, сделанных для чистых компонентов, могут быть использованы для любых расчетов. В то же время проницаемость гелия остается постоянной во всем диапазоне значений коэффициента деления потока и концентрации и равна измеренной для чистого газа. (Рис. 3.17, справа).

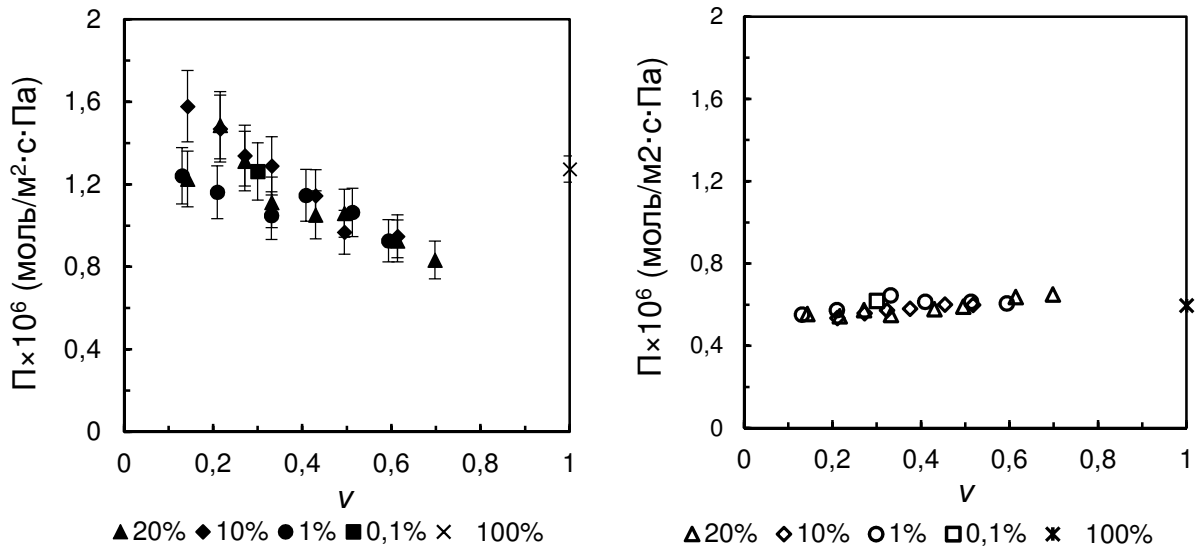


Рис. 3.17. Проницаемость водорода (справа) и гелия (слева) в зависимости от коэффициента деления потока в капиллярной мембране MFI при различных концентрациях исходной смеси

В свете вышесказанного может считаться, что уменьшение концентрации водорода и его изотопов до примесной не будет оказывать влияния на процесс при реальных условиях бланкета. Специальное экспериментальное исследование при концентрации водорода в ppm-диапазоне не представляется необходимым.

### 3.1.2.2 Трубочатая мембрана MFI

Тесты с трубчатой мембраной MFI были проведены в установке ZIMT III.

Все измерения проведены при комнатной температуре, т.к. поведение мембраны хорошо изучено в предыдущих экспериментах и может быть предсказано по модели Максвелла – Стефана. Были протестированы три смеси с концентрацией водорода 0.1, 1 и 10% в диапазоне коэффициента деления потока 0.1 – 0.7. Для этих экспериментов были доступны капиллярная и трубчатая мембраны MFI на подложке из оксида титана.

Фактор разделения  $\omega_{H_2/He}$  как функция коэффициента разделения потоков для различных концентраций исходной смеси представлен на Рис. 3.18. Трубочатая MFI мембрана, также как и капиллярная, демонстрирует максимальное значение  $\omega_{H_2/He}$  в диапазоне  $\nu = 0.2 - 0.4$ . Также выявлена независимость фактора разделения от состава смеси. Для сравнения  $\omega_{H_2/He}$  обеих

мембран в зависимости от коэффициента деления потока при концентрации водорода в смеси 1% об. представлена на Рис. 3.19. Факторы разделения  $\omega_{\text{H}_2/\text{He}}$  совпадают для обеих мембран, подтверждая постоянство свойств материала, которое не зависит от метода синтеза. Отклонение фактора разделения  $\text{H}_2/\text{He}$ , который составляет 1.7 в оптимальном диапазоне  $\nu$  0.2 – 0.4, происходит по причинам, изложенным в 3.1.2.1.

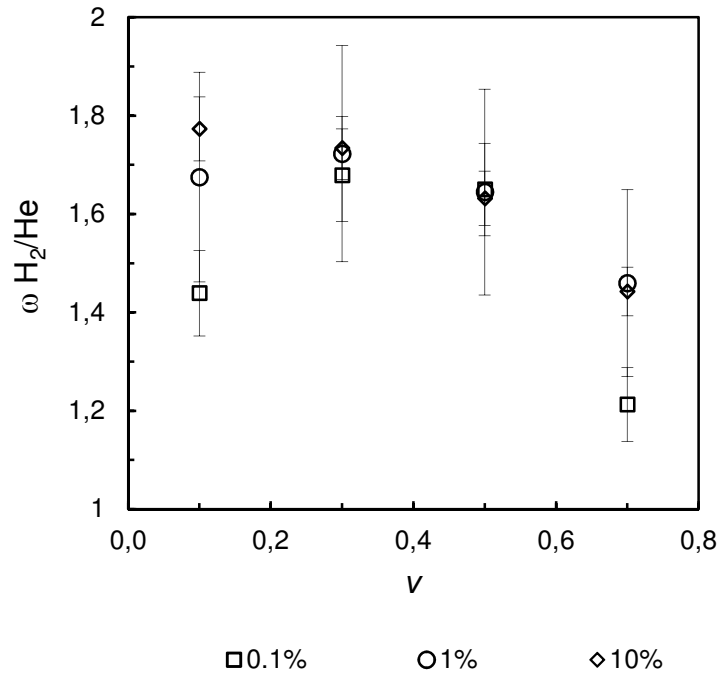


Рис. 3.18. Фактор разделения  $\text{H}_2/\text{He}$  как функция коэффициента деления потока для различных концентраций водорода в исходной смеси

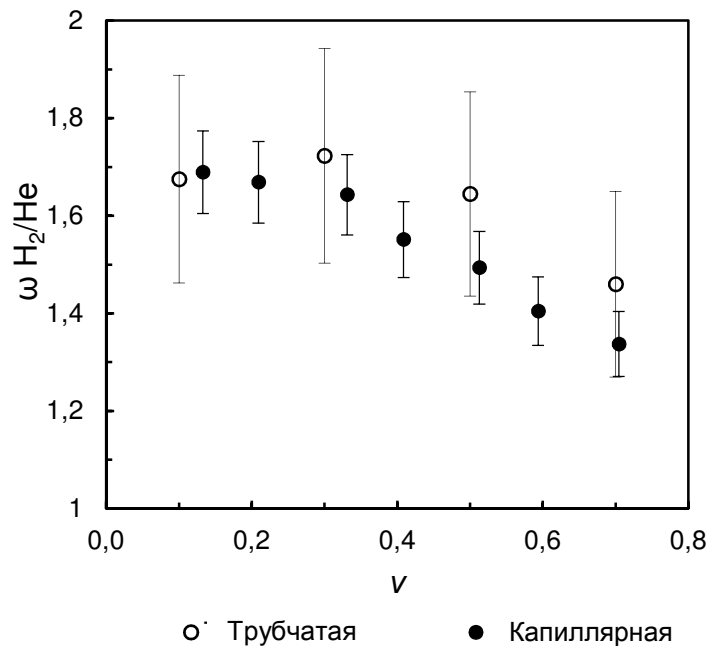


Рис. 3.19. Сравнение фактора разделения как функции коэффициента деления потока для смеси с 1% об.  $\text{H}_2$  для капиллярной и трубчатой MFI



Также были определены зависимости проницаемости водорода и гелия через трубчатую MFI мембрану от коэффициента деления потока. Они представлены на Рис. 3.20. Проницаемости для обоих газов практически независимы от концентрации водорода в смеси и  $v$ . Более того, они являются близкими к значениям проницаемости чистых газов.

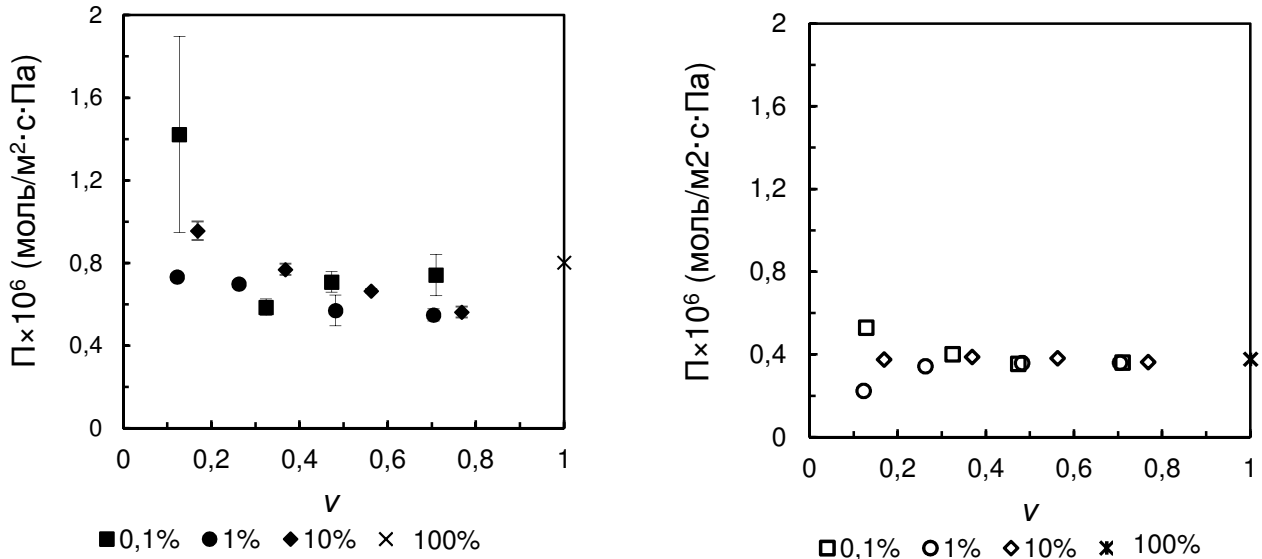


Рис. 3.20. Проницаемость водорода (слева) и гелия (справа) в трубчатой мембране MFI в зависимости от коэффициента деления потока при различных составах исходной смеси

### 3.1.2.3 Заключение об экспериментах с бинарными H<sub>2</sub>/He смесями

В главе 3.1.2 рассмотрена проницаемость бинарных смесей H<sub>2</sub>/He через капиллярную и трубчатую MFI мембраны. Обе мембраны показали схожие зависимости фактора разделения от коэффициента деления потока, оптимальный диапазон которого 0.2 – 0.4, что соответствует максимальному значению  $\omega_{H_2/He} = 1.7$ . В обеих мембранах максимальный фактор разделения 1.7 ниже идеальной селективности 2.2. Этот факт объясняется обеднением исходной смеси водородом по длине мембраны при разделении, что снижает движущую силу процесса.

При этом перенос водорода и гелия через обе MFI мембраны практически не зависит от состава смеси. Это позволяет моделирование процессов мембранного разделения при примесных концентрациях, как это предусмотрено в СВТ, без проведения специального эксперимента. Более того, для определения проницаемости мембраны достаточно эксперимента с чистыми газами. Полученные результаты могут применены для любых расчетов с приемлемой точностью.

### 3.1.3 Экспериментальное изучение разделения бинарных смесей H<sub>2</sub>O/He цеолитными мембранами

*Тесты с бинарными смесями H<sub>2</sub>O/He были проведены с целью исследовать влияние паров воды на транспорт газов через цеолитные мембраны. Т.к. водород и гелий проникают через мембрану практически независимо друг от друга, было выбрано использование бинарных смесей вместо тройных, чтобы упростить измерения. Все тесты проведены в установке ZIMT III.*

#### 3.1.3.1 Трубчатая мембрана MFI на подложке из оксида алюминия

Для тестов с паро-газовыми смесями были использованы два типа трубчатых MFI мембран: синтезированная на подложке из оксида алюминия и из оксида титана. Оксид алюминия является гидрофильным материалом, в то время как оксид титана скорее гидрофобный.

В тестах с мембраной MFI-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> были использованы смеси с 0.2, 1, 5 и 10% об. H<sub>2</sub>O при 28 – 100°C.

Зависимость проницаемости от концентрации паров воды в смеси при различных температурах представлена на Рис. 3.21. Наибольшая проницаемость продемонстрирована в смеси с 0.2% об. H<sub>2</sub>O при 28°C. Затем, при изменении температуры с 30 до 100°C значение проницаемости паров воды падает с  $13.4 \times 10^{-6}$  моль/м<sup>2</sup>·с·Па до  $1.1 \times 10^{-6}$  моль/м<sup>2</sup>·с·Па. Подобное уменьшение происходит и при увеличении концентрации H<sub>2</sub>O с 0.2 до 1% об. H<sub>2</sub>O в исходной смеси. Необходимо отметить, что низкое парциальное давление паров в воды в исходной смеси и в пермеате внесло большую (до 80%) погрешность в измерение проницаемости при 0.2 % об. H<sub>2</sub>O, тогда как в других экспериментальная погрешность составляла  $\leq 20\%$ .

Как показано в экспериментах с чистыми газами, мембрана MFI-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> является бездефектной и транспорт молекул происходит только в цеолитных порах. Пары воды являются сильно сорбирующимся пенетрантом, поэтому перенос определяется исключительно адсорбцией молекул в цеолите с последующей поверхностной диффузией. Уменьшение проницаемости H<sub>2</sub>O с ростом температуры в этом случае происходит в соответствие с ур. (1.31) при выполнении условия  $E_{D,S} < Q_{ads}$ . Концентрация паров воды в исходной смеси также оказывает влияние на перенос через мембрану. При низких концентрациях взаимодействие между молекулами воды и цеолитом играет основную роль при транспорте вследствие доступности центров адсорбции. При

увеличении концентрации паров воды в смеси наличие связей  $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{O}$  подавляет перенос молекул через мембрану.

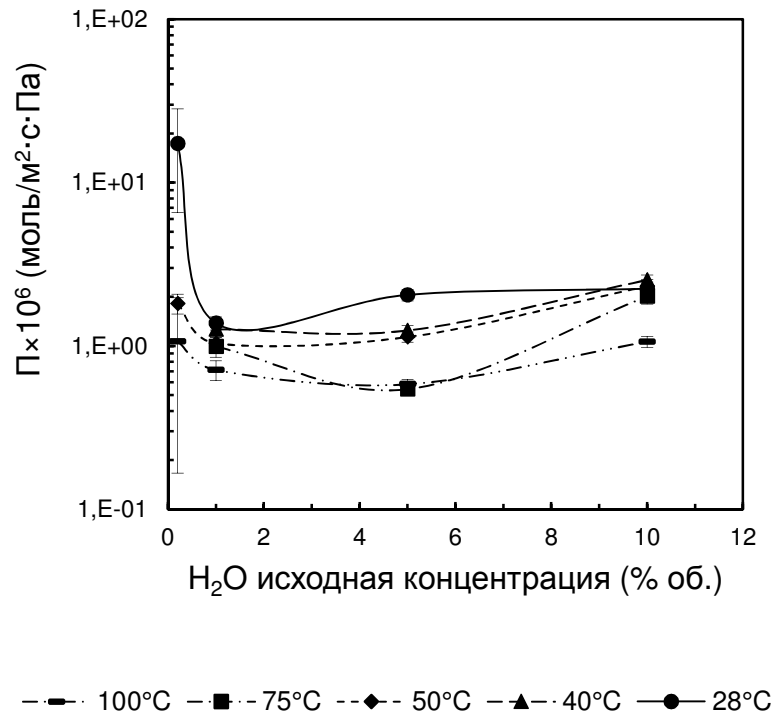


Рис. 3.21. Зависимость проницаемости паров воды через MFI- $\text{Al}_2\text{O}_3$  мембрану от концентрации  $\text{H}_2\text{O}$  в исходной смеси при различных температурах

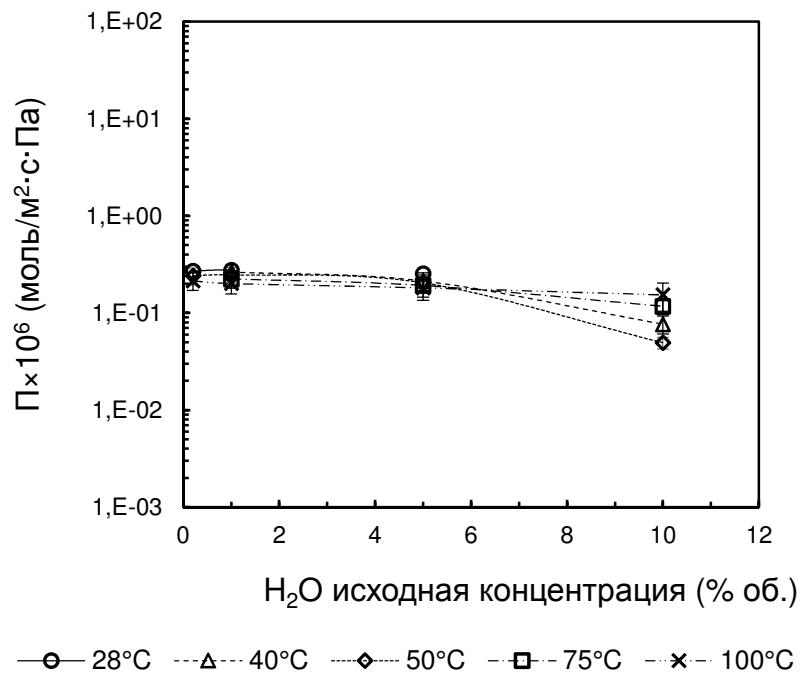


Рис. 3.22. Зависимость проницаемости гелия через MFI- $\text{Al}_2\text{O}_3$  мембрану от концентрации  $\text{H}_2\text{O}$  в исходной смеси при различных температурах

С другой стороны, адсорбция молекул воды в цеолитных порах при высоких концентрациях (1-10% об.  $\text{H}_2\text{O}$ ) уменьшает поры для транспорта гелия. Так, проницаемость гелия при  $28^\circ\text{C}$  при 0.2%  $\text{H}_2\text{O}$  об.  $0.3 \times 10^{-6}$  моль/ $\text{м}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{Па}$ , тогда как при 10% об.  $\text{H}_2\text{O}$  уже после 10 минут эксперимента в пермеате потока гелия не наблюдалось. В то же время при  $100^\circ\text{C}$  эти изменения незначительны,  $0.24 \times 10^{-6}$  моль/ $\text{м}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{Па}$  и  $0.18 \times 10^{-6}$  моль/ $\text{м}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{Па}$  при 0.2 and 10% об.  $\text{H}_2\text{O}$ , соответственно (Рис. 3.22).

Концентрационная и температурная зависимость проницаемости отражены и в факторе разделения смеси, который представлен на Рис. 3.23. Действительно, при  $28^\circ\text{C}$  фактор разделения проходит через минимум при 1% об.  $\text{H}_2\text{O}$ , уменьшаясь с 10 при 0.2% об.  $\text{H}_2\text{O}$  до 4 при 1% об.  $\text{H}_2\text{O}$ . В этой точке взаимодействие между сорбированными молекулами воды достаточно сильно, чтобы подавлять транспорт, но количество молекул воды в порах недостаточно для полной блокировки потока гелия через мембрану. При увеличении концентрации паров воды до 10% об.  $\text{H}_2\text{O}$  фактор разделения  $\omega_{\text{H}_2\text{O}/\text{He}}$  возрастает до почти бесконечного значения, т.к. транспорт гелия полностью блокирован. При других температурах изменение фактора разделения с концентрацией паров воды в смеси не столь значительно.

Трубчатая MFI- $\text{Al}_2\text{O}_3$  мембрана предлагает интересные перспективы для ее применения в экстракции паров воды, в том числе сверхтяжелой, т.к. она обладает высокой проницаемостью, даже с учетом экспериментальной погрешности, в сочетании с фактором разделения  $\text{H}_2\text{O}/\text{He}$  10 при  $28^\circ\text{C}$ .

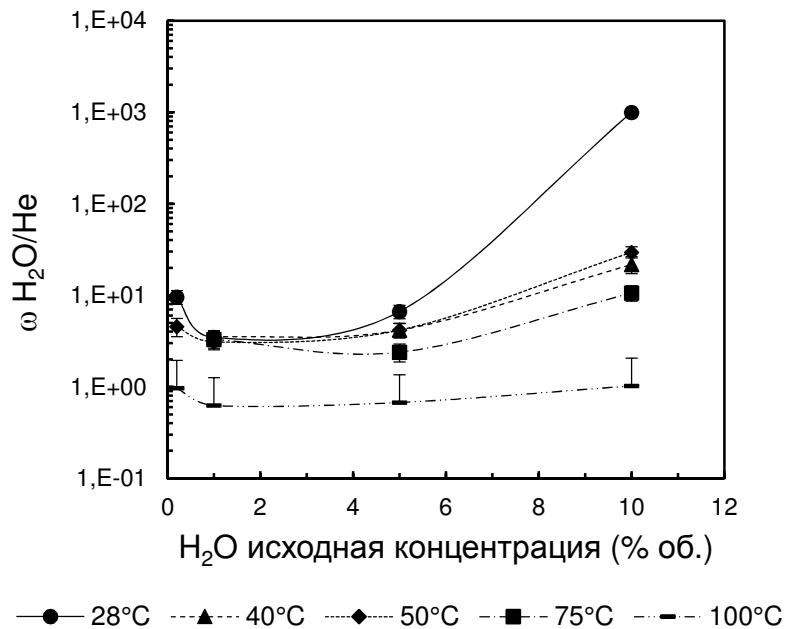


Рис. 3.23. Зависимость фактора разделения  $\text{H}_2\text{O}/\text{He}$  в MFI- $\text{Al}_2\text{O}_3$  мембране от концентрации исходной смеси при различных температурах

### 3.1.3.2 Трубчатая мембрана MFI на подложке из оксида титана

В тестах с мембраной MFI-TiO<sub>2</sub> были использованы смеси с 0,2, 1, 5 и 10% об. H<sub>2</sub>O при 28 – 100°C. В эксперименте со смесью с 10% об. H<sub>2</sub>O при 40°C было обнаружено, что в ловушках на 6 г меньше воды, чем было подано на мембрану с исходной смесью. В то же время после двух часов эксперимента в пермеате отсутствовал поток гелия. При открытии мембранного модуля была обнаружена сконденсированная вода в количестве ~ 3 г. Путем взвешивания мембраны было установлено увеличение ее веса на 3 г по сравнению с сухим состоянием. Как известно, подложка из оксида титана не является полностью гидрофобной, однако она значительно более гидрофобна, чем из оксида алюминия. При транспорте молекул воды через поры цеолита в поры подложки их низкая смачиваемость приводит к образованию выпуклого мениска жидкости, что препятствует любому переносу через мембрану. В канале ретената мембранного модуля происходит конденсация воды, т.к. его температура (40°C) ниже температуры насыщения (~ 45°C) при данном парциальном давлении паров воды в исходной смеси (9660 Па). Было решено не проводить эксперимент при 28°C, т.к. ожидался подобный результат.

Как и мембрана MFI-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MFI-TiO<sub>2</sub> продемонстрировала высокую проницаемость паров воды при 0,2% об. H<sub>2</sub>O. Она остается практически постоянной ~ 5 × 10<sup>-6</sup> моль/м<sup>2</sup>·с·Па при 28 – 50°C, резко снижаясь при 100°C до 1 × 10<sup>-6</sup> моль/м<sup>2</sup>·с·Па. Для смесей 1 – 10% об. H<sub>2</sub>O выраженного эффекта состава смеси, а также температуры на проницаемость паров воды, с учетом погрешности эксперимента, выявлено не было. Экспериментальные результаты представлены на Рис. 3.24.

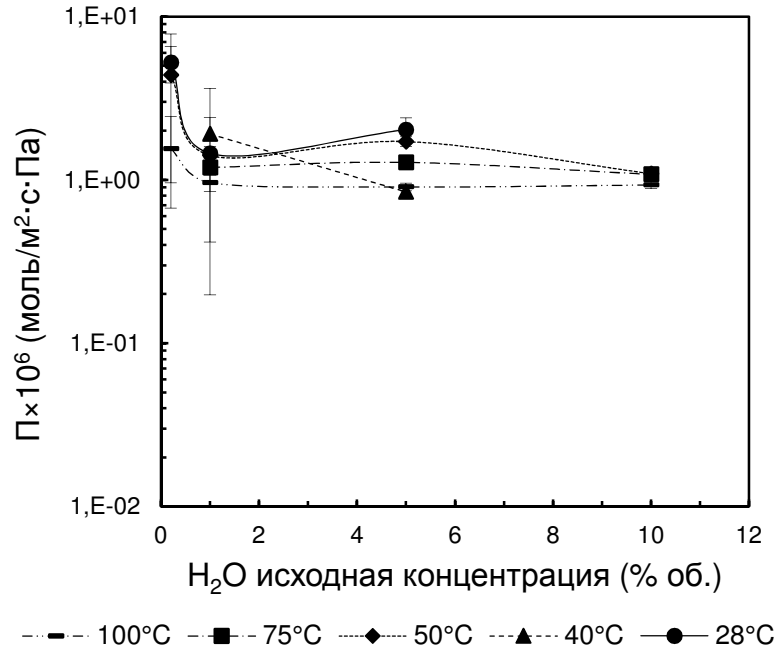


Рис. 3.24. Зависимость проницаемости паров воды через MFI-TiO<sub>2</sub> мембрану от состава смеси при различных температурах

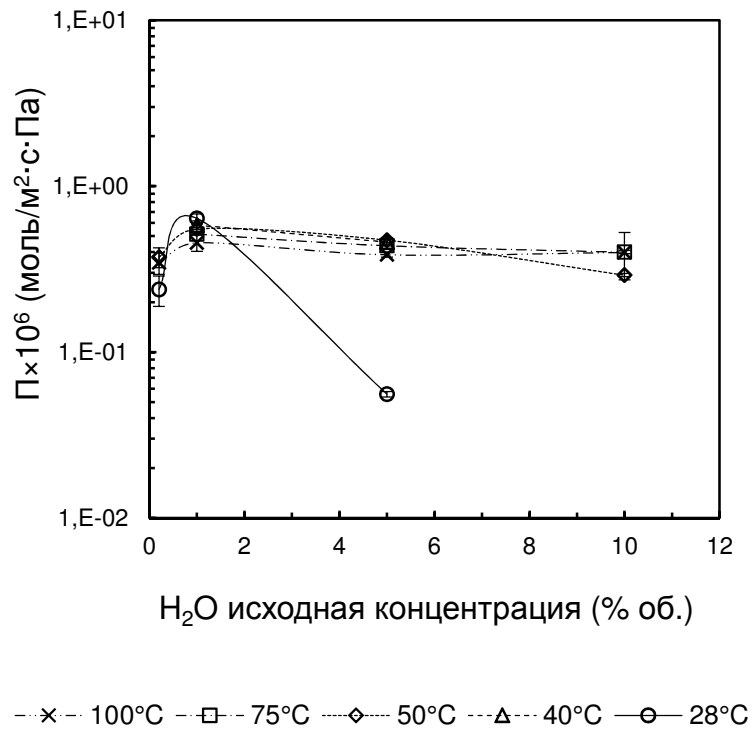


Рис. 3.25. Зависимость проницаемости гелия через MFI-TiO<sub>2</sub> мембрану от состава смеси при различных температурах

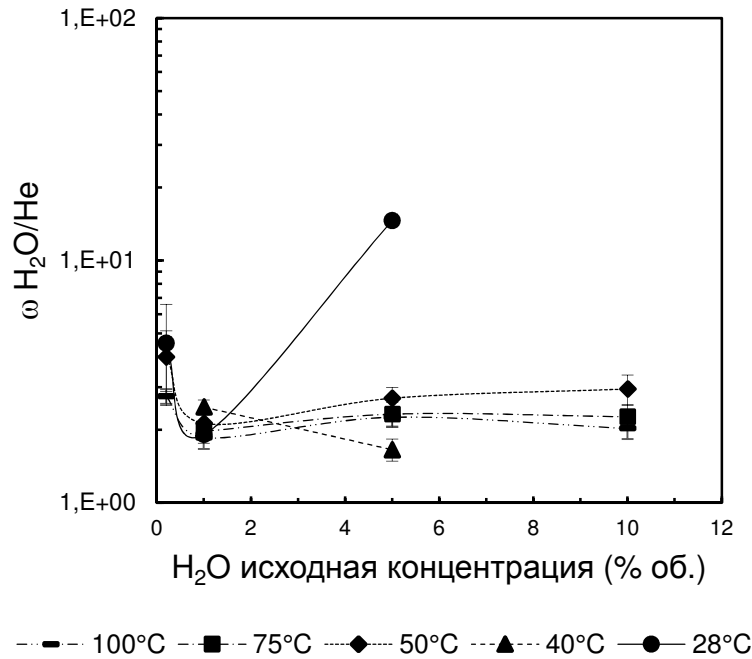


Рис. 3.26. Зависимость фактора разделения  $\text{H}_2\text{O}/\text{He}$  в MFI-TiO<sub>2</sub> от состава смеси при различных температурах

Проницаемость гелия в зависимости от состава смеси имеет максимум при 1% об.  $\text{H}_2\text{O}$  при всех измеренных температурах, как показано на Рис. 3.25. При этой концентрации цеолитные поры заняты молекулами воды не полностью и доступны для транспорта гелия. Увеличение концентрации паров воды в смеси ведет к уменьшению проницаемости гелия, которое является наиболее значительным при 28°C, с  $0.6 \times 10^{-6}$  моль/м<sup>2</sup>·с·Па при 1% об.  $\text{H}_2\text{O}$  до  $0.06 \times 10^{-6}$  моль/м<sup>2</sup>·с·Па при 5% vol.  $\text{H}_2\text{O}$ , тогда как при 100°C проницаемость гелия остается постоянной во всем измеренном диапазоне концентраций 1 – 10% vol.  $\text{H}_2\text{O}$ .

Зависимость фактора разделения  $\omega_{\text{H}_2\text{O}/\text{He}}$  от состава смеси, представленная на Рис. 3.26, имеет выраженный минимум при 28°C и 1%  $\text{H}_2\text{O}$ , что соответствует данным по проницаемости паров воды и гелия. Мембрана MFI-TiO<sub>2</sub> имеет наибольший фактор разделения 14.6 при 28°C и 5% об.  $\text{H}_2\text{O}$ , в то время как для других концентраций и температур он остается практически постоянным  $2.5 \pm 0.8$ .

Таким образом трубчатая мембрана MFI-TiO<sub>2</sub> продемонстрировала худшие разделительные характеристики и слабую зависимость от концентрации и температуры по сравнению с MFI-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Более подробный сравнительный анализ приведен в главе 3.1.3.4.

### 3.1.3.3 Трубчатая мембрана NaA.

В тестах с мембраной NaA были использованы смеси с 0.2, 0.5, 1, 5 и 10% об. H<sub>2</sub>O при 25 – 100°C.

Мембрана NaA известна своей высокой гидрофильностью, коммерчески доступна и применяется для дегидратации органических растворителей [65]. Исходя из этого ожидалось высокие разделительные свойства по парам воды и сильная температурная и концентрационная зависимости проницаемости для этой мембраны.

Зависимость проницаемости паров воды и гелия от состава исходной смеси при различных температурах представлены на Рис. 3.27 и 3.28, соответственно. Проницаемость H<sub>2</sub>O уменьшается с ростом концентрации в исходной смеси для всех измеренных температур. Резкое падение проницаемости при изменении концентрации H<sub>2</sub>O с 0.2 до 1% об. H<sub>2</sub>O происходит при 25°C и 40°C. При 50, 75 и 100°C это уменьшение становится значительным только при 5% об. H<sub>2</sub>O. Т.к. цеолит NaA обладает высокой гидрофильностью, транспорт через мембрану определяется сорбцией молекул воды в порах. Как и в случае с мембранами MFI, проницаемость воды при низких концентрациях вызвана предпочтительным взаимодействием H<sub>2</sub>O – цеолит во время адсорбции. При дальнейшем увеличении концентрации воды в смеси сильные H<sub>2</sub>O - H<sub>2</sub>O связи подавляют транспорт молекул, как описано в [79].

В отличие от обеих MFI мембран, проницаемость паров воды через NaA с ростом температуры увеличивается. Такое поведение характерно для механизма транспорта вследствие адсорбции молекул пенетранта в порах цеолита с последующей поверхностной диффузией, если  $E_{D,S} > Q_{ads}$

Проницаемость гелия также увеличивается с ростом температуры, однако, она резко уменьшается на несколько порядков при росте концентрации паров воды в исходной смеси. Действительно, мембрана практически полностью заблокирована для гелия при 25 и 40°C при 5% об. H<sub>2</sub>O. Проницаемость гелия уменьшается с  $2.5 \times 10^6$  моль/м<sup>2</sup>·с·Па при 0.2% об. H<sub>2</sub>O до  $0.002 \times 10^6$  моль/м<sup>2</sup>·с·Па при 5% об. H<sub>2</sub>O при 25°C. Но при 75 и 100°C снижение проницаемости гелия не столь значительно во всем диапазоне концентраций вследствие уменьшения сорбированной фазы воды в мембране и составляет  $0.9 \times 10^6$  моль/м<sup>2</sup>·с·Па при 0.2% об. H<sub>2</sub>O и  $0.7 \times 10^6 \times 10^6$  моль/м<sup>2</sup>·с·Па при 10% об. H<sub>2</sub>O при 100°C.



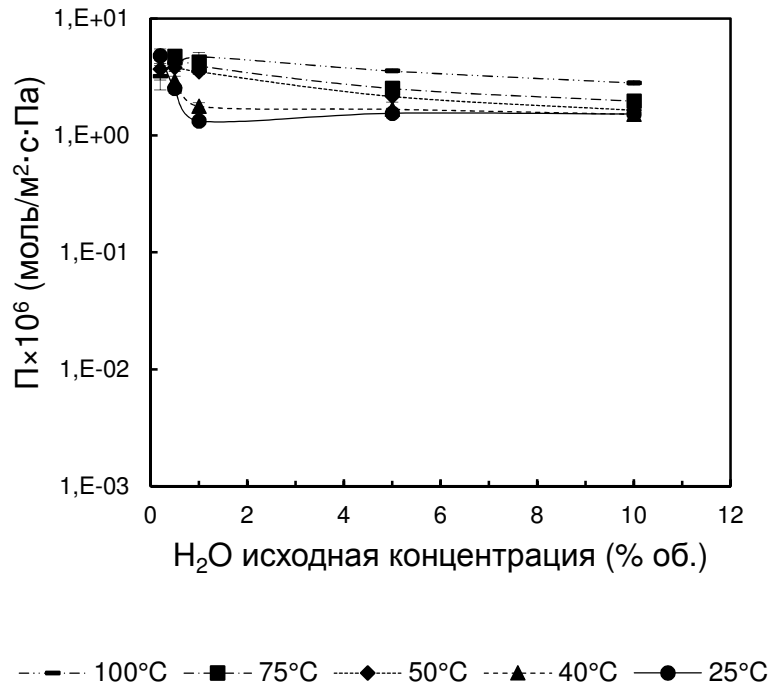


Рис. 3.27. Зависимость проницаемости паров воды через мембрану NaA от состава смеси при различных температурах

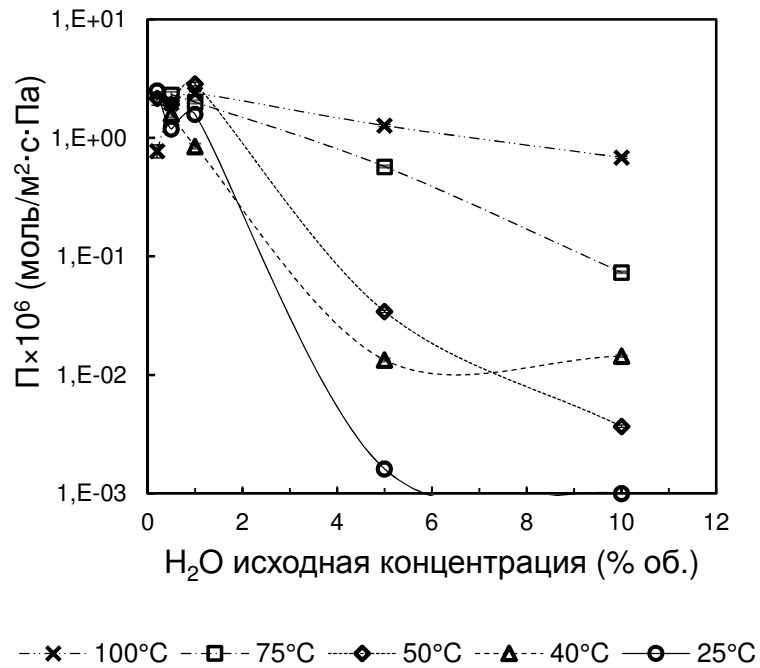


Рис. 3.28. Зависимость проницаемости гелия через мембрану NaA от состава смеси при различных температурах

Зависимость фактора разделения H<sub>2</sub>O/He от состава смеси при различных температурах изображена на Рис. 3.29. При 0.2% об. H<sub>2</sub>O фактор разделения H<sub>2</sub>O/He при всех измеренных температурах довольно низкий, не превышающий 3 при 100°C. Однако при 5% об. H<sub>2</sub>O  $\omega_{H_2/He}$  значительно увеличивается с 128 до 863 при снижении температуры с 50, до 25°C, тогда как при

100°C фактор разделения той же смеси всего 2. Более того, при концентрации 10% vol. H<sub>2</sub>O и температуре 25°C фактор разделения становится бесконечным, т.к. только пары воды проникают через мембрану. Таким образом, мембрана NaA имеет высокую селективность по воде при температурах до 50°C и относительно высокой концентрации паров воды в смеси 5 – 10%.

Обобщая результаты, полученные с мембраной NaA, следующие условия проведения процесса могут быть рекомендованы для применения в разделении смеси гелия с парами воды:

- Минимальная концентрация паров воды в исходной смеси 5% об.;
- Максимальная рабочая температура 50°C.

При этих условиях достигается фактор разделения 128 при сохранении довольно высокой проницаемости  $2.3 \times 10^6$  моль/м<sup>2</sup>·с·Па.

Полученные результаты показывают, что, несмотря на интересные результаты, применение мембраны NaA именно в бланкете не выглядит перспективным поскольку бланкета концентрация воды находится на уровне ppm .

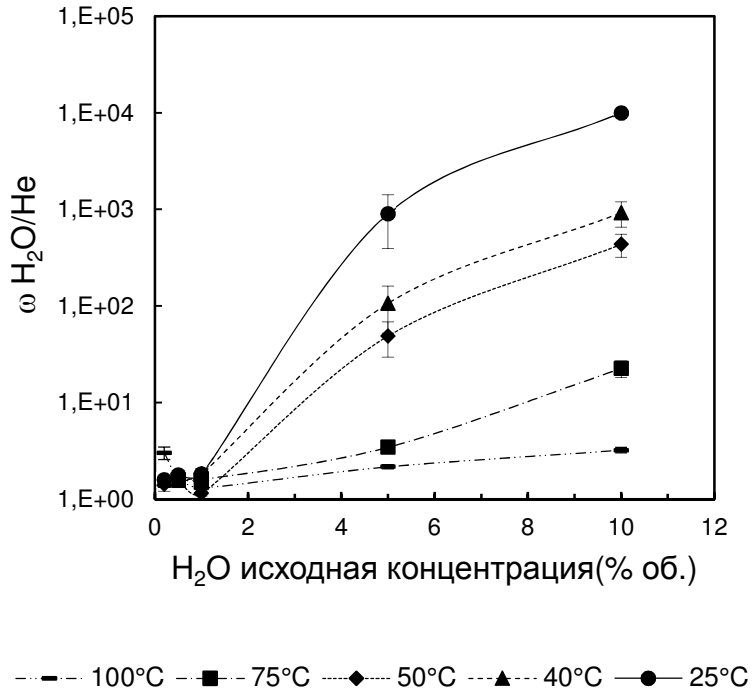


Рис. 3.29. Зависимость фактора разделения H<sub>2</sub>O/He в NaA мембране от состава смеси для различных температур

### 3.1.3.4 Сравнение цеолитных мембран

Т.к. целью данной работы является выявление лучшей мембраны для применения в процессах выделения водорода и его изотопов, произведено сравнение свойств трех исследованных цеолитных мембран при двух температурах: 28°C и 100°C.

Зависимости проницаемости паров воды и фактора разделения  $H_2O$  при 28°C от состава смеси отражены на Рис. 3.30 и 3.31, соответственно. Учитывая погрешность эксперимента, можно заключить, что проницаемость всех трех мембран примерно одинакова. При этом мембрана MFI- $Al_2O_3$  имеет самый высокий фактор разделения  $\omega_{H_2O/He}$  10 при 0.2% об.  $H_2O$ . Зависимость  $\omega_{H_2O/He}$  в MFI- $Al_2O_3$  от состава смеси проходит через минимум при 1% об.  $H_2O$ , становясь практически бесконечным при 10% об.  $H_2O$ . В то же время  $\omega_{H_2O/He}$  в мембране NaA монотонно увеличивается с ростом концентрации паров воды в исходной смеси, достигая 863 при 5% об.  $H_2O$  и становясь бесконечным при 10% об.  $H_2O$  благодаря высокой гидрофильности цеолита NaA. В свою очередь фактор  $H_2O/He$  в мембране MFI- $TiO_2$  не превышает 14.6 при 5% об.  $H_2O$ . Дальнейшее увеличение концентрации паров воды смеси приводит к блокировке пор гидрофобной подложки конденсатом, что делает невозможным транспорт любых веществ через мембрану.

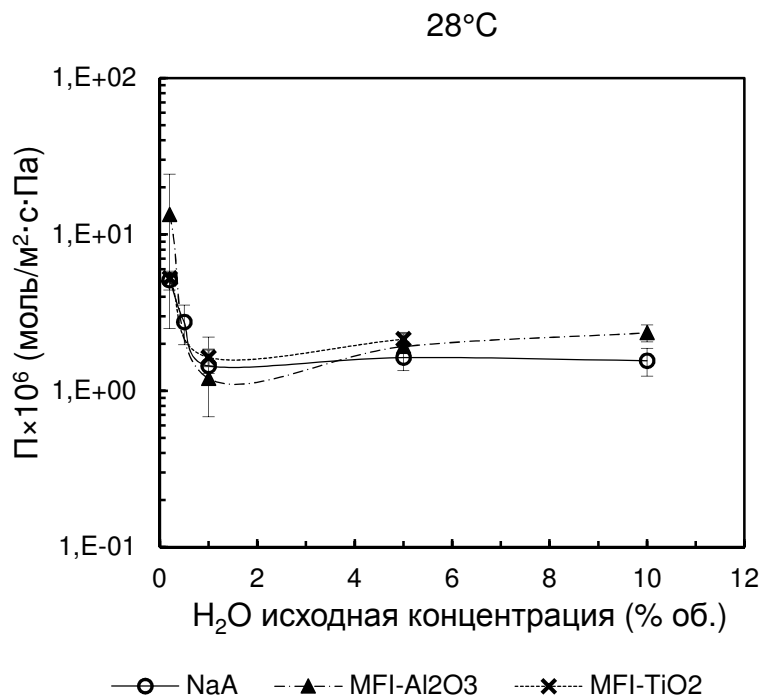


Рис. 3.30. Зависимость проницаемости паров воды через цеолитные мембраны от состава смеси при 28°C

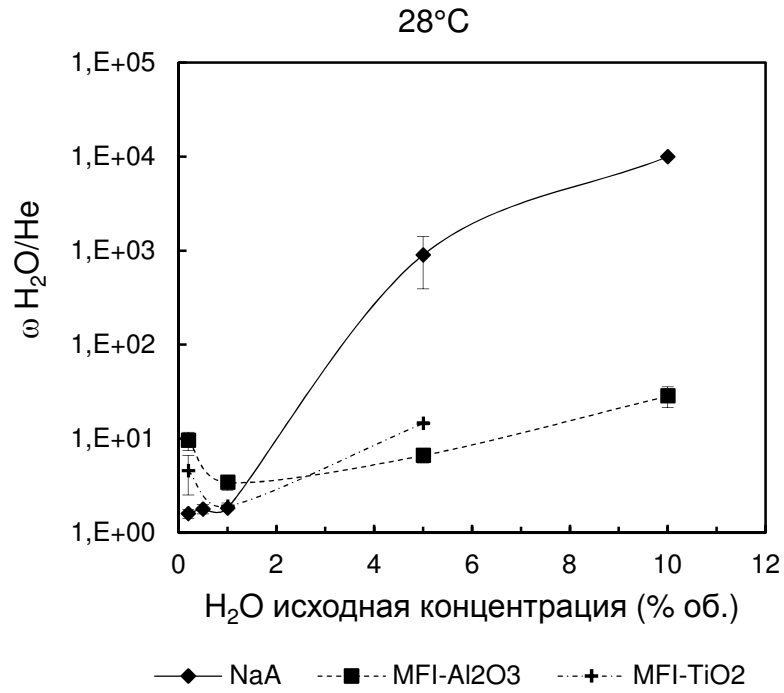


Рис. 3.31. Зависимость фактора разделения  $\text{H}_2\text{O}/\text{He}$  от состава смеси в цеолитных мембранах при 28°C

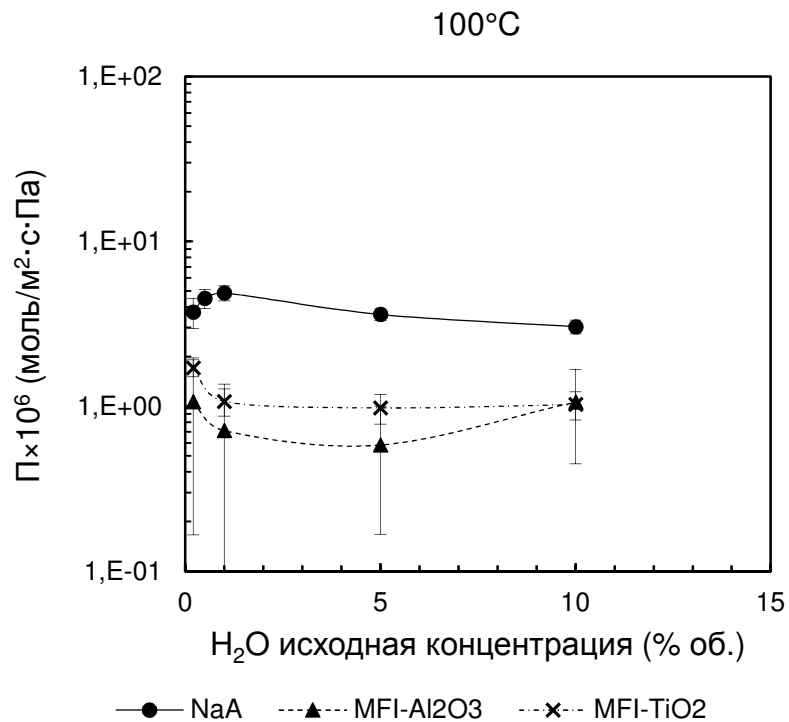


Рис. 3.32. Зависимость проницаемости паров воды через цеолитные мембраны от состава смеси при 100°C

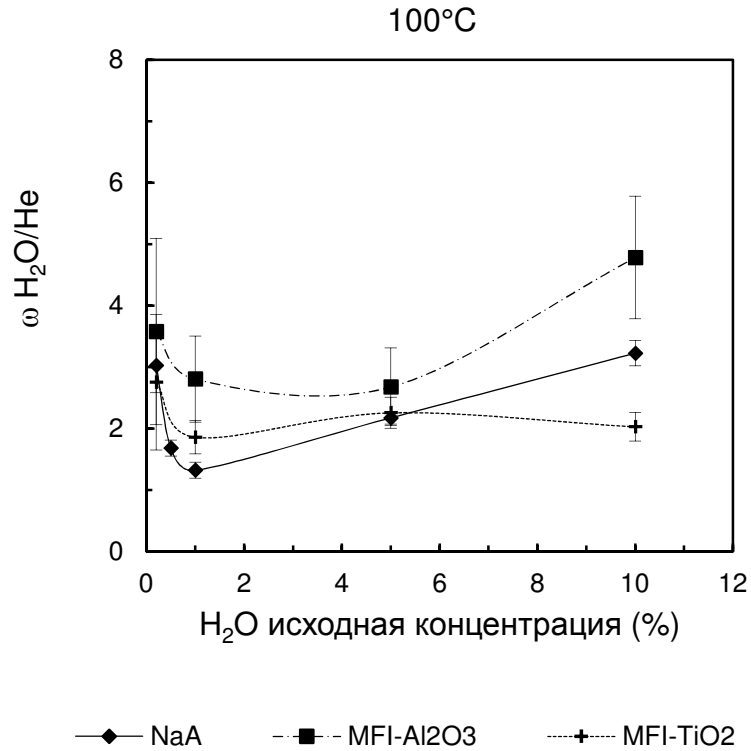


Fig. 3.33. Зависимость фактора разделения H<sub>2</sub>O/He от состава смеси в цеолитных мембранах при 100°C

При 100°C самая высокая проницаемость паров воды показана мембраной NaA во всем диапазоне концентраций. Проницаемости воды через обе MFI мембраны практически равны и составляют половину от значения для NaA (Рис. 3.32). 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<sub>2</sub>O для мембраны MFI-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, как представлено на Рис. 3.33.

### 3.1.3.5 Заключение об экспериментах с бинарными H<sub>2</sub>O /He смесями

Проведено экспериментальное исследование проницаемости бинарных смесей H<sub>2</sub>O/He в диапазоне концентраций 0.2 – 10% об. H<sub>2</sub>O и температур 28 – 100°C через различные цеолитные мембраны.

Сравнение данных, полученных на двух трубчатых MFI мембранах, синтезированных на подложках из оксидов алюминия и титана и мембране NaA позволяет сделать следующие рекомендации:

- Трубчатая мембрана MFI-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> является наиболее перспективной для применения в СВТ, т.к. она обладает высокой проницаемостью по парам воды и приемлемым фактором разделения при составе смеси, близком к ожидаемому для экстракта бланкета.
- Рабочая температура в этом случае не должна превышать 30°C. Увеличение температуры ведет к резкому падению проницаемости.
- Использование мембраны NaA в мембранном каскаде в сочетании с MFI-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> может быть интересным вариантом на стадиях с высокой концентрацией паров воды благодаря монотонному увеличению проницаемости H<sub>2</sub>O и  $\omega_{H_2O/He}$  через NaA с ростом концентрации H<sub>2</sub>O в смеси;
- Мембрана MFI-TiO<sub>2</sub> не может считаться подходящей для применения в СВТ вследствие гидрофобности подложки.

#### 4 Расчет многоступенчатого процесса мембранного разделения

*В этой главе приведены основные определения мембранного каскада с рециркуляцией и представлена математическая модель расчета. Рассмотрено влияние фактора разделения смеси на такие характеристики мембранного каскада, как число ступеней, оптимальный коэффициент деления потока, соответствующий минимальному их количеству и позиция ступени питания*

Если фактор разделения или проницаемость мембраны не достаточно высока, чтобы достичь желаемого разделения в одну стадию, процесс может быть проведен в несколько ступеней. Многоступенчатая мембранная установка обычно называется мембранным каскадом. Для его работы, как правило, требуется дополнительное оборудование, однако его стоимость зачастую мала по сравнению с улучшениями параметров процесса. Нередко использование высокопроницаемой мембраны с низкой селективностью имеет экономические преимущества перед высокоселективной мембраной с низкой проницаемостью.

Могут быть выделены два основных типа мембранных каскадов:

- Простой каскад, в котором исходная смесь последовательно проходит через каждую ступень. Пермеат с каждой ступени поступает в следующую, в то время как ретентат собирается и отводится;
- Каскад с рециркуляцией, в котором пермеат с каждой ступени поступает в следующую, а ретентат возвращается в предыдущую.

Мембранный каскад может быть смоделирован как идеальный, что означает отсутствие смешивания в точке питания каждой ступени [117]. Это может быть реализовано смешиванием потоков с одинаковым составом, т.е. при отсутствии термодинамических потерь на межступенчатое смешивание и минимальной работе разделения. В таком каскаде коэффициент деления потока должен меняться от ступени к ступени, чтобы минимизировать объем установки и затраты энергии. В реальности мембранный каскад может быть идеальным только в отношении одного из компонентов смеси. Недостатком идеального каскада является необходимость проектировать мембранные модули разного размера для каждой ступени.

В качестве приближения может быть использован каскад с постоянным коэффициентом деления потока, что упрощает процесс расчета, и, возможно, также его работу [117]. Эта концепция принята в данной работе для многоступенчатого разделения смесей.

Целью расчета каскада является определение:

- общей площади поверхности мембраны;
- числа ступеней;
- площади поверхности мембраны на каждой ступени;
- составов пермеата и ретентата.

#### 4.1 Математическая модель мембранного каскада

Мембранный каскад с рециркуляцией схематически представлен на Рис. 4.1.

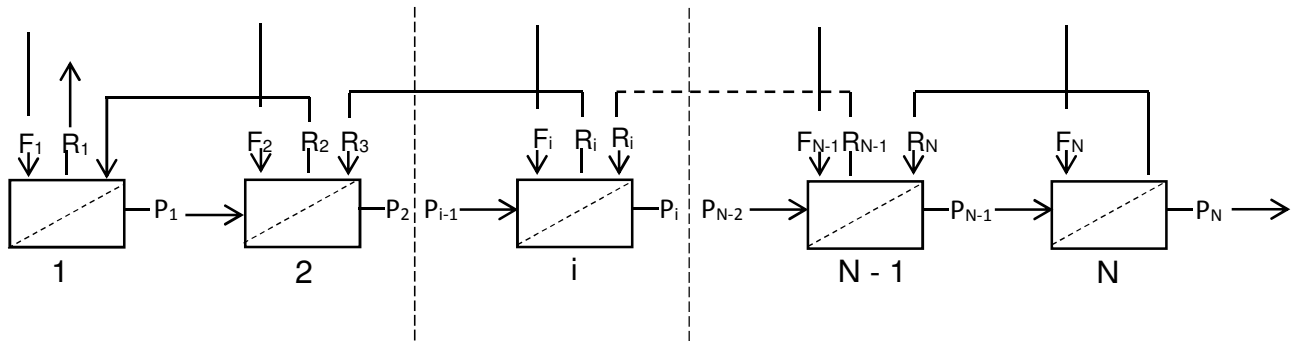


Рис. 4.1. Упрощенная схема мембранного каскада

Математическая модель мембранного каскада основана на уравнениях материального баланса. Также использованы определения для степени извлечения  $Rec_j$  и степени обогащения  $E_j$  (ур. (1.6) and (1.7)). В дополнение, коэффициент деления потока на ступени каскада принимает вид:

$$v_i = \frac{\dot{P}_i}{\dot{P}_i + \dot{R}_i} \quad (4.1)$$

А фактор разделения  $\omega_{j/k}$  для ступени  $i$  может быть выражен через степень обогащения  $E$  компонентов  $j$  и  $k$ :

$$\omega_{j/k} = \frac{E_{ij}}{E_{ik}} \quad (4.2)$$

Наконец, сумма концентраций компонентов на каждой ступени каскада равна 1:

$$\sum_{j=1}^M x_{ij} = \sum_{j=1}^M y_{ij} = 1 \quad (4.3)$$

Сначала общий материальный баланс для первой, промежуточных и последней ступеней каскада записан следующим образом:



Ступень 1:

$$0 = \dot{F}_1 - \dot{R}_1 - \dot{P}_1 + \dot{R}_2 \quad (4.4)$$

Ступень  $i$ :

$$0 = \dot{F}_i + \dot{P}_{i-1} + \dot{R}_{i+1} - \dot{R}_i - \dot{P}_i \quad (4.5)$$

Ступень N:

$$0 = \dot{F}_N + \dot{P}_{N-1} - \dot{R}_N - \dot{P}_N \quad (4.6)$$

Используя определение коэффициента деления потока (4.1) материальный баланс принимает следующий вид, с учетом (4.7)

$$\dot{R}_i = \frac{1 - v_i}{v_i} \dot{P}_i \quad (4.7)$$

Ступень 1:

$$-\dot{F}_1 = -\frac{1}{v_1} \dot{P}_1 + \frac{1 - v_2}{v_2} \dot{P}_2 \quad (4.8)$$

Ступень  $i$ :

$$-\dot{F}_i = \dot{P}_{i-1} - \frac{1}{v_i} \dot{P}_i + \frac{1 - v_{i+1}}{v_{i+1}} \dot{P}_{i+1} \quad (4.9)$$

Ступень N:

$$-\dot{F}_N = \dot{P}_{N-1} - \frac{1}{v_N} \dot{P}_N \quad (4.10)$$

Уравнения материального баланса могут быть преобразованы в матричную форму:

$$\vec{F} = \begin{bmatrix} -\dot{F}_1 \\ -\dot{F}_2 \\ -\dot{F}_3 \\ -\dot{F}_4 \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \\ -\dot{F}_N \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -\frac{1}{v_1} & \frac{1 - v_2}{v_2} & 0 & 0 & \cdot & \cdot & \cdot & 0 \\ 1 & -\frac{1}{v_2} & \frac{1 - v_3}{v_3} & 0 & \cdot & \cdot & \cdot & 0 \\ 0 & 1 & -\frac{1}{v_3} & \frac{1 - v_4}{v_4} & 0 & \cdot & \cdot & 0 \\ 0 & 0 & 1 & -\frac{1}{v_4} & \cdot & \cdot & \cdot & 0 \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & -\frac{1}{v_N} \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} \dot{P}_1 \\ \dot{P}_2 \\ \dot{P}_3 \\ \dot{P}_4 \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \\ \dot{P}_N \end{bmatrix} \quad (4.11)$$

Вторым шагом для расчета мембранного каскада является запись материального баланса по компоненту  $j$ :

Ступень 1:

$$0 = \dot{F}_{1j} - \dot{R}_{1j} - \dot{P}_{1j} + \dot{R}_{2j} \quad (4.12)$$

Ступень  $i$ :

$$0 = \dot{F}_{ij} + \dot{P}_{i-1,j} + \dot{R}_{i+1,j} - \dot{R}_{ij} - \dot{P}_{ij} \quad (4.13)$$

Ступень  $N$ :

$$0 = \dot{F}_{Nj} + \dot{P}_{N-1,j} - \dot{R}_{Nj} - \dot{P}_{Nj} \quad (4.14)$$

С ур. (4.2) для фактора разделения материальный баланс записывается с учетом (4.15):

$$\dot{R}_{ij} = \frac{1 - v_i}{v_i} \cdot \frac{1}{E_{ij}} \dot{P}_{ij} \quad (4.15)$$

Ступень 1:

$$-\dot{F}_{1j} = - \left( 1 + \frac{1 - v_1}{v_1} \cdot \frac{1}{E_{1j}} \right) \cdot \dot{P}_{1j} + \left( \frac{1 - v_2}{v_2} \cdot \frac{1}{E_{2j}} \right) \dot{P}_{2j} \quad (4.8)$$

Ступень  $i$ :

$$-\dot{F}_{ij} = \dot{P}_{i-1,j} - \left( 1 + \frac{1 - v_i}{v_i} \cdot \frac{1}{E_{ij}} \right) \cdot \dot{P}_{ij} + \left( \frac{1 - v_{i+1}}{v_{i+1}} \cdot \frac{1}{E_{ij}} \right) \dot{P}_{i+1,j} \quad (4.9)$$

Ступень  $N$ :

$$-\dot{F}_{Nj} = \dot{P}_{N-1,j} - \left( 1 + \frac{1 - v_N}{v_N} \cdot \frac{1}{E_{Nj}} \right) \dot{P}_{Nj} \quad (4.10)$$

Как и для общего материального баланса, ур. (4.8 – 4.10) могут быть преобразованы в матрицу (4.11):

$$\vec{F}_j = \begin{bmatrix} \dot{F}_{1j} \\ \dot{F}_{2j} \\ \dot{F}_{3j} \\ \dot{F}_{4j} \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \\ \dot{F}_{Nj} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} - \left( \frac{1-v_1}{v_1} \cdot \frac{1}{E_{11}} + 1 \right) & \frac{1-v_2}{v_2} \cdot \frac{1}{E_{12}} & 0 & 0 & \cdot & 0 \\ 1 & - \left( \frac{1-v_2}{v_2} \cdot \frac{1}{E_{12}} + 1 \right) & \frac{1-v_3}{v_3} \cdot \frac{1}{E_{13}} & 0 & \cdot & 0 \\ 0 & 1 & - \left( \frac{1-v_3}{v_3} \cdot \frac{1}{E_{13}} + 1 \right) & \frac{1-v_4}{v_4} \cdot \frac{1}{E_{14}} & \cdot & 0 \\ 0 & 0 & 1 & - \left( \frac{1-v_4}{v_4} \cdot \frac{1}{E_{14}} + 1 \right) & \cdot & 0 \\ \cdot & \cdot & 0 & 1 & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & 0 & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & - \left( \frac{1-v_N}{v_N} \cdot \frac{1}{E_{1N}} + 1 \right) \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} \dot{P}_{1j} \\ \dot{P}_{2j} \\ \dot{P}_{3j} \\ \dot{P}_{4j} \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \\ \dot{P}_N \end{bmatrix}$$

Из (4.11) потоки компонентов могут быть рассчитаны, используя обратную матрицу.

Для определения концентрации компонентов в процессных потоках ур. (4.3) подставлено в (2.7) для степени разделения, и получено выражение для тройной смеси:

$$\begin{aligned} 1 &= \frac{1 - y_{i2} - y_{i3}}{E_{i1}} + \frac{y_{i2}}{E_{i2}} + \frac{y_{i3}}{E_{i3}} = \frac{1}{E_{i1}} - \frac{y_{i2}}{E_{i1}} - \frac{y_{i3}}{E_{i3}} + \frac{y_{i2}}{E_{i2}} + \frac{y_{i3}}{E_{i3}} \\ &= \frac{1}{E_{i1}} + \left( \frac{1}{E_{i2}} - \frac{1}{E_{i1}} \right) y_{i2} + \left( \frac{1}{E_{i3}} - \frac{1}{E_{i1}} \right) y_{i3} \end{aligned} \quad (4.12)$$

После умножения на  $E_{i1}$  (4.13) принимает вид:

$$E_{i1} = 1 + \left( \frac{E_{i1}}{E_{i2}} - 1 \right) y_{i2} + \left( \frac{E_{i1}}{E_{i3}} - 1 \right) y_{i3} \quad (4.13)$$

где

$$\frac{E_{i1}}{E_{i2}} = \omega_{i,1/2} \quad (4.14)$$

и

$$\frac{E_{i1}}{E_{i3}} = \omega_{i,1/3} \quad (4.15)$$

фактор разделения компонентов 1 и 2 и фактор разделения компонентов 1 и 3, соответственно, на ступени  $i$ . Эти значения определяются экспериментально.

После комбинации (4.13), (4.14) и (4.15) выражение для степени обогащения компонента  $j$  в тройной смеси записывается в виде:

$$E_{i1} = 1 + (\omega_{i,1/2} - 1) y_{i2} + (\omega_{i,1/3} - 1) y_{i3} \quad (4.16)$$

Процедура расчета мембранного каскада состоит из следующих стадий:

- В первом приближении принимаются концентрации компонентов в пермеате  $y_{i1}, y_{i2}, y_{i3}$  и рассчитывается степень обогащения  $E_{i1}$  из ур. (4.16).
- Степени обогащения  $E_{i2}$  и  $E_{i3}$  определяются из ур. (4.14) и (4.15) и фактора разделения, известного из эксперимента
- Потоки компонентов в пермеате  $\dot{P}_j$  рассчитываются из матрицы материального баланса при использовании степеней обогащения  $E_{i1}, E_{i2}$  and  $E_{i3}$
- Общий поток пермеата получен как:

$$\dot{P} = \sum_{j=1}^3 \dot{P}_j$$

- Для второго приближения концентрации компонентов в пермеате определяются как:

$$y_{ij} = \dot{P}_j / \dot{P}$$

- Рассчитанные концентрации сравниваются с принятыми, и производится проверка условия  $\Delta \leq \epsilon$ . Если оно выполнено, определяются концентрации, потоки компонентов и общий поток в ретентате. Если нет, расчет повторяется с новыми концентрациями.
- Расчет продолжается с добавлением новых ступеней в каскад, пока не выполнены условия разделения. Для стадии предварительного концентрирования цеолитными мембранами в нашем случае ими считаются степень обогащения 20 и степень извлечения 95% водорода и его изотопов.
- Наконец, площадь поверхности мембраны ступени  $i$  определяется из ур. (1.3).

На основе вышеописанной математической модели созданы две компьютерные программы, написанные в MATLAB. Первая рассчитывает число ступеней каскада при известном составе исходной смеси для достижения заданных степеней извлечения и обогащения, определяет степень питания и оптимальный диапазон коэффициента деления потока в зависимости от селективности мембраны. Эта программа не связана с экспериментальными данными и используется для предварительной оценки желаемых свойств мембраны. Вторая программа отвечает за инженерный расчет процесса при рабочих давлении, коэффициенте деления потока, потоке и композиции исходной смеси, выдавая в качестве результата площадь поверхности мембраны на каждой ступени каскада. Проницаемости и факторы разделения, измеренные в ходе эксперимента, используются как входные параметры.

## 4.2 Расчет мембранного каскада

В данной работе исследовано влияние селективности мембраны на размер мембранного каскада, определен оптимальный диапазон коэффициента деления потока, при котором число ступеней минимально, а также степень питания. Следующие входные параметры были использованы:

- Поток исходной смеси 10 000 м<sup>3</sup>/ч
- Концентрация H<sub>2</sub> 0.1 % об.
- Степень извлечения 95% H<sub>2</sub>
- Степень обогащения 20

Степень обогащения 20 соответствует концентрации  $H_2$  в пермеате 2% об. ПЕРМКАТ, в котором в соответствии с концепцией ТЛК, происходит полное выделение водорода или его изотопов после стадии предварительного концентрирования, был протестирован при концентрациях  $H_2$  в гелии 0.4 – 4 % об., при которых был продемонстрирован высокий фактор очистки. [10] [118]. Это означает, что входная концентрация 2% об.  $H_2$  в ПЕРМКАТ позволит сохранять высокие показатели процесса. В то же время степень извлечения 95%  $H_2$  необходима, чтобы почти чистый поток гелия мог быть возвращен в бланкет.

Было найдено, что при низком факторе разделения ~2–3 его влияние на число ступеней каскада значительно (Рис. 4.2, слева). Так, если фактор разделения меняется с 2 до 3, число ступеней уменьшается с 16 до 10. При более высоких факторах разделения этот эффект не так ярко выражен. Например, при удвоении фактора разделения с 5 до 10 число ступеней уменьшается всего на 2.

Оптимальное значение коэффициента деления потока, соответствующее минимальному числу ступеней каскада, представлено в таблице 4.1. Как оказалось, при факторе разделения ниже 3 могут возникнуть сложности с регулированием процесса, т.к. диапазон оптимальных значений очень узок, и даже малейшие отклонения могут привести к увеличению размера каскада. Необходимо отметить, что теоретический оптимальный диапазон коэффициента деления потока совпадает с рассчитанным по RSI для смеси с 0.1% об.  $H_2$  (Глава 3.1.2.).

Позиция ступени питания также зависит от коэффициента деления потока при любом факторе разделения (Рис. 4.2, справа). В-общем, при более низких значениях  $v$  требуется более поздний ввод исходной смеси в каскад. На Рис. 4.2 рекомендуется выбирать плоский профиль на кривой. Таким образом, теоретические расчеты предполагают целесообразным использование мембраны со средней селективностью.

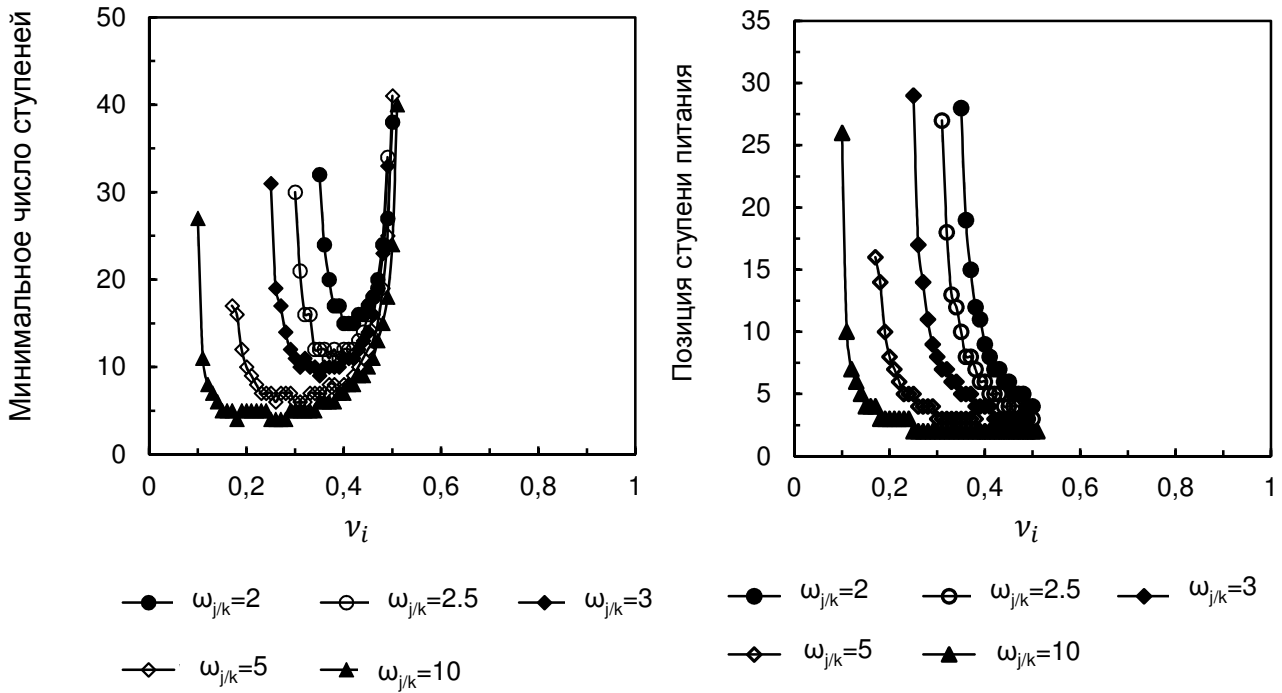


Рис. 4.2. Зависимость минимального количества ступеней мембранного каскада (слева) и позиции ступени питания (слева) от коэффициента деления потока для разных факторов разделения

Таблица 4.1. Число ступеней мембранного каскада и оптимальный диапазон коэффициента деления потока для мембран с различной селективностью

$\omega_{\text{H}_2/\text{He}}$	N	Ступень питания	$\nu$
2	16	7	0.41–0.43
2.5	12	6	0.37–0.39
3	10	5	0.35–0.38
5	7	4	0.26–0.32
10	5	3	0.17–0.27

### 4.3 Технический расчет мембранного каскада

*В этой главе экспериментальные результаты по проницаемости и фактору разделения смесей  $H_2/He$  и  $H_2O/He$  в цеолитных мембранах использованы для расчета с помощью компьютерной программы мембранного каскада для ступени предварительного концентрирования в системе выделения водорода и его изотопов для ДЕМО. Рассмотрено влияние параметров процесса, таких как коэффициент деления потока и трансмембранное давление. Расчеты выполнены для капиллярной и трубчатой мембраны MFI.*

#### 4.3.1 Требования к выделению трития в стадии предварительной концентрации цеолитными мембранами для ДЕМО

Для технического расчета мембранного каскада для ДЕМО использованы следующие вводные данные:

- Исходный поток экстракта бланкета 10 000 м<sup>3</sup>/ч
- Концентрация  $H_2$  или  $H_2O$  0.1 % об.
- Коэффициент деления потока 0.05 – 0.8
- Трансмембранное давление 0.1 – 0.5 МПа
- Степень извлечения 95%  $H_2$  или  $H_2O$
- Степень обогащения 20

Для расчетов были использованы проницаемости водорода и гелия, измеренные в ходе эксперимента, а также фактор разделения  $H_2/He$ . Для расчетов с  $H_2O$  проницаемости и фактор разделения были экстраполированы из экспериментальных данных для концентрации 0.1 % об.  $H_2O$ . Для моделирования мембранного каскада была использована разработанная в ТЛК программа, написанная в MATLAB. Она рассчитывает число ступеней каскада, площадь поверхности мембраны на каждой ступени и всего каскада, ступень питания, а также потоки и концентрации компонентов в пермеате и ретентате на каждой ступени.

### 4.3.2 Расчет мембранного каскада для ДЕМО на основе полученных экспериментальных данных

Расчеты выполнены для следующих мембран и смесей:

- Капиллярная MFI; смесь H<sub>2</sub>/He
- Трубчатая MFI на подложке из оксида титана; смесь H<sub>2</sub>/He
- Трубчатая MFI на подложке из оксида алюминия; смесь H<sub>2</sub>O/He

Остальные цеолитные мембраны не показали перспективных характеристик, как обсуждается в главе 3, и не учитываются в расчетах мембранного каскада.

### 4.3.3 Параметрическое исследование мембранного каскада на основе капиллярной мембраны MFI для разделения смеси H<sub>2</sub>/He

На первой стадии расчетов был определен оптимальный диапазон коэффициента деления потока, соответствующего минимальному количеству ступеней и площади поверхности мембраны. Для этого были использованы входные параметры, представленные в таблице 4.2:

Таблица 4.2. Входные параметры для расчета оптимального диапазона коэффициента деления потока, соответствующего минимальным числу ступеней и площади поверхности мембраны в каскаде на основе капиллярной мембраны MFI для разделения смеси H<sub>2</sub>/He

Параметр	Значение
Коэффициент деления потока, -	0.1 – 0.5
Проницаемость H <sub>2</sub> ×10 <sup>6</sup> , моль/м <sup>2</sup> ·с·Па	1.3
Проницаемость He×10 <sup>6</sup> , моль/м <sup>2</sup> ·с·Па	0.6
Фактор разделения, -	1.7
Δр, МПа	0.1
Степень извлечения, %	95
Степень обогащения,	20



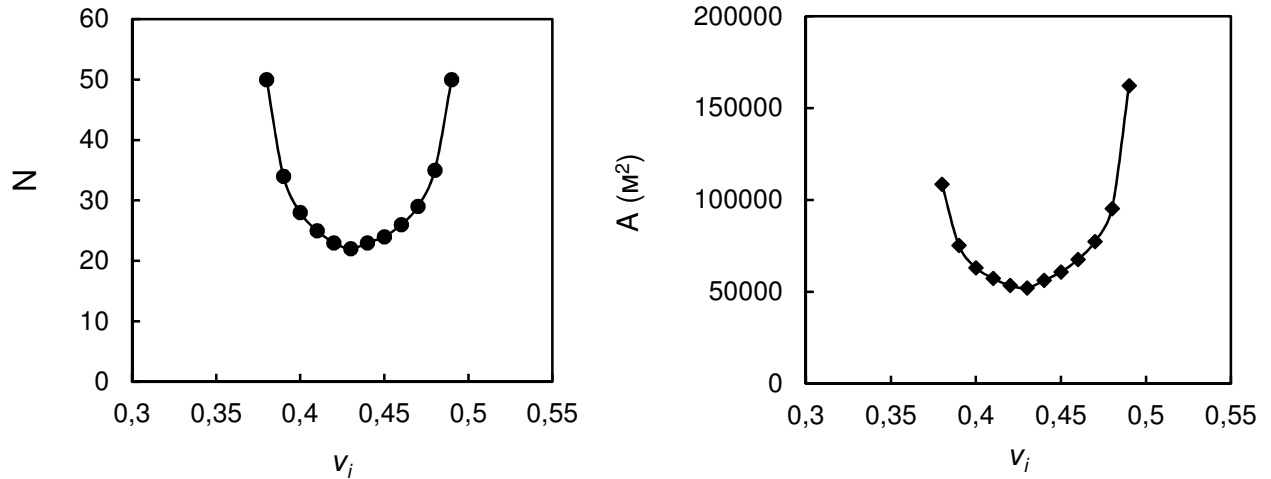


Рис. 4.3. Зависимость числа ступеней каскада (слева) и площади поверхности мембраны (справа) от коэффициента деления потока для каскада на основе капиллярной мембраны MFI

В качестве максимального значения в программе было задано 100 ступеней. Это значение превышено при  $v$  ниже 0.35 и выше 0.5, поэтому эти данные не учтены при оценке результатов.

Рассчитанное число ступеней каскада и площадь поверхности мембраны представлены на Рис. 4.3. При факторе разделения  $H_2/He$  1.7 и проницаемости водорода  $1.3 \times 10^6$  моль/ $m^2 \cdot c \cdot Pa$  необходимо 22 ступени, 52 115  $m^2$  при  $v = 0.4 - 0.45$ . Пример расчета каскада представлен в таблице 4.3 для  $v = 0.43$ . Кроме площади поверхности мембраны для каждой ступени определены также потоки пермеата и ретентата, их составы и ступень питания. Она обладает самой большой площадью поверхности мембраны (ступень 12 в примере), которая затем уменьшается в сторону укрепляющей и исчерпывающей части каскада. Подобное поведение типично для неидеальных каскадов, работающих с постоянным коэффициентом деления потока.

Таблица 4.3. Результат расчета мембранного каскада на основе капиллярной мембраны MFI при  $\nu = 0.43$ ,  $\Delta p = 0.1$  МПа,  $E_j = 20$  и  $Rec = 95\%$

N	A, м <sup>2</sup>	y <sub>p</sub> (H <sub>2</sub> )	y <sub>p</sub> (He)	x <sub>r</sub> (H <sub>2</sub> )	x <sub>r</sub> (He)	$\dot{P}$ , м <sup>3</sup> /ч	$\dot{R}$ , м <sup>3</sup> /ч
1	1113.6	8.483E-05	0.99992	4.990E-05	0.99995	7215.2	9564.3
2	1953.7	0.00011	0.99988	6.492E-05	0.99993	12658	16779.5
3	2587.4	0.00014	0.99986	8.434E-05	0.99992	16764.3	22222.5
4	3065.4	0.00019	0.99981	0.00011	0.99989	19862.0	26328.7
5	3426.0	0.00024	0.99976	0.00014	0.99986	22198.8	29426.3
6	3698.0	0.00031	0.99969	0.00018	0.99982	23961.6	31763.1
7	3903.1	0.00040	0.99960	0.00024	0.99976	25291.5	33525.9
8	4057.8	0.00052	0.99948	0.00031	0.99969	26294.7	34855.8
9	4174.4	0.00067	0.99933	0.00039	0.99961	27051.5	35859.0
10	4262.2	0.00086	0.99914	0.00051	0.99949	27622.5	36615.8
11	4328.3	0.00111	0.99889	0.00066	0.99934	28053.2	37186.8
<b>12*</b>	<b>4378.0</b>	<b>0.00143</b>	<b>0.99857</b>	<b>0.00084</b>	<b>0.99916</b>	<b>28378.1</b>	<b>37617.5</b>
13	3251.5	0.00189	0.99811	0.00111	0.99889	21079.4	27942.4
14	2401.7	0.00249	0.99750	0.00147	0.99853	15573.3	20643.7
15	1760.7	0.00329	0.99671	0.00194	0.99806	11419.6	15137.6
16	1277.1	0.00433	0.99566	0.00256	0.99744	8286.1	10983.9
17	912.4	0.00571	0.99429	0.00336	0.99664	5922.2	7850.4
18	637.3	0.00749	0.99250	0.00442	0.99558	4139.0	5486.5
19	429.8	0.00983	0.99017	0.00581	0.99419	2793.7	3703.3
20	273.4	0.01286	0.98714	0.00761	0.99239	1778.8	2358.0
21	155.5	0.01679	0.98321	0.00995	0.99005	1013.2	1343.1
22	66.8	0.02186	0.97814	0.01297	0.98703	435.7	577.6

\* - ступень питания

Расчет каскада также проведен для степени извлечения 99% при сохранении основных параметров, как в предыдущем примере ( $\nu = 0.43$ ,  $\Delta p = 0.1$  МПа); результаты представлены в таблице 4.4. Более высокая степень извлечения влияет как на число ступеней, так и на площадь поверхности мембраны, увеличивая их до 29 и 77 281 м<sup>2</sup>, соответственно. Ступень питания сдвигается в сторону исчерпывающей части каскада до 19.

Таблица 4.4. Результат расчета мембранного каскада на основе капиллярной мембраны MFI при  $\nu = 0.43$ ,  $\Delta p = 0.1$  МПа,  $E_j = 20$  и  $Rec = 99\%$

N	A, м <sup>2</sup>	y <sub>p</sub> (H <sub>2</sub> )	y <sub>p</sub> (He)	x <sub>r</sub> (H <sub>2</sub> )	x <sub>r</sub> (He)	$\dot{P}$ , м <sup>3</sup> /ч	$\dot{R}$ , м <sup>3</sup> /ч
1	1112.2	1.486E-05	0.99999	8.740E-06	0.99999	7205.7	9551.7
2	1951.1	1.933E-05	0.99998	1.137E-05	0.99999	12641.5	16757.4
3	2584.1	2.511E-05	0.99997	1.477E-05	0.99999	16742.3	22193.2
4	3061.5	3.258E-05	0.99997	1.917E-05	0.99998	19835.8	26294.0
5	3421.7	4.221E-05	0.99996	2.483E-05	0.99998	22169.5	2938.5
6	3693.4	5.463E-05	0.99995	3.213E-05	0.99997	23930.0	31721.2
7	3898.4	7.061E-05	0.99993	4.154E-05	0.99996	25258.2	33481.7
8	4053.0	9.117E-05	0.99991	5.363E-05	0.99995	26260.1	34809.9
9	4169.6	0.00012	0.99988	6.918E-05	0.99993	27015.9	35811.8
10	4257.6	0.00015	0.99985	8.917E-05	0.99991	27586.1	36567.6
11	4323.9	0.00020	0.99980	0.00011	0.99989	28016.2	37137.8
12	4373.9	0.00025	0.99975	0.00015	0.99985	28340.7	37567.9
13	4411.6	0.00032	0.99968	0.00019	0.99981	28585.5	37892.4
14	4439.9	0.00042	0.99958	0.00024	0.99976	28770.2	38137.2
15	4461.3	0.00053	0.99945	0.00031	0.99969	28909.5	38321.9
16	4477.3	0.00069	0.99931	0.00040	0.99960	29014.6	38461.2
17	4489.2	0.00088	0.99912	0.00052	0.99948	29093.9	38566.3
18	4498.1	0.00113	0.99887	0.00066	0.99934	29153.7	38645.6
<b>19*</b>	<b>4504.6</b>	<b>0.00144</b>	<b>0.99855</b>	<b>0.00085</b>	<b>0.99915</b>	<b>29198.8</b>	<b>38705.4</b>
20	3345.5	0.00191	0.99809	0.00112	0.99887	216889.0	28750.5
21	2471.2	0.00253	0.99747	0.00149	0.99851	16023.7	21240.7
22	1811.6	0.00333	0.99667	0.00196	0.99804	11749.8	15575.4
23	1314.1	0.00439	0.99561	0.00259	0.99741	8525.7	11301.5
24	938.8	0.00577	0.99423	0.00340	0.99660	6093.5	8077.4
25	655.7	0.00759	0.99241	0.00448	0.99552	4258.7	5645.2
26	442.2	0.00995	0.99005	0.00588	0.99412	2874.5	3810.4
27	281.3	0.01302	0.98698	0.00770	0.99230	1830.3	2426.2
28	160.0	0.01700	0.98300	0.01007	0.98993	1042.6	1382.0
29	68.7	0.02212	0.97788	0.01313	0.98687	448.3	594.3

\* - ступень питания

Во-вторых, было исследовано влияние трансмембранного давления на характеристики каскада. Для этого были произведены расчеты при  $\Delta p = 0.1 - 0.5$  МПа при  $\nu = 0.43$ . 0.5 МПа был выбран после изучения литературы, посвященной применению цеолитных мембран при высоком давлении, в качестве  $\Delta p$ , которое не наносит мембране никаких повреждений [82]. Кроме того, коммерческие керамические мембраны, которые обычно используются как подложки для цеолитных, 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 A-Tech, LiqTech и GEA. Результаты расчетов для степени извлечения 95% и 99% показаны в таблице 4.5. Площадь поверхности мембраны существенно уменьшается, с 52 144 м<sup>2</sup> до 9 105 м<sup>2</sup> при степени извлечения 95%, если трансмембранное давление увеличивается с 0.1 до 0.5 МПа. Такая же тенденция наблюдается при степени извлечения 99%. Поэтому работа при  $\Delta p$

= 0.5 МПа может считаться целесообразной для обеспечения минимально возможной площади поверхности мембраны без негативного влияния на ее структуру.

Из параметрического исследования мембранного каскада на основе капиллярной мембраны MFI могут быть сделаны следующие выводы:

- мембранный каскад имеет оптимальные характеристики при коэффициенте деления потока 0.4 – 0.45. Это значение соответствует числу ступеней 22 и 29 при степени извлечения 95% и 99%, соответственно.
- оптимальное трансмембранное давление составляет 0.5 МПа. При этом  $\Delta p$  и степени обогащения 20 площадь поверхности мембраны в каскаде составляет 9 105 м<sup>2</sup> и 14 618 м<sup>2</sup> капиллярной мембраны, если степень извлечения  $Q_2$  95% и 99%, соответственно.

Таблица 4.5. Площадь поверхности мембраны в каскаде на основе капиллярной мембраны MFI в зависимости от трансмембранного давления

$\Delta p$ , МПа	A, м <sup>2</sup>	
	<i>Rec</i> 95%	<i>Rec</i> 99%
0.1	52 114	86 671
0.2	23 896	38 364
0.3	15 502	24 888
0.4	11 472	18 418
0.5	9 105	14 618

#### 4.3.4 Параметрическое исследование мембранного каскада на основе трубчатой мембраны MFI на подложке из оксида титана для разделения смесей H<sub>2</sub>/He

В расчетах, представленных в этой главе, использованы экспериментальные данные по разделению смеси H<sub>2</sub>/He трубчатой мембраной MFI. Процедура расчета описана в главе 4.3.3. Входные параметры, использованные для определения оптимального диапазона коэффициента разделения потока, представлены в таблице 4.6. Число ступеней каскада и площадь поверхности мембраны в зависимости от  $\nu$  показаны на Рис. 4.4.

Минимальное число ступеней и соответствующий диапазон коэффициента деления потока (22 и 0.4 – 0.45, соответственно) совпадают со значениями для каскада на основе капиллярной мембраны MFI, т.к. они определяются только фактором разделения, который одинаков для обеих мембран (1.7). При этом площадь поверхности мембраны составляет 82 848 м<sup>2</sup>, что в 1.6 раз выше, чем для каскада с капиллярной мембраной MFI при тех же условиях, что соответствует разнице в проницаемости.

Для трубчатой мембраны MFI также изучено влияние трансмембранного давления на площадь поверхности мембраны, результаты расчетов представлены в таблице 4.7. Наблюдаемая тенденция аналогична данным, полученным для капиллярной мембраны. Площадь поверхности мембраны в каскаде резко уменьшается с 82 848 до 14 475 м<sup>2</sup>, если трансмембранное давление возрастает с 0.1 до 0.5 МПа. При этом фактор 1.6, определяющий разницу между двумя MFI мембранами, остается постоянным.

Таблица 4.6. Входные параметры для расчета оптимального диапазона коэффициента деления потока, соответствующего минимальному числу ступеней и площади поверхности мембраны в каскаде на основе трубчатой мембраны MFI для разделения смеси H<sub>2</sub>/He

Параметр	Значение
Коэффициент деления потока, -	0.1 – 0.5
Проницаемость H <sub>2</sub> ×10 <sup>6</sup> , моль/м <sup>2</sup> ·с·Па	0.8
Проницаемость He×10 <sup>6</sup> , моль/м <sup>2</sup> ·с·Па	0.4
Фактор разделения, -	1.7
Δp, МПа	0.1
Степень извлечения, %	95
Степень обогащения	20

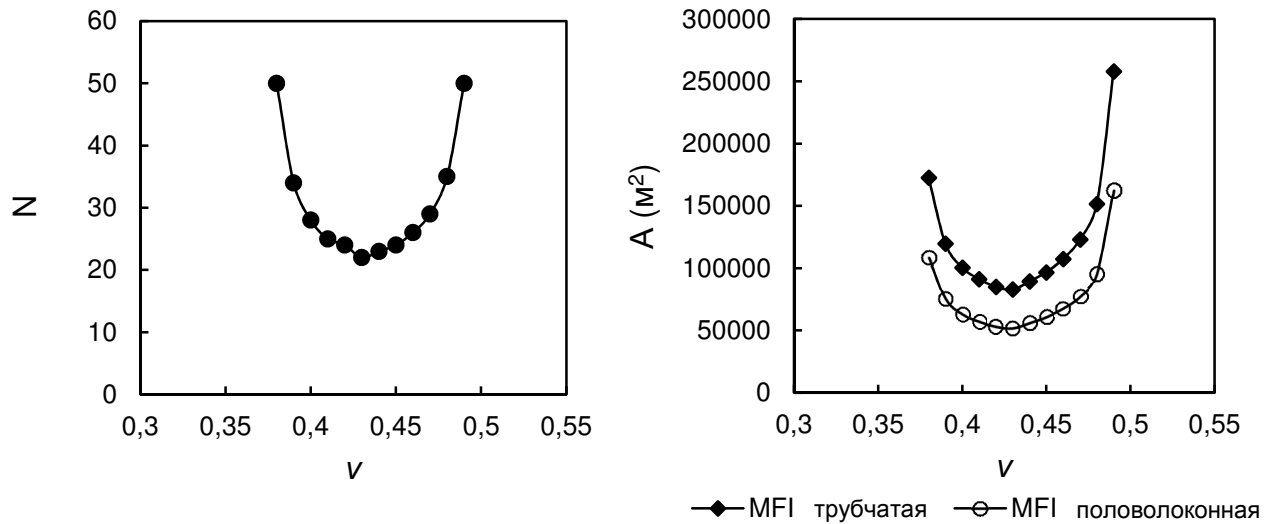


Рис. 4.4. Зависимость числа ступеней каскада (слева) и площади поверхности мембраны (справа) от коэффициента деления потока для каскада на основе трубчатой мембраны MFI для разделения смеси  $H_2/He$

Таблица 4.7. Площадь поверхности мембраны в каскаде на основе трубчатой мембраны MFI в зависимости от трансмембранного давления для разделения смеси  $H_2/He$

$\Delta p$ , МПа	$A$ , $m^2$
0.1	82 848
0.2	37 988
0.3	24 644
0.4	18 238
0.5	14 475

Трубчатая мембрана MFI также может быть рекомендована к работе при  $v = 0.4 - 0.45$  и трансмембранном давлении 0.5 МПа, чтобы обеспечивать минимально возможное число ступеней и площадь поверхности мембраны в каскаде (22 и 14 475  $m^2$ , соответственно).

В целом, обе MFI мембраны демонстрируют схожее поведение в каскаде. Более низкая проницаемость трубчатой мембраны MFI, связанная с толщиной слоя цеолита, является причиной большей площади поверхности мембраны, необходимой для разделения смеси.

### 4.3.5 Параметрическое исследование мембранного каскада на основе трубчатой мембраны MFI на подложке из оксида алюминия для разделения смесей H<sub>2</sub>O/He

Проницаемость паров воды при 0.1% об. в смеси была экстраполирована из экспериментальных данных и равна  $14.4 \times 10^{-6}$  моль/м<sup>2</sup>·с·Па, фактор разделения 12. Другие параметры, использованные для расчетов, представлены в таблице 4.8.

Определение оптимального диапазона коэффициента деления потока было произведено, как в предыдущих случаях. Оказалось, что мембранный каскад состоит из 5 ступеней при  $\nu = 0.28 - 0.33$  (Рис. 4.5, слева). Это соответствует площади поверхности мембраны 1318 м<sup>2</sup>. С другой стороны минимальное значени площади поверхности 1101 м<sup>2</sup> достигается при  $\nu = 0.37$  и  $N = 6$  (Рис. 4.5, справа). Оба эти случая рассмотрены отдельно с целью выбрать оптимальную конфигурацию.

Таблица 4.8. Входные параметры для расчета оптимального диапазона коэффициента деления потока, соответствующего минимальным числу ступеней и площади поверхности мембраны, в каскаде на основе трубчатой мембраны MFI для разделения смеси H<sub>2</sub>O/He

Параметр	Значение
Коэффициент деления потока, -	0.28 – 0.48
Проницаемость H <sub>2</sub> O × 10 <sup>6</sup> , моль/м <sup>2</sup> ·с·Па	14.4
Проницаемость He × 10 <sup>6</sup> , моль/м <sup>2</sup> ·с·Па	0.27
Фактор разделения, -	12
Δр, МПа	0.1
Степень извлечения, %	95
Степень обогащения	20

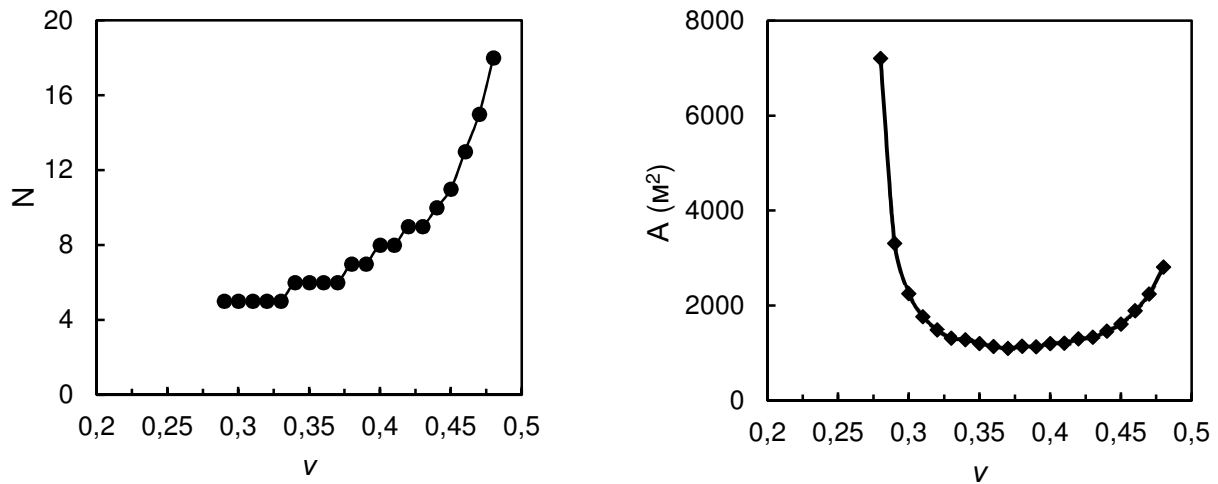


Fig. 4.5. Зависимость числа ступеней каскада (слева) и площади поверхности мембраны (справа) от коэффициента деления потока для каскада на основе трубчатой мембраны MFI для разделения смеси  $Q_2O/He$

Для сравнения двух конфигураций каскада для обеих из них был изучен эффект трансмембранного давления. Результаты расчета представлены в таблице 4.9. Очевидно, что каскад с шестью ступенями имеет меньшую площадь поверхности мембраны только при  $\Delta p = 0.1$  МПа. Таким образом, мембранный каскад с пятью ступенями, работающий при коэффициенте деления потока 0.3 – 0.33 и трансмембранном давлении 0.5 МПа, является лучшей опцией, требующей 64 м<sup>2</sup> мембраны MFI- $Al_2O_3$ .

Таблица 4.9. Площадь поверхности мембраны в каскаде на основе трубчатой мембраны MFI в зависимости от трансмембранного давления для разделения смеси  $H_2O/He$

$\Delta p$ , МПа	A (м <sup>2</sup> )	
	$v = 0.33, N = 5$	$v = 0.37, N = 6$
0.1	1318	1101
0.2	224	265
0.3	122	151
0.4	84	105
0.5	64	81



## 4.4 Технико-экономический расчет мембранного каскада

### 4.4.1 Капитальные затраты

Упрощенная схема мембранного каскада, включающая компрессоры и теплообменники, изображена на Рис. 4.6.

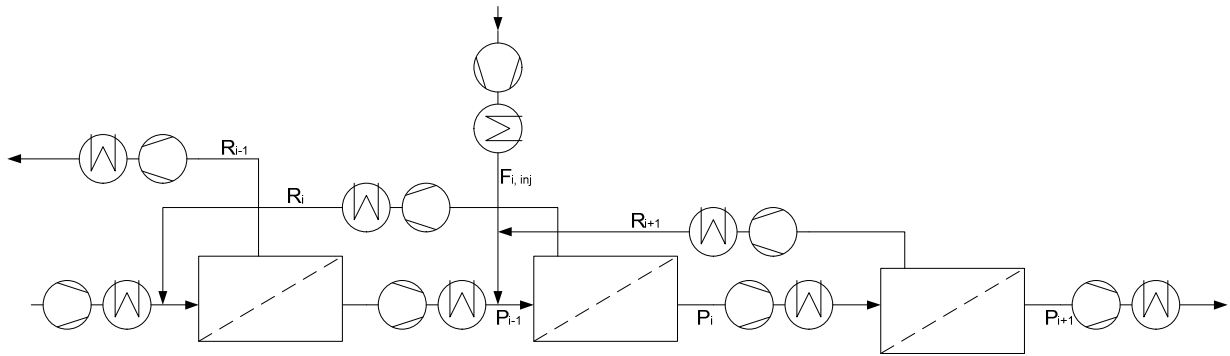


Рис. 4.6. Схематическое представление мембранного каскада, оснащенного компрессорами и теплообменниками

Капитальные затраты рассчитаны по следующей упрощенной формуле:

$$C_C = \sum_{i=1}^N (C_{mem} + C_{mod}) \cdot N + C_{cp} \quad (4.17)$$

где  $C_{mem}$  – стоимость мембран, €

$C_{mod}$  – стоимость мембранных модулей, €

$C_{cp}$  – стоимость компрессоров, €

$N$  – число ступеней мембранного каскада

Поскольку цеолитные мембраны не производятся в промышленном масштабе, для оценки их стоимости были использованы данные для многоканальных мембран из  $Al_2O_3$ , производимых фирмой A-Tech (Гладбек, Германия), с учетом, что производство дополнительного цеолитного слоя увеличит цену мембраны на 1/3. Это допущение сделано, принимая во внимание структуру мембраны, состоящую из двух слоев. Характеристики и информация о стоимости мембран A-Tech, использованных для оценки капитальных затрат для каскадов с капиллярной и трубчатой мембранами MFI для разделения смеси  $H_2/He$ , представлена в таблицах 4.10 и 4.11, соответственно. Для разделения смеси  $H_2O/He$  площадь поверхности мембраны значительно

меньше, поэтому для такого каскада использованы другие мембранные элементы и модули компании A-Tech. Информация о них отображена в таблицах 4.12 и 4.13, соответственно

Таблица 4.10. Характеристики многоканальных мембран фирмы A-Tech из  $Al_2O_3$ , использованных для оценки капитальных затрат для каскада на основе капиллярной и трубчатой мембран MFI для разделения смеси  $H_2/He$

Параметр	Значение
Число каналов в мембранном элементе	85
Диаметр канала, мм	3.3
Длина мембранного элемента, мм	1200
Площадь поверхности мембранного элемента, $m^2$	1.06
Число элементов в модуле	30
Площадь поверхности мембран в модуле, $m^2$	31.8

Таблица 4.11. Стоимость многоканальных мембранных элементов фирмы A-Tech, использованных для оценки капитальных затрат для каскада на основе капиллярной и трубчатой мембран MFI для разделения смеси  $H_2/He$

Наименование	Стоимость (Евро)
Мембранный элемент с цеолитным разделительным слоем	1550
Модуль из нержавеющей стали	15 265
Общая стоимость (модуль + 30 мембранных элементов)	61 765

Таблица 4.12. Характеристики многоканальных мембран фирмы A-Tech из  $Al_2O_3$ , использованных для оценки капитальных затрат для каскада на основе трубчатой мембраны MFI для разделения смеси  $H_2O/He$

Параметр	Мембранный элемент				
	19/3.3	37/2		7/6	
Число каналов в мембранном элементе	19	37		7	
Диаметр канала, мм	3.3	2		6	
Длина мембранного элемента, мм	1200	1200		1200	
Площадь поверхности мембранного элемента, $m^2$	0.24	0.28	0.28	0.28	0.16
Число элементов в модуле	114	68	19	7	81
Площадь поверхности мембран в модуле, $m^2$	27.36	18.93	5.29	1.95	12.99

Таблица 4.13. Стоимость многоканальных мембранных элементов фирмы A-Tech, использованных для оценки капитальных затрат для каскада на основе трубчатой мембраны MFI для разделения смеси H<sub>2</sub>O/He

Наименование	Стоимость (Евро)
Мембранный элемент с цеолитным разделительным слоем	
19/3.3	672.85
37/2	672.85
7/6	637.44
Модуль из нержавеющей стали	15 265

Для оценки стоимости компрессоров был применен так называемый метод «стоимость к мощности» (от англ. «cost-to-capacity»), используя информацию о компрессоре MB 601 фирмы Senior Aerospace Metall Bellows, США, с максимальной производительностью 8 м<sup>3</sup>/ч и стоимостью 60 000 €. Расчет капитальных затрат на сжатие был выполнен по формуле:

$$\frac{C_{cp,2}}{C_{cp,1}} = \left(\frac{Q_2}{Q_1}\right)^n \quad (4.18)$$

где  $Q_1, Q_2$  – производительность компрессоров 1 и 2.

Фактор  $n = 0.44$  был использован как принятое значение для масштабирования компрессоров [119].

#### 4.4.2 Эксплуатационные затраты

Эксплуатационные затраты складываются из стоимости энергии, потребляемой компрессорами, насосами и теплообменниками. Они определяются следующим образом:

$$C_{op} = (W_{el} + Q_{el}) \cdot C_{el} \cdot t_{op} \quad (4.19)$$

где  $W_{el}$  – работа компрессии, кВт

$Q_{el}$  – теплота, выделяемая при охлаждении, кВт

$C_{el}$  – стоимость кВт/ч, €

$t_{op}$  – время работы, ч

Принимая во внимания адиабатическое сжатие,  $W_{el}$  рассчитывается как:

$$W_{el} = \frac{k_a}{k_a - 1} \cdot \frac{RT_1 N}{\eta_{cp}} \cdot \left( \left( \frac{p_2}{p_1} \right)^{1-\frac{1}{k}} - 1 \right) \quad (4.20)$$

где  $k_a$  – фактор адиабатического сжатия

$\eta_{cp}$  – эффективность компрессора

$Q_{el}$  в свою очередь получено из следующего выражения:

$$Q_{el} = \frac{N \cdot c_p \cdot \Delta T}{\eta_{cl}} \quad (4.21)$$

#### 4.4.3 Технико-экономический расчет каскада на основе половоконных мембран MFI

Результаты расчета числа модулей на каждой ступени каскада, определенных для работы при трансмембранном давлении 0.5 МПа, степени обогащения 20, степени извлечения 95% и 99%, показаны в таблице 4.14. Для степени извлечения 95% наибольшее число модулей (24) находится на ступени питания (12) и в следующих после нее. Общее число модулей 296. При степени извлечения 99% оно увеличивается до 473. Для расчета стоимости мембран и модулей использованы данные из таблиц 4.10 и 4.11, капитальные затраты на компрессоры определены по формуле (4.18). Оказалось, что увеличение степени извлечения с 95 до 99% требует 7 ступеней каскада и 25 мембранных модулей дополнительно. При этом стоимость только мембран возрастет на 11 млн. евро. Поскольку мембранный каскад предложен для предварительного концентрирования, получение столь высокой чистоты продукта является нецелесообразным с точки зрения его стоимости. Поэтому расчеты стоимости каскада с трубчатой мембраной MFI, произведенные в следующей главе, выполнены только для степени извлечения 95%.

В дополнение была выполнена оценка объема, занимаемого мембранным каскадом, на основе геометрических характеристик модулей. Это значение составляют ~ 47.4 м<sup>3</sup> и ~75.7 м<sup>3</sup>, при степени извлечения 95 и 99% Н<sub>2</sub>, соответственно.

Таблица 4.14. Число модулей на каждой ступени мембранного каскада на основе капиллярных мембран MFI при  $\Delta p = 0.5$  МПа,  $E_j = 20$  и  $Rec = 95\%$  и  $99\%$

N	А м <sup>2</sup>		Число модулей	
	Rec 95%	Rec 99%	Rec 95%	Rec 99%
1	194.5	194.3	7	7
2	341.3	340.8	11	11
3	452.0	451.4	15	15
4	535.5	534.8	17	17
5	598.5	597.7	19	19
6	646.0	645.2	21	21
7	681.9	681.0	22	22
8	708.9	708.0	23	22
9	729.3	728.4	24	23
10	744.6	743.8	24	24
11	756.2	755.4	24	24
12	764.9	764.1	24	24
13	568.1	770.7	18	25
14	419.7	775.6	14	25
15	307.7	779.4	10	26
16	223.2	782.2	7	25
17	159.5	784.3	5	25
18	111.4	785.9	4	25
19	75.2	787.0	3	25
20	47.8	584.6	2	19
21	27.2	431.8	1	14
22	11.7	316.6	1	10
23		229.7		8
24		164.1		6
25		114.6		4
26		77.3		3
27		49.2		2
28		28.0		1
29		12.0		1
			<b>Всего 296</b>	<b>Всего 473</b>

Таблица 4.15. Капитальные и эксплуатационные затраты для мембранного каскада на основе капиллярной мембраны MFI для разделения смеси Н<sub>2</sub>/Не, извлекающего 95% и 99% Q<sub>2λ</sub>

Степень извлечения	Капитальные затраты×10 <sup>6</sup> , €		Эксплуатационные затраты×10 <sup>6</sup> , €/год	
	Мембраны	Компрессоры	Сжатие	Охлаждение
95%	18.28	53.08	88.57	80.75
99%	29.21	75.88	142.18	128.56

#### 4.4.4 Технико-экономический расчет каскада на основе трубчатых мембран MFI

##### 4.4.4.1 Разделение смеси H<sub>2</sub>/He

Оценка капитальных затрат для каскада на основе трубчатых мембран MFI произведена аналогично процедуре, описанной в главе 4.4.3.

Число модулей на каждой ступени при работе каскада с  $\Delta p = 0.5$  МПа,  $E_j = 20$  и  $Rec = 95\%$  рассчитано и отражено в таблице 4.16.

Таблица 4.16. Число модулей на каждой ступени мембранного каскада на основе трубчатых мембран MFI при  $\Delta p = 0.5$  МПа,  $E_j = 20$  и  $Rec = 95\%$

N	A, м <sup>2</sup>	Число модулей
1	309.3	10
2	542.6	17
3	718.6	23
4	851.3	27
5	951.5	30
6	1027.0	33
7	1084.0	34
8	1127.0	36
9	1159.4	37
10	1183.8	38
11	1202.2	38
12	1216.0	39
13	903.2	29
14	667.2	21
15	489.1	16
16	354.9	12
17	253.5	8
18	177.1	6
19	119.5	4
20	76.0	3
21	43.2	2
22	18.7	1
		<b>Всего: 464</b>

Общее количество модулей в каскаде равно 464. Это число использовано для расчета капитальных затрат для мембран и мембранных модулей, принимая во внимание информацию, содержащуюся в таблицах 4.10 и 4.11. Эксплуатационные затраты определены по ур. (4.18) и (4.19). Результаты отображены в таблице 4.16.

Таблица 4.16. Капитальные и эксплуатационные затраты для мембранного каскада на основе трубчатой мембраны MFI для разделения смеси  $H_2/He$ , извлекающего 95%  $H_2$

Капитальные затраты $\times 10^6$ , €		Эксплуатационные затраты $\times 10^6$ , €/год	
Мембраны	Компрессоры	Сжатие	Охлаждение
28.66	53.08	88.57	80.75

Объем, занимаемый каскадом, равен  $74.2 \text{ m}^3$ .

Таким образом, каскад на основе трубчатой мембраны MFI требует для 22 ступеней на  $5370 \text{ m}^2$  площади поверхности мембраны и 10.38 млн. евро больше, чем каскад с капиллярными мембранами при тех же условиях. Толщина селективного слоя играет в этом критическую роль, т.к. она напрямую связана с проницаемостью мембраны.

#### 4.4.4.2 Разделение смеси $H_2O/He$ .

Площадь поверхности мембраны на ступенях каскада, разделяющего смесь  $H_2O/He$  при  $\Delta p = 0.5 \text{ МПа}$ , представлены в таблице 4.17.

Таблица 4.17. Площадь поверхности мембраны в каскаде на основе трубчатых мембран MFI для разделения смеси  $H_2O/He$  при  $v = 0.33$ ,  $\Delta p = 0.5 \text{ МПа}$ ,  $E_j = 20$  и  $Rec = 95\%$

N	A ( $\text{m}^2$ )
1	18
2	27
3	12
4	5
5	2

Капитальные затраты рассчитаны при использовании данных из таблиц 4.12 и 4.13 и представлены в таблице 4.18 вместе с эксплуатационными затратами.



Таблица 4.18. Капитальные и эксплуатационные затраты для мембранного каскада на основе трубчатой мембраны MFI для разделения смеси H<sub>2</sub>O/He

Капитальные затраты×10 <sup>6</sup> , €		Эксплуатационные затраты×10 <sup>6</sup> , €/год	
Мембраны	Компрессоры	Мембраны	Компрессоры
0.27	8.9	7.3	7.8

Объем, занимаемый установкой 0.4 м<sup>3</sup>.

#### 4.4.4.3 Сравнение каскадов на основе цеолитных мембран для разделения смесей H<sub>2</sub>/He и H<sub>2</sub>O/He

Результаты расчетов каскадов для разделения смесей H<sub>2</sub>/He и H<sub>2</sub>O/He обобщены в таблицах 4.19 и 4.20. Для капиллярной мембраны приняты во внимание только данные для степени извлечения 95%.

Таблица 4.19. 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 <sup>2</sup>	Объем каскада, м <sup>3</sup>	Загрязнение тритием, г
MFI капиллярная	H <sub>2</sub> /He	22	296	9 105	47.4	2.2
MFI-TiO <sub>2</sub> трубчатая	H <sub>2</sub> /He	22	464	14 475	74.2	3.5
MFI-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> трубчатая	H <sub>2</sub> O/He	5	5	64	0.4	0.3

Таблица 4.20. Сравнение капитальных и эксплуатационных затрат каскадов на основе цеолитных мембран для разделения компонентов экстракта бланкета на стадии предварительного концентрирования

Мембрана	Смесь	Капитальные затраты $\times 10^6$ , €	Эксплуатационные затраты, $10^6$ €/год
MFI капиллярная	H <sub>2</sub> /He	71.36	169.32
MFI-TiO <sub>2</sub> трубчатая	H <sub>2</sub> /He	81.74	169.32
MFI-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> трубчатая	H <sub>2</sub> O/He	9.17	15.1

Необходимо отметить, что при расчете эксплуатационных расходов не учтена амортизация оборудования. Стоимость теплообменников, трубопроводов и арматуры также не включена в капитальные расходы. Тем не менее можно заключить, что для разделения смеси H<sub>2</sub>/He требуется, несмотря на высокую проницаемость обеих MFI мембран, огромная и дорогая установка, включающая 22 ступени, т.к. фактор разделения смеси очень низкий. Однако критическим моментом этой технологии является не размер и не капитальные затраты, а потребление энергии на сжатие и охлаждение газов, и связанные с этим эксплуатационные расходы.

Присутствие в смеси паров воды увеличивает фактор разделения до 10 при использовании трубчатой MFI-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> мембраны, значительно уменьшая при этом каскад, включая число ступеней, площадь поверхности мембраны и объем, занимаемый установкой. Это также оказывает положительный эффект на стоимость оборудования. Для такого каскада требуется в 8 раз меньше капитальных инвестиций, эксплуатационные расходы снижаются в 11 раз по сравнению с каскадом для разделения газовой смеси.

Таким образом, замена 0.1% H<sub>2</sub> в потоке гелия на такое же количество паров воды позволит значительно упростить выделение водорода и его изотопов цеолитными мембранами и уменьшить размеры СВТ, а также капитальные и эксплуатационные затраты.

## 5 Выводы

1. 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 NaA на подложке из оксида алюминия; 4) трубчатой S-SOD на подложке из оксида титана; 5) трубчатой микропористой углеродной 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 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.
2. 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. Установлено, что фактор разделения данной смеси на мембранах MFI ниже идеальной селективности.
3. 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 28 – 100°C. Выявлено, что мембрана MFI- $Al_2O_3$  обладает наибольшей проницаемостью при 0.2 % об.  $H_2O$  в смеси в сочетании с наибольшим фактором разделения  $H_2O/He$ , равным 10, среди протестированных цеолитных мембран, тогда как NaA более эффективна для разделения смесей с концентрацией воды от 5% об. MFI- $TiO_2$  оказалась непригодной для выделения паров воды вследствие гидрофобности ее подложки.
4. Проведены сравнительные расчеты параметров процесса и технико-экономическая оценка 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 парами воды уменьшает число ступеней каскада в 5.5 раз, общее число мембранных модулей в 59.2 (по сравнению с каскадом на основе капиллярной мембраны

MFI), площадь поверхности мембран в 142.3, объем, занимаемый установкой в 118.5, капитальные затраты в 7 и эксплуатационные в 11 раз.

## 6 Список литературы

1. **Rakestraw, D.** <http://www.worldwatch.org/>. *Global fossil fuel consumption surges*. [В Интернете] 2005 г.
2. **Krane, K.** *Introductory Nuclear Physics*. б.м. : John Wiley and Sons, 1987, 845 стр.
3. **Harms, A.** *Principles of Fusion Energy*. б.м. : World Scientific, 2000, 309 стр.
4. **Freiberg, J.** *Plasma Physics and Fusion Energy*. б.м. : Cambridge university press, 2007, 671 стр.
5. **Arnoux, R.** <http://www.iter.org>. *ITER ... and then what?* [В Интернете] 2014 г.
6. **B. Bornschein, C. Day, D. Demange, T. Pinna.** Tritium management and safety issues in ITER and DEMO breeding blankets. *Fusion Ing. Des.* 2013 г., 88, стр. 466 - 471.
7. **D. Demange, L. Boccaccini, A. Santucci, A. Tosti, R. Wagner.** Tritium management and anti-permeation strategies for three different breeding blanket options foreseen for the European Power Plant Physics and Technology Demonstration reactor study. *Fusion Eng. and Des.* 2014 г., стр. 1219–1222.
8. **H. Albrecht, E. Hutter.** Tritium recovery from an ITER ceramic test blanket module - process options and critical R&D issues. *Fusion Eng. and Des.* 2000 г., 49 - 50, стр. 769 - 773.
9. **L. Boccaccini, A. Aiello, O. Bede, F. Cismondi, L. Kosek, T. Ilkei, J.-F. Salavy, P. Sardain, L. Sedano.** Present status of the conceptual design of the EU test blanket systems. *Fusion Eng. Des.* 2011 г., 86, стр. 478 - 483.
10. **D. Demange, M. Glugla, K. Günther, T. Le, K.-H. Simon, R. Wagner, S. Welte.** Counter-current isotope swamping in a membrane reactor: the PERMCAT process and its applications in fusion technology. *Catalysis Today*. 2010 г., 156, стр. 140 - 145.
11. **D. Demange, O. Borisevich, N. Gramlich, R. Wagner, S. Welte.** Zeolite membranes and palladium membrane reactor for tritium extraction from the breeder blankets of ITER and DEMO. *Fusion Ing. Des.* 2013 г., 88, стр. 2396 - 2399.
12. **L. Lucas, M. Unterweger.** Comprehensive review and critical evaluation of the half-life of tritium. *Journal of Research of NIST*. 2000 г., 105, стр. 541 - 549.
13. **Jacobs, D.** *Sources of tritium and its behavior upon release to the environment*. OAK Ridge, Tennessee : USAEC Division of Technical Information Extension, 1968, 90 стр.
14. **McDowell, M.** *Atomic and Molecular Processes in Controlled Thermonuclear Fusion*. б.м. : Springer Science & Business Media, 2012, 493 стр.
15. **Drobot, A.** *Computer Applications in Plasma Science and Engineering*. б.м. : Springer Science & Business Media, 2012. стр. 457.
16. **D. Murdoch, C. Day, M. Glugla, R. Laesser, A. Mack, R.-D. Penzhorn, A. Busigin, K. Maynard, O. Kveton.** Overview of ITER fuel cycle R&D activities by european home team. *Fusion Sci. Tech.* 2002 г., 41, стр. 1018-1022.
17. **M. Glugla, A. Antipenkov, S. Beloglazov, C. Caldwell-Nichols, I. R. Christescu, I. Christescu, C. Day, L. Doerr, J.-P. Girard, E. Tada.** The ITER tritium systems. *Fusion Ing. and Des.* 2007 г., 82, стр. 472 - 487.
18. **D. Murdoch, R. Lässer, M. Glugla, A. Mack.** ITER fuel cycle development; EU-PT activities. *Fusion Sci. Tech.* 2005 г., 48, стр. 3 - 10.

19. **M. Glugla, D. Murdoch, A. Antipenkov, S. Beloglazov, I. Cristescu, I.-R. Cristescu, C. Day, R. Lasser, A. Mack.** ITER fuel cycle R&D: Consequences for the design. *Fusion Ing. Des.* 2006 г., 81, стр. 733 - 744.
20. **M. Glugla, A. Antipenkov, N. Bekris, C. Caldwell-Nichols, I. Christescu, I.R. Christescu, C. DAy, L. Doerr, S. Gross, H. Haas, G. Janeschitz, R. Laesser, A. Mack.** Recent Activities on the Design of the ITER Deuterium/Tritium Fuel Cycle. *Fusion Ing.* 2003 г., 20th IEEE/NPSS Symposium on fusion technology, стр. 16-19.
21. **S. Yun, S. Oyama.** Correlations in palladium membranes for hydrogen separation: A review. *J. Membr. Sci.* 2011 г., 375, стр. 28 - 75.
22. **A. Basile, S. Nunes.** *Advanced membrane science and technology for sustainable energy and environmental applications.* б.м. : Woodhead Publishing Limited, 2011.
23. **I. Cristescu, I. R. Cristescu, L. Dörr, M. Glugla, G. Hellriegel, R. Michling, D. Murdoch, P. Schäfer S. Welte, W. Wurster.** Commissioning of water detritiation and cryogenic distillation systems at TLK in view of ITER design. *Fusion Eng. Des.* 2007 г., 82, стр. 2126–2132.
24. **S. Konishi, M. Glugla, T. Hayashi.** Fuel cycle design for ITER and its extrapolation to DEMO. *Fusion Ing. Des.* 2006 г., 83, стр. 954–958.
25. **I. Rikapito, P. Calderoni, Y. Poitevin, A. Aiello.** Technologies and modelling issues for tritium processing in the European Test Blanket Systems and perspectives for DEMO. *Fusion Eng. Des.* 2014 г., 89, стр. 1469 - 1475.
26. **Y. Poitevin, L. Boccaccini, A. Gardella, L. Giancarli, R. Meyder, E. Diegele, R. Laesser, G. Benamati.** The European breeding blankets development and the test strategy in ITER. *Fusion Ing. Des.* 2005 г., 75 - 79, стр. 741 - 749.
27. **M. Fütterer, H. Albrecht, P. Giroux, M. Glugla, H. Kawamura, O. Kveton, D. Murdoch D. Sze.** Tritium technology for blankets of fusion power plants. *Fusion Ing. Des.* 2000 г., 49 - 50, стр. 735 - 743.
28. **M. Nishikawa, T. Kinjyo, Y. Nishida.** Chemical form of tritium released from solid breeder materials. *J. Nucl. Mater.* 2004 г., 325, стр. 87–93.
29. **M. Kobayashi, H. Uchimura, K. Toda, Y. Oya.** Effects of helium and ambient water vapor on tritium release from Li<sub>2</sub>TiO<sub>3</sub>. *J. Nucl. Mat.* 2014 г., 455, стр. 735 - 738.
30. **L. Giancarli, M. Abdou, D. Campbell, V. Chuyanov, M. Ahn, M. Enoeda, C. Pan, Y. Poitevin, E. Kumar, I. Rikapito, Y. Strebkov, S. Suzuki, P. Wong, M. Zmitkov.** Overview of the ITER TBM program. *Fusion Ing. Des.* 2012 г., 87, стр. 395 - 402.
31. **I. Rikapito, L.V. Boccaccini, P. Calderoni, A. Ciampichetti, D. Demange, I. Poitevin.** *Tritium management in the european test blanket systems and extrapolation for DEMO.* 24th IAEA Fusion Energy Conference, San Diego, USA, 8-13 October 2012 : б.н., 2012.
32. **M. Glugla, I.-R. Cristescu, I. Cristescu, D. Demange.** Hydrogen isotope separation by permeation through palladium membranes. *J. Nucl. Mater.* 2006 г., 355, стр. 47-53.
33. **N. Bekris, E. Hutter, H. Albrecht, R.-D. Penzhorn, D. Murdoch.** Cold trapping of traces of tritiated water from the helium loops of a fusion breeder blanket. *Fusion Ing. Des.* 2001 г., 58 -59, стр. 423 - 428.
34. **N. Bekris, C. Cadwell-Nichols, E. Hutter.** Cold trap and cryogenic molecular sieve adsorber: components for tritium extraction from the purge gas of the HCPB-breeder blanket for ITER. *Fusion Ing. Des.* 2003 г., 69, стр. 21 - 25.
35. **S. Beloglazov, N. Bekris, M. Glugla, R. Wagner.** Semi-technical cryogenic molecular sieve bed for the tritium extraction system of the test blanket module for ITER. *Fusion Sci. Tech.* 2005 г., 48, стр. 662 - 665.

36. **D. Demange, C. Alecu, N. Bekris, O. Borisevich, B. Bornschein, S. Fischer, N. Gramlich, Z. Köllö, T. Le, R. Michling, F. Priester, M. Röllig, M. Schlösser, S. Stämmler, M. Sturm, R. Wagner, S. Welte.** Overview of R&D at TLK for process and analytical issues on tritium management in breeder blanket of ITER and DEMO. *Fusion Ing. Des.* 2012 г., 87, сtp. 1206 - 1213.
37. **A. Ciampichetti, F. Nutti, A. Aiello, I. Ricapito, K. Liger, D. Demange, L. Sedano, C. Moreno, M. Succi.** Conceptual design of tritium extraction system for the European HCPB test blanket module. *Fusion Ing. Des.* 2012 г., 88, сtp. 620 - 624.
38. **I. Ricapito, A. Ciampichetti, P. Agostini, G. Benamati.** Tritium processing systems for the helium cooled bed test blanket module. *Fusion Eng. Des.* 2008 г., 83, сtp. 1461 - 1465.
39. **D. Demange, S. Stämmler, M. Kind.** A new combination of membranes and membrane reactors for improved management in breeder blanket of fusion machine. *Fusion Eng. Des.* 2011 г., 86, сtp. 2312 - 2316.
40. **S-T. Xwang, K. Kammermeyer.** *Membranes in separation.* New-York-London-Sidney-Toronto : John Wiley and Sons, 1968.
41. **Mulder, M.** *Basic principles of membrane technology.* Dordrecht : Kluwer Academics Publishers, 1996.
42. **X. Tan, K. Li.** *Inorganic membran reactors. Fundamentals and applications.* б.м. : John Wiley and sons, 2015.
43. **D. Paul, Y. Yampolski.** *Polymeric gas separation membranes.* Boca Raton, Florida : CRC Press, 1994.
44. **M. Le Digabel, D. Ducret, C. Laquerbea, P. Perriatb, J.-C. Niepce.** Application of gas separation membranes to detritiation systems. *Desalination.* 2002 г., 148, сtp. 297 - 302.
45. **Y. Kawamura, S. Konishi, M. Nishi.** Extraction of hydrogen from water vapor by hydrogen pump using ceramic protonic conductor. *Fusion Sci. Tech.* 2004 г., 45, сtp. 33 - 40.
46. **R. Mallada, M. Menendez.** *Inorganic membranes: synthesis, characterization and application.* б.м. : Elsevier, 2008.
47. **Dolan, M.** Non-Pd BCC alloy membranes for industrial hydrogen separation. *J. Membr. Sci.* 2010 г., 362, сtp. 12 - 28.
48. **Stewart, R.** *Review of hydrogen isotops permeability through materials.* Livermore, California : University of California, 1983.
49. **T. Hayashi, K. Okuno, T. Ishida, M. Yamada, T. Suzuki.** Effective tritium processing using polyimide films. *Fusion Ing. Des.* 1998 г., 39 - 40, сtp. 901 - 907.
50. **T. Hayashi, M. Yamada, T. Suzuki, Y. Masuda, K. Okuno.** Gas separation performance of a hollow-filament type polyimide membrane module for a compact tritium removal system. *Fusion Tech.* 1995 г., 28, сtp. 1503 - 1508.
51. **T. Ishida, T. Hayashi, S. Mori, T. Suzuki, M. Nishi.** Design of membrane atmosphere detritiation system using super high permeation module. *Fusion Eng. Des.* 2000 г., 50, сtp. 839 - 846.
52. **M. Le Digabel, P. Truan, D. Ducret, C. Laquerbe, P. Perriat, J. Niepce, T. Pelletier.** Glovebox atmosphere detritiation process using gas separation membranes. *Fusion Ing. Des.* 2003 г., 69, сtp. 61 - 65.
53. **Y. Asakura, T. Sugiyama, T. Kawano, T. Uda, M. Tanaka, N. Tsuji, K. Katahira, H. Iwahara.** Application of proton-conducting ceramics and polymer permeable membranes for gaseous tritium recovery. *J. Nucl. Sci. Tech.* 2004 г., T. 8, 41, сtp. 863 - 870.

54. **Y. Asakura, M. Tanaka, H. Ogawa, S. Takami.** Design and evaluation of gaseous tritium recovery system using commercially available membrane type dehumidifier. *J. Nucl. Sci. tech.* 2012 г., 49, 10, стр. 1018 - 1027.
55. **S. Shishatsky, C. Nistor, M. Popa, S. P. Nunes, K. V. Peinemann.** Polyimide assymmetric membranes for hydrogen separation: influence of formation conditions on gas transport. *Advanced Eng. Mat.* 2006 г., 8, 5, стр. 390 - 397.
56. **T. Kakuta, S. Hirata, S. Mori, S. Konishi, Y. Kawamura, M. Nishi, Y. Ohara.** Conceptual design of the blanket tritium recovery system for the prototype fusion reactor. *Fusion Sci. Tech.* 2002 г., 2002, стр. 1069 - 1073.
57. **Y. Kawamura, S. Konishi, M. Nishi, T. Kakuta.** Transport properties of hydrogen isotope gas mixture through ceramic protonic conductor. *Fusion Sci. Tech.* 2002 г., 41, стр. 1035 - 1039.
58. **Y. Asakura, T. Sugiyama, T. Kawano, T. Uda, M. Tanaka, M. Tsuji, K. Katahira, H. Iwahara.** Application of new technologies for gaseous tritium recovery and monitoring. *Fusion Sci. Tech.* 2005 г., 48, стр. 401 - 404.
59. **Barrer, R.** *Zeolite and clay minerals as sorbents and molecular sieves.* London : Academic Press, 1978.
60. **Smith, J.** Structural classification of zeolites. *Mineralogical society of America, Special paper.* 1963 г., 1, стр. 281 - 290.
61. **H. van Bekkum, E. Flaningen, J. Jansen.** *Introduction to zeolite science and practice.* Amsterdam-Oxford-New-York, Tokyo : Elsevier, 1991.
62. **Y. Yan, T. Bein.** Zeolite thin films with tuneable molecular size function. *J. Am. Chem. Soc.* 1995 г., 117, стр. 9990 - 9994.
63. **X. Zhang, D. Tang, M. Zhang, R. Yang.** Synthesis of NaX zeolite: influence of crystallisation time, temperature and batch molar ratio SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on the particulate properties of zeolite crystals. *Powder Tech.* 2013 г., 235, стр. 322 - 328.
64. **M. Pina, R. Mallada, M. Arruebo, M. Urbiztondo, O. de la Iglesia, J. Santamaria.** Zeolite films and membranes. Emerging applications. *Microporous and Mesoporous Materials.* 2011 г., 144, 1 - 3, стр. 19 - 27.
65. **H. Richter, I. Voigt, J-T. Kühnert.** DEwatering of ethanol by pervaporation and vapour permeation with industrial scale NaA membranes. *Desalination.* 2006 г., 119, стр. 92 - 93.
66. **F. Kapteijn, W. Bakker, J. van der Graaf, G. Zheng, J. Poppe, J. Moulijn.** Permeation and separation behavior of a silicalite-1 membrane. *Catalysis Today.* 1995 г., 25, стр. 213 - 218.
67. **W. Bakker, F. Kapteijn, J. Poppe, J. Moulin.** Permeation characteristics of a metall-supported silicalite-1 membrane. *J. Membr. Sci.* 1996 г., 117, стр. 57 - 58.
68. **J. Xiao, J. Wei.** Diffusion mechanism of hydrocarbons in zeolites - I: Theory. *Chem. Ing. Sci.* 1992 г., 47, стр. 1123 - 1141.
69. **W. Bakker, L. J. P. van der Broecke, F. Kapteijn, J. A. Moulijn.** Temperature dependence of one-component permeation through a silicalite-1 membrane. *AIChE J.* 1997 г., 43, 9, стр. 2203 - 2214.
70. **C. Algeri, P. Bernardo, G. Golemme, G. Barbieri, E. Drioli.** Permeation properties of a thin silicalite-1 (MFI) membrane. *J. Memb. Sci.* 2003 г., 222, стр. 181 - 190.
71. **W. He, W. Lv, J. Dikerson.** *Gas transport in solid oxide fuel cell.* Cham-Heidelberg-New-York-Dordrecht-London : Springer, 2014.
72. **R. Krishna, J. A. Wesselingh.** The Maxwell-Stefan approach to mass transfer. *Chem. Ing. Sci.* 1997 г., 52, 6, стр. 861 - 911.



73. **R. Krishna, R. Baur.** Modelling issues in zeolite based separation processes. *Sep. Purif. Techn.* 2003 г., 33, стр. 213 - 254.
74. **S. Auerbach, K. Carrado, P. Dutta.** *Handbook of zeolite science and technology.* New York : Marcel Dekker Inc., 2003.
75. **S. Miachon, E. Landrison, M. Aouine, Y. Sun, I. Kumakiri, Y. Li, O. Pachtova Prokopova, N. Guilhaume, A. Giroir-Fendeler, H. Mozzanega, J.-A. Dalmon.** Nanocomposite MFI-alumina membranes via pore-plugging synthesis. Preparation and morphological characterization. *J. Memb. Sci.* 2006 г., 281, стр. 228 - 238.
76. **P. Ciavarella, H. Moueddeb, S. Miachon, K. Fiatty, J.-A. Dalmon.** Experimental study and numerical simulation of hydrogen/isobutene permeation and separation using MFI-zeolite membrane reactor. *Catalysis Today.* 2000 г., 56, стр. 253 - 264.
77. **Burggraaf, A. J.** Single gas permeation of thin zeolite (MFI) membranes: theory and analysis of experimental observations. *J. Membr. Sci.* 199 г., 155, стр. 45 - 65.
78. **F. Kapteijn, J. A. Moulijn, R. Krishna.** The generalized Maxwell-Stefan model for diffusion in zeolites: sorbate molecules with different saturation loadings. *Chem. Ing. Sci.* 2000 г., 55, стр. 2923 - 2930.
79. **M. Kondo, H. Kita.** Permeation mechanism through zeolite NaA and T-type membranes for practical dehydration of organic solvents. *J. Memb. Sci.* 2010 г., 361, стр. 223 - 231.
80. **M. Kanezashi, Y.S. Lin.** Gas permeation and diffusion characteristics of MFI-type zeolite membranes at high temperatures. *J. Phys. Chem. Part C.* 2009 г., 113, стр. 3767 - 3774.
81. **J-S. Min, Y. Kjozumi, N. Itoh.** Sealant-free preparation technique for high temperature use of a composite zeolite membrane. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2003 г., 42, стр. 80 - 84.
82. **J. Caro, M. Noack, P. Kölsch.** Zeolite membranes: from the laboratory scale to the technical applications. *Adsorption.* 2005 г., 11, стр. 215 - 227.
83. **H. Kalipcilar, S. K. Gade, R.D. Noble, F. J. Falconer.** Synthesis and separation properties of B-ZSM-5 zeolite membranes on monolith supports. *J. Memb. Sci.* 2002 г., 361, стр. 113 - 127.
84. **Y. WenHui, W. DeLin, L. Li.** MFI-type zeolite membrane on hollow fibre substrate for hydrogen separation. *Inorganic Chemistry.* 2011 г., 56, 23, стр. 2416 - 2418.
85. **X. Zhu, H. Wang, Y. Lin.** Effect of the Membrane Quality on Gas Permeation and Chemical Vapor Deposition Modification of MFI-Type Zeolite Membranes. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2010 г., 49, стр. 0026–10033.
86. **J. van der Graaf, F. Kapteijn, J. A. Moulijn.** Permeation of weakly adsorbing components through a silicalite-1 membrane. *Chem. Ing. Sci.* 1999 г., 54, стр. 1081 - 1092.
87. **N. Nishiyama, L. Gora, V. Teplykov, F. Kapteijn, J. A. Moulijn.** Evaluation of reproducible high flux silicalite-1 membranes: gas permeation and separation characterization. *Sep. Purif. Tech.* 2001 г., 22 - 23, стр. 295 - 307.
88. **J. Coronas, J. L. Falconer, R. D. Noble.** Characterization and permeation properties of ZSM-5 tubular membranes. *AIChE J.* 1997 г., 43, 7, стр. 1797 - 1812.
89. **C. Bai, M-D. Lia, J. L. Falconer, R. D. Noble.** Preparation and separation properties of silicalite composite membrane. *J. Memb. Sci.* 1995 г., 105, стр. 79 - 87.
90. **A. Alshebani, M. Pera-Titus, E. Landrison, Th. Schiestel, S. Miachon, J-A. Dalmon.** Nanocomposite MFI-ceramic hollow fibres: prospects for CO<sub>2</sub> separation. *Microporous and Mesoporous Materials.* 2008 г., 115, стр. 197 - 205.

91. **L. van der Broecke, W. Bakker, F. Kapteijn, J. A. Moulijn.** Binary permeation through silicalite-1 membrane. *AIChE J.* 1999 г., 45, 5, стр. 976 - 985.
92. **M. Noack, P. Kölsch, J. Caro, M. Schneider, P. Toussaint, I. Sieber.** MFI membranes at different Si/Al ratios for pervaporation and steam permeation. *Microporous and Mesoporous Materials.* 2000 г., 35 - 36, стр. 253 - 265.
93. **H. Wang, Y. S. Ling.** Effect of water vapour on gas permeation and separation properties of MFI zeolite membranes at high temperatures. *AIChE J.* 2012 г., 58, 1, стр. 153 - 162.
94. **S. Rezai, J. Lindmark, C. Andersson, F. Jareman, K. Möller, J. Hedlund.** Water/hydrogen/hexane multicomponent selectivity of thin MFI membranes with different Si/Al ratios. *Microporous and Mesoporous Materials.* 2008 г., 108, стр. 136 - 142.
95. **Morigami, Y.** The first large-scale pervaporation plant using tubular-type module with zeolite NaA membrane. *Sep. Purif. Tech.* 2001 г., 25, стр. 251 - 260.
96. **K. Okamoto, H. Kita, K. Horii, K. Tanaka.** Zeolite NaA membrane: preparation, single-gas permeation, and pervaporation and vapor permeation of water/organic liquid mixtures. *Ind. Chem. Chem. Res.* 2001 г., 40, стр. 163 - 175.
97. **J. Zah, H. M. Krieg, J. C. Breytenbach.** Single gas permeation through compositionally different zeolite NaA membranes: observations on the intercrystalline porosity in an unconventional, semicrystalline layer. *J. Memb. Sci.* 2007 г., 287, стр. 300 - 310.
98. **K. Aoki, K. Kusakabe, S. Morooka.** Separation of gases with an A-type zeolite membrane. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2000 г., 39, стр. 2245 - 2251.
99. **W. Zhu, L. Gora, A. van der Berg, F. Kapteijn, J. Jansen, J. Moulijn.** Water vapour separation from permanent gases by zeolite - 4A membrane. *J. Memb. Sci.* 2005 г., 253, стр. 57 - 66.
100. **S. Khajavi, F. Kapteijn, J.C. Jansen.** Synthesis of thin defect-free hydroxy sodalite membranes: new candidate for activated water permeation. *J. Memb. Sci.* 2007 г., 299, стр. 63 - 72.
101. **C. Günther, H. Richter, I. Voigt.** Zeolite membranes for hydrogen and water separation under harsh conditions. *Chem. Ing.* 2013 г., 32, стр. 1963 - 1968.
102. **M. P. Rohde, G. Schaub, S. Khajavi, J. C. Jansen, F. Kapteijn.** Fischer-Tropsch synthesis with in situ H<sub>2</sub>O removal - directions of membrane development. *Microporous and Mesoporous Materials.* 2008 г., 115, стр. 123 - 136.
103. **S. Khajavi, S. Sartipi, J. Gascon, J. C. Jansen, F. Kapteijn.** Thermostability of hydroxy sodalite in view of membrane applications. *Microporous und Mesoporous Materials.* 2010 г., 132, стр. 510 - 517.
104. **S. Xu, Y. Wang.** Novel thermally cross-linked polyimide membranes for ethanol dehydration via pervaporation. *J. Membr. Sci.* 2015 г., 496, стр. 142 - 155.
105. **S. Khajavi, J. C. Jansen, F. Kapteijn.** Performance of hydroxy sodalite membranes as absolute water selective materials under acidic and basic conditions. *J. Memb. Sci.* 2010 г., 356, стр. 1 - 6.
106. **M. Daramola, A. Burger, M. Pera-Titus, A. Giroir-Fendler, S. Miachon, L. Lorenzen, J. Dalmon.** Nanocomposite MFI-ceramic hollow fibre membranes via pore-plugging synthesis: prospects for xylene isomer separation. *Journal of Membrane Science.* 2009 г., 337, стр. 106 - 112.
107. **Z. Deng, C.-H. Nicolas, M. Daramola, J. Sublet, T. Schiestel, A. Burger, Y. Guo, A. Giroir-Fendler, M. Pera-Titus.** Nanocomposite MFI-alumina hollow fibre membranes prepared via pore-plugging synthesis: influence of

- the porous structure of hollow fibres on the gas/vapour separation performance. *J. Memb. Sci.* 2010 г., 364, стр. 1 - 8.
108. **M. Pera-Titus, A. Alshebani, C.-H. Nicolas, J.-P. Roumegoux, S. Miachon, J.-A. Dalmon.** Nanocomposite MFI-alumina membranes: high-Flux hollow fibers for CO<sub>2</sub> capture from internal combustion vehicles. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2009 г., 48, стр. 9215–9223.
109. **H. Richter, I. Voigt, G. Fischer, P. Puhlfürß.** Preparation of zeolite membranes on the inner surface of ceramic tubes and capillaries. *Sep. Purif. Tech.* 2003 г., 32, стр. 133 - 138.
110. **H. Richter, H. Voß, I. Voigt, A. Diefenbacher, G. Schuch, F. Steinbach, J. Caro.** High-flux ZSM-5 membranes with additional non-zeolite pore system by alcohol addition to the synthesis batch and their evaluation in the 1-butene/i-butene separation. *Sep. Purif. Tech.* 2010 г., 72, стр. 388 - 394.
111. **Y. Wall, G. Braun, N. Kaltenborn, I. Voigt, G. Brunner.** Separation of CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> by means of a carbon membrane. *Chem. Eng. Tech.* 2012 г., 35, 3, стр. 508 - 512.
112. **Grainger, D.** *Development of carbon membranes for hydrogen recovery, PhD Thesis.* Trondheim : Norwegian University of Science and Technology, Department of Chemical Engineering, 2007.
113. **I. Menendez, A. B. Fuertes.** Aging of carbon membranes under different environments. *Carbon.* 2001 г., 39, стр. 733 - 740.
114. **C. Jones, W. Koros.** Carbon composite membranes: a solution to adverse humidity effects. *Ind. Eng. Chem. Res.* 1995 г., 34, стр. 164 - 167.
115. **J. Hayashi, M. Yamamoto, K. Kusakabe, S. Morooka.** Effect of oxidation on gas permeation of carbon molecular sieving membranes based on BDPA+ppcODA polyimide. *Ind. Eng. Chem. Res.* 1997 г., 36, стр. 2134 - 2140.
116. **S. Lagorsse, F. D. Magalhaes, A. Mendes.** Aging study of carbon molecular sieve membranes. *J. Memb. Sci.* 2008 г., 310, стр. 494 - 502.
117. **S. Stern, S.-C. Wang.** Permeation cascades for the separation of krypton and xenon from nuclear reactor atmosphere. *AIChE J.* 1980 г., 26, 6, стр. 891 - 901.
118. **A. Bükki-Deme, D. Demange, T.-L. Le, E. Fanghänel, K.-H. Simon.** PERMCAT experiments with tritium at high helium flow rates relevant for the tritium extraction systems using the CAPER facility at TLK. *Fus. Ing. Des.* 2015 г., In Press.
119. **Mujumdar, A.** *Handbook of Industrial Drying, Fourth Edition.* London, New York : CRC Press, 2014.
120. **J. Caro, M. Noack.** Zeolite membranes - recent developments and progress. *Microporous and mesoporous materials.* 2008 г., 115, стр. 215 - 233.
121. **Y. Yampolski, I. Pinnau, B. Freeman.** *Material science for membranes for gas and vapor separation.* Chichester : John Wiley and Sons, 2006.
122. **Y. Asakura, M. Tanaka, T. Uda, H. Ogawa, S. Takami, Y. Oya, K. Okuno, S. Fukada.** Design of gaseous tritium recovery system applying commercially available membrane-type dehumidifier. *J. Nucl. Sci. tech.* 2009 г., T. 6, 46, стр. 641 - 647.
123. **Y. Asakura, M. Tanaka, H. Ogawa, S. Takami.** Application of membrane dehumidifier for gaseous tritium recovery in the LHD. *Fusion Sci. tech.* 2011 г., 60, стр. 1363 - 1366.
124. **P. Billard, M. Kind.** Performance of PVA - and zeolite membranes in selective drying process. *Chem. Ing. Proc.* 2003 г., 42, стр. 23 - 28.

125. **F. Jareman, J. Hedlund.** Permeation of H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, He and SF<sub>6</sub> in real MFI membranes. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2005 г., 83, стр. 326 - 332.
126. **Baker, R.** *Membrane technology and applications*. Chichester, UK : J. Wiley and sons, 2012.
127. **M. Avgidou, S. Kaldis, G. Sakellariopoulos.** Membrane cascade schemes for the separation of LPG olefins and paraffins. *J. Membr. Sci.* 2004 г., 233, стр. 21–37.
128. **S. Shirazian, S. Ashrafizadeh.** Investigations on permeation of water vapor through synthesized nanoporous zeolite membranes; a mass transfer model. *RSC Adv.* 2015 г., 5, стр. 30719–30726.
129. <http://instituteeforenergyresearch.rog/encyclopedia/fossil-fuels/>.
130. **Y. Kawamura, M. Enoeda, T. Yamanishi, M. Nishi.** Feasibility study on the blanket tritium recovery system using the palladium membrane diffuser. *Fusion Ing. Des.* 2006 г., 81, стр. 809 - 814.
131. **J. van der Bergh, A. Tihaya, F. Kapteijn.** High temperature permeation and separation characteristics of an all-silica DDR zeolite membrane. *Microporous and mesoporous Materials*. 2010 г., 132, стр. 137 - 147.
132. **M. Kanezashi, J. O'Brien-Abraham, Y. S. Lin.** Gas permeation through DDR-type zeolite membranes at high temperatures. *AIChE J.* 2004 г., 54, 6, стр. 1478 - 1486.
133. **F. Jareman, J. Hedlund, D. Creaser, J. Starte.** Modelling of single gas permeation in real MFI membranes. *J. Memb. Sci.* 2004 г., 236, стр. 81 - 89.
134. **Knapton, A.** Palladium alloys for hydrogen diffusion membranes. *Platinum Metals Rev.* 1977 г., 21 (2), стр. 44 - 50.
135. **T. Kakuta, S. Hirata, S. Mori, S. Konishi, Y. Kawamura, M. Nishi, Y. Ohara.** Conceptual design of the blanket tritium recovery system for the prototype fusion reactor. *Fusion Sci. Tech.* 2002, стр. 1069 - 1073.
136. **R. Musyaev, A. Yukhimchuk, B. Lebedev, A.O. Busnyuk, M. Notkin, A. Samartsev, A. Livshits.** Studies of hydrogen isotopes superpermeability through membranes of group V metals on "Prometheus" setup. 4 - 8 July 2008 г.

## 7 Список условных обозначений

$A$  – площадь поверхности мембраны ( $\text{м}^2$ )

$A_\infty$  – площадь адсорбции цеолитных кристаллов в кристаллическом цеолитном слое ( $\text{м}^2$ )

$a_{module}$  – плотность упаковки мембран в модуле ( $\text{м}^2/\text{м}^3$ )

$b$  – параметр Ленгмюра (-)

$C_C$  – капитальные затраты (€)

$C_{mem}$  – стоимость мембраны (€)

$C_{cp}$  – стоимость компрессоров (€)

$C_{op}$  – эксплуатационные затраты (€)

$C_{el}$  – стоимость кВт/ч (€)

$c_p$  – теплоемкость ( $\text{Дж/моль} \cdot \text{К}$ )

$c_j$  – локальная концентрация компонента  $j$  ( $\text{моль}/\text{м}^3$ )

$D$  – коэффициент диффузии в отсутствие взаимодействий между молекулами ( $\text{м}^2/\text{с}$ )

$D_S^0$  – коэффициент диффузии, не зависящий от температуры ( $\text{м}^2/\text{с}$ )

$D_S(q)$  – коэффициент поверхностной диффузии ( $\text{м}^2/\text{с}$ )

$D_{GT}$  – коэффициент газовой диффузии ( $\text{м}^2/\text{с}$ )

$D^{Kn}$  – коэффициент диффузии Кнудсена ( $\text{м}^2/\text{с}$ )

$D_{jk}^{MS}$  – коэффициент диффузии Максвелла - Стефана ( $\text{м}^2/\text{с}$ )

$D_{jk}^{MSs}$  – коэффициент контрдиффузии Максвелла - Стефана ( $\text{м}^2/\text{с}$ )

$D_{j,vac}^{MSs}$  – коэффициент диффузии Максвелла - Стефана компонента  $j$  ( $\text{м}^2/\text{с}$ )

$d_k$  – кинетический диаметр молекулы (м)

$d_p$  – диаметр поры (м)

$E$  – энергия активации ( $\text{Дж/моль}$ )

$E$  – степень обогащения (-)

$E_0$  – внутренняя степень обогащения (-)

$E_{D,S}$  – энергия активации поверхностной диффузии ( $\text{Дж/моль}$ )

$E_{D,GT}$  – энергия активации газовой диффузии ( $\text{Дж/моль}$ )

$\dot{F}$  – поток исходной смеси ( $\text{моль}/\text{с}$ )

$\dot{F}_j$  – поток компонента  $j$  в исходной смеси ( $\text{моль}/\text{с}$ )

- $f_j$  – фугативность компонента  $j$  (-)
- $g$  – геометрическая постоянная (-)
- $gz$  – гравитационная энергия на единицу массы (Дж/кг)
- $\Delta H$  – энтальпия адсорбции (Дж/моль)
- $I_m$  – загрязнение тритием мембранного модуля (г)
- $J_{total}$  – общий поток через мембрану в стационарном состоянии (моль/м<sup>2</sup>·с)
- $J_S$  – поток через мембрану вследствие поверхностной диффузии (моль/м<sup>2</sup>·с)
- $J_{GT}$  – поток через мембрану вследствие газовой диффузии (моль/м<sup>2</sup>·с)
- $J_w$  – поток конденсата в цеолитных порах (моль/м<sup>2</sup>·с)
- $k$  – константа Больцмана (Дж/К)
- $K_S$  – коэффициент растворимости (моль/м<sup>3</sup>·Па)
- $K_S$  – константа Сиверта (моль/м<sup>3</sup>·Па)
- $k_a$  – коэффициент сжатия (-)
- $M$  – молекулярная масса (кг/моль)
- $N$  – число ступеней в мембранном каскаде
- $n$  – фактор для масштабирования компрессоров
- $p$  – давление в газовой фазе (Па)
- $p_0$  – стандартное атмосферное давление, (101325 Па)
- $p_f$  – давление исходной смеси (Па)
- $p_p$  – давление пермеата (Па)
- $p_r$  – давление ретентата (Па)
- $p_{sat}^{cap}$  – давление насыщенных паров в капилляре (Па)
- $p_{sat}$  – давление насыщенных паров в стандартных условиях (Па)
- $P$  – коэффициент проницаемости (моль·м/м<sup>2</sup>·с·Па)
- $\dot{P}$  – поток пермеата (моль/с)
- $\dot{P}_j$  – поток компонента  $j$  в пермеате (моль/с)
- $Q_{ads}$  – теплота адсорбции
- $Q_1, Q_2$  – мощности оборудования 1 и 2
- $Q_{el}$  – теплота, отводимая при охлаждении газа (кВт)
- $q$  – концентрация газа в цеолите (моль/кг)
- $q_{sat}$  – адсорбционная емкость цеолита (моль/кг)

- $r$  – радиус дефектов (м)  
 $R$  – универсальная газовая постоянная (Дж/моль·К)  
 $\dot{R}$  – поток ретентата (моль/с)  
 $\dot{R}_j$  – поток компонента  $j$  в ретентате (моль/с)  
 $Rec$  – степень извлечения (%)  
 $\Delta S$  – энтропия адсорбции (Дж/моль·К)  
 $T$  – температура (К)  
 $t_{op}$  – время работы (ч)  
 $u$  – скорость молекул в поре (м/с)  
 $u_j, u_k$  – скорость компонентов  $j$  и  $k$  в поре (м/с)  
 $V_L$  – объем жидкости (м<sup>3</sup>)  
 $W_{el}$  – работа сжатия (кВт)  
 $x$  – мольная фракция (моль/моль)  
 $x_j$  – мольная фракция в ретентате (моль/моль)  
 $y_j$  – мольная фракция в пермеате (моль/моль)  
 $x_f$  – мольная фракция в исходной смеси (моль/моль)  
 $Z$  – координационное число (-)

#### Греческие символы

- $\alpha$  – идеальная селективность (-)  
 $\alpha_{j/k}^{Kn}$  – селективность Кнудсена (-)  
 $\alpha_T$  – коэффициент термического расширения (-)  
 $\Gamma$  – термодинамический фактор для бинарной смеси (-)  
 $\gamma$  – коэффициент активности (-)  
 $\delta$  – толщина цеолита (м)  
 $\varepsilon$  – пористость цеолита (-)  
 $\mu_L$  – вязкость жидкости (Па·с)  
 $\eta_{cp}$  – КПД компрессора (-)  
 $\theta$  – фракционная занятость поверхности (-)  
 $\lambda$  – расстояние между соседними центрами адсорбции (м)  
 $\mu$  – молярный химический потенциал (Дж/моль)

$\nu$  – коэффициент деления потока (-)

$\nu_e$  – частота вибрации в кристаллической решетке твердого тела (1/с)

$\xi$  – внешнее число симметрии (-)

$P_j$  – проницаемость компонента  $j$  (моль/м<sup>2</sup>·с·Па)

$\rho$  – плотность цеолита (кг/м<sup>3</sup>)

$\rho_L$  – плотность жидкости (кг/м<sup>3</sup>)

$\sigma_m$  – константа Леннарда – Джонса для молекул (-)

$\tau$  – извилистость пор цеолита

$\varphi$  – угол контакта (°)

$\varphi_p$  – объем дренажного канала в мембранном модуле (м<sup>3</sup>)

$\varphi_r$  – объем напорного канала в мембранном модуле (м<sup>3</sup>)

$\omega_{jk}$  – фактор разделения (-)



## 8 Приложение

### 8.1 Проницаемость водорода в палладиевых мембранах

Поток водорода через палладиевые мембраны выражается следующим образом (из [46]):

$$J_{H_2} = \frac{P_{H_2}(p_{H_2,r}^n - p_{H_2,p}^n)}{\delta} \quad (8.1)$$

При низком давлении 8.1 преобразуется:

$$J_{H_2,Sievert} = \frac{D_{H_2} \cdot K_S (p_{H_2,r}^{0.5} - p_{H_2,p}^{0.5})}{\delta} \quad (8.2)$$

где  $K_S$  – константа Сиверта:

$$C_{H_2} = K_S \cdot p_{H_2}^{0.5} \quad (8.3)$$

Очевидно, что проницаемость водорода в палладиевых мембранах является произведением коэффициента диффузии и константы Сиверта:

$$P_{H_2} = D_{H_2} \cdot K_S \quad (8.4)$$

### 8.2 Ввод установки в эксплуатацию

Перед началом экспериментальной работы был осуществлен ввод установки в эксплуатацию с проверкой надежности и безопасности ее работы. Он состоит из следующих процедур:

- Проверка герметичности
- Калибровка сенсоров давления
- Тест герметичности мембраны внутри модуля
- Кондиционирование мембраны

### *Проверка герметичности.*

Проверка герметичности проводится с целью установить целостность системы. Течи в системе могут фальсифицировать экспериментальные результаты и приводить к образованию взрывоопасных смесей водорода с воздухом. Тесты были выполнены с использованием течеискателя фирмы Pfeiffer-Vacuum, состоящего из масс-спектрометра и вакуумной системы. Установку подключают к течеискателю и вакуумируют, после чего в каждое соединение впрыскивают гелий. В случае течи гелий поступает в систему и регистрируется в виде пика на мониторе прибора. В установке ZIMT общая скорость утечки составляла  $10^{-5}$  МПа·л/с, что является удовлетворительным для проведения эксперимента.

### *Калибровка сенсоров давления*

Калибровка сенсоров давления состоит из двух стадий: калибровка на 0 и на атмосферное давление. Сначала производится вакуумирование установки, и сенсоры устанавливаются на 0 при помощи специального регулятора. Затем установка соединяется с атмосферой для настройки атмосферного давления.

### *Тест герметичности мембраны в модуле*

Проверка герметичности мембраны в модуле производится измерением проницаемости газа при различных  $\Delta p$ . При отсутствии течей проницаемость не зависит от трансмембранного давления (Рис. 8.1).

### *Кондиционирование мембраны*

Поскольку цеолиты являются хорошими адсорбентами, мембрана может содержать воды или другие вещества, адсорбированные при хранении на воздухе или во время эксперимента. Это может привести к уменьшению проницаемости мембраны и к фальсификации температурной зависимости проницаемости. Поэтому важно проводить нагревание мембраны до  $400^{\circ}\text{C}$  в вакууме в течение 6 часов перед началом любых экспериментов.

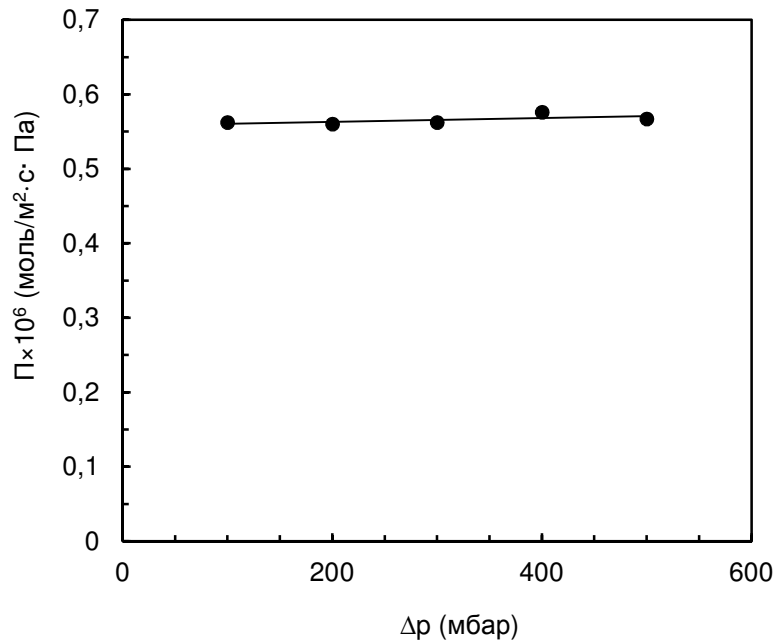


Рис. 8.1. Проверка герметичности мембраны в модуле

### 8.3 Расчет погрешностей эксперимента

Экспериментальные погрешности измеренных величин были рассчитаны по общей формуле:

$$\Delta f = \sqrt{\left| \frac{\partial f}{\partial a} \right|^2 \Delta a^2 + \left| \frac{\partial f}{\partial b} \right|^2 \Delta b^2 + \dots + \left| \frac{\partial f}{\partial z} \right|^2 \Delta z^2} \quad (8.5)$$

где  $f$  – функция переменных  $a, b, \dots, z$  и  $\Delta a$  погрешность величины  $a$ .

Эта формула также применима к погрешностям, рассчитанным с учетом спецификации оборудования (точность измерения или разрешения и др.). Однако, как например в случае проницаемости, где поток пермеата и трансмембранное давление связаны между собой, высший предел может быть получен как:

$$\Delta f = \left| \frac{\partial f}{\partial a} \right| \Delta a + \left| \frac{\partial f}{\partial b} \right| \Delta b + \dots + \left| \frac{\partial f}{\partial z} \right| \Delta z \quad (8.6)$$

### 8.3.1 Погрешность эксперимента при прямом измерении

В эксперименте измеренными значениями являются давления и потоки в исходной смеси, ретентате и пермеате. Кроме того, электрический сигнал, относящийся к газам в пермеате и в ретентате был получен в программе QUADERA, обслуживающей масс-спектрометр. Температура мембранного модуля также относится к измеренным величинам.

Погрешности регуляторов потоков, относящиеся как к их измерительной, так и регулирующей функции, рассчитаны с использованием различных источников погрешности из спецификации приборов: точность (0.5% от измеряемой величины + 0.2% от шкалы), воспроизводимость (0.20% от шкалы) и разрешение (0.1% от шкалы). Для измерения давления точностью считается 1% от измеряемой величины.

Определение концентрации  $H_2$  в пермеате и ретентате было произведено при измерении электрических сигналов масс-спектрометра до достижения стационарного состояния. В этом состоянии производился расчет среднего значения последних измеренных значений.

Погрешности, связанный с измерением сигналов масс-спектрометра были рассчитаны с помощью стандартного среднего отклонения: в сете из  $x_1, \dots, x_N$   $N$  измерений, лучшее значение  $x$  дано средним для  $x$ , погрешность которого дана соотношением  $\delta_x/\sqrt{N}$ , где  $\delta_x$  стандартное отклонение.

### 8.3.2 Погрешность эксперимента при косвенном измерении

Значения проницаемости или селективности рассчитываются из измеренных величин по следующим формулам:

Поток исходной смеси  $\dot{F}$ :

$$\Delta\dot{F} = \sqrt{\Delta\dot{F}_j^2 + \Delta\dot{F}_k^2 + \dots} \quad (8.7)$$

где  $\dot{F}_j$ - поток компонента  $j$  в исходной смеси

- Проницаемость компонента  $j$  в эксперименте с чистыми газами  $P_j$ :

$$\frac{\Delta P_j}{P_j} = \frac{\Delta\dot{F}}{\dot{F}} + \frac{\Delta(\Delta p)}{\Delta p} \quad (8.8)$$

- Идеальная селективность  $\alpha_{j/k}$

$$\frac{\Delta\alpha_{j,k}}{\alpha_{j,k}} = \sqrt{\frac{\Delta\Pi_j^2}{\Pi_j^2} + \frac{\Delta\Pi_k^2}{\Pi_k^2}} \quad (8.9)$$

- Концентрация  $x_j$  компонента  $j$  в исходной смеси:

$$\frac{\Delta x_j}{x_j} = \sqrt{\frac{\Delta\dot{F}_j^2}{\dot{F}_j^2} + \frac{\Delta\dot{F}^2}{\dot{F}^2}} \quad (8.10)$$

- Концентрация  $y_j$  компонента  $j$  в пермеате:

Если  $z_{jk} = ay_j + b$  уравнение калибровки масс-спектрометра, где  $z_{jk}$  соотношение сигналов компонентов  $j$  и  $k$ , и  $a$  и  $b$  имеют собственные погрешности, то:

$$\Delta y_j = \sqrt{-\left|\frac{z_{j,k} - b}{a^2}\right|^2 \Delta a^2 + \left|-\frac{1}{a^2}\right|^2 \Delta b^2 + \left|\frac{1}{a^2}\right|^2 \Delta z_{j,k}} \quad (8.11)$$

- Фактор разделения  $\omega_{j/k}$ :

$$\frac{\Delta\omega_{j/k}}{\omega_{j/k}} = \sqrt{\frac{\Delta x_j^2}{x_j^2} + \frac{\Delta x_k^2}{x_k^2} + \frac{\Delta y_j^2}{y_j^2} + \frac{\Delta y_k^2}{y_k^2}} \quad (8.12)$$

#### 8.4 Расчет концентрационной поляризации в тестах с бинарной смесью H<sub>2</sub>/He в трубчатой мембране MFI

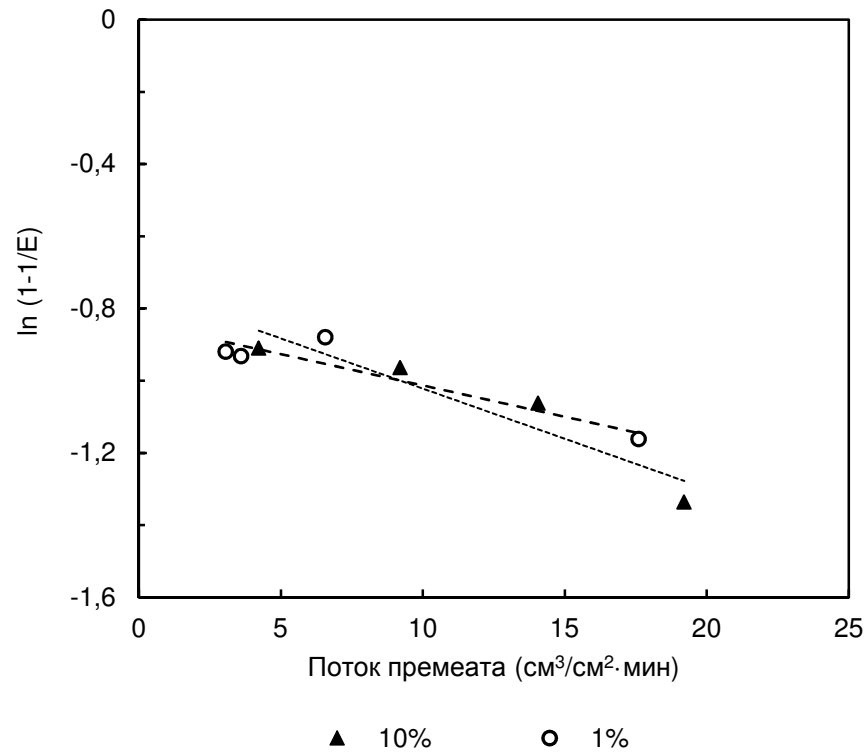


Рис. 8.2. Зависимость степени обогащения  $\ln\left(1 - \frac{1}{E_j}\right)$  от потока пермеата

Таблица 8.1. Модуль концентрационной поляризации в тестах с трубчатой мембраной MFI при разделении смеси H<sub>2</sub>/He

H <sub>2</sub> концентрация % об.	$\ln\left(1 - \frac{1}{E_0}\right)$	$E_0$	$E_j$	$\frac{E_j}{E_0}$
1	0.4	1.8	1.6	0.9
10	0.5	1.9	1.5	0.8

### 8.5 Свойства полуволоконной мембраны MFI для разделения тройной смеси $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2/\text{He}$

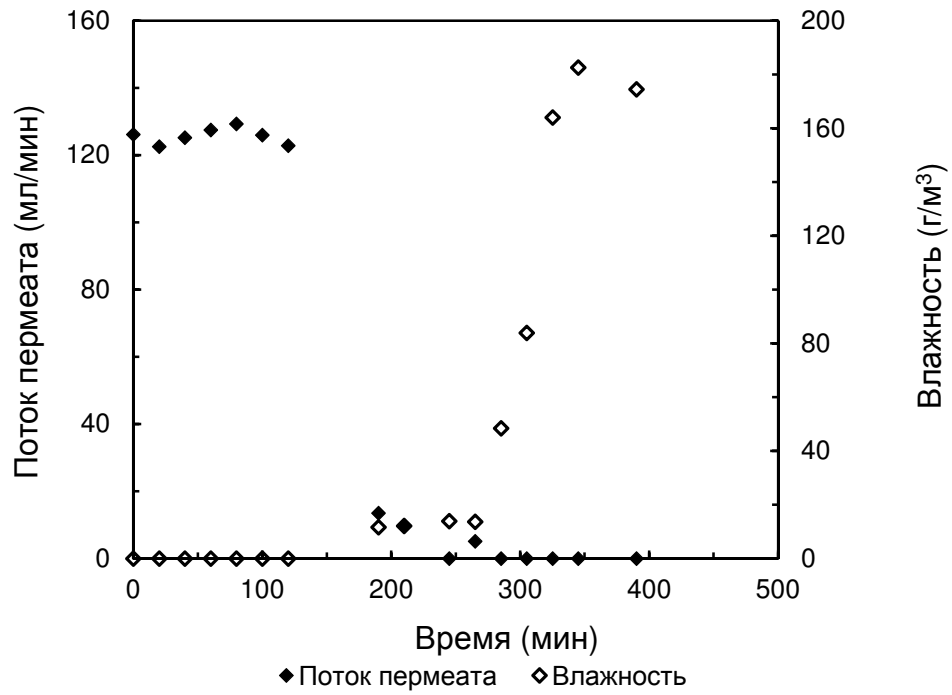


Рис. 8.3. Поток гелия и влажность в пермеате в зависимости от времени эксперимента с полуволоконной MFI мембраной при 28°C.

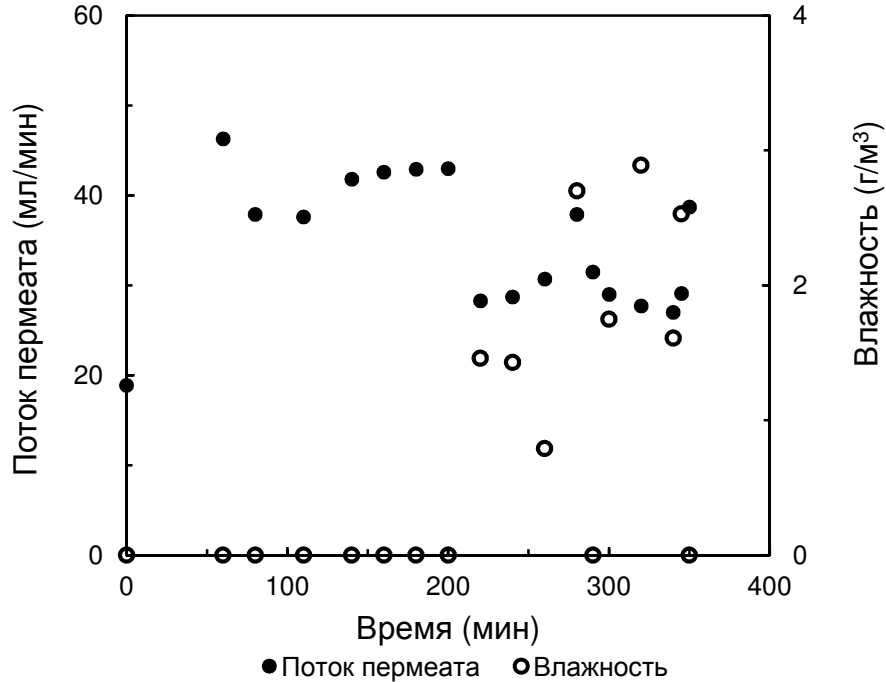


Рис. 8.4. Поток гелия и влажность в пермеате в зависимости от времени эксперимента с полуволоконной MFI мембраной при 28°C.

### 8.6 Степень извлечения $H_2O$ различными цеолитными мембранами

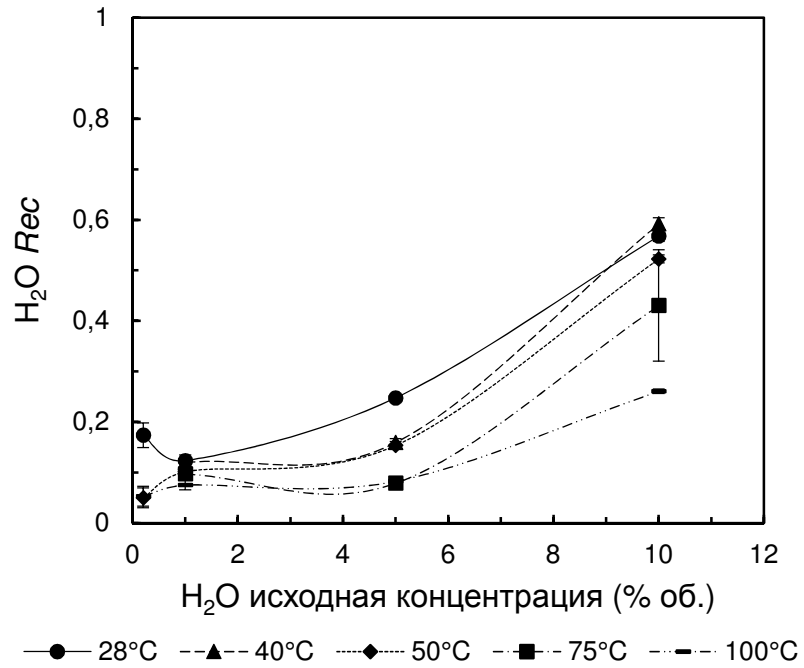


Рис. 8.5. Степень извлечения  $H_2O$  мембраной MFI- $Al_2O_3$  в зависимости от состава смеси

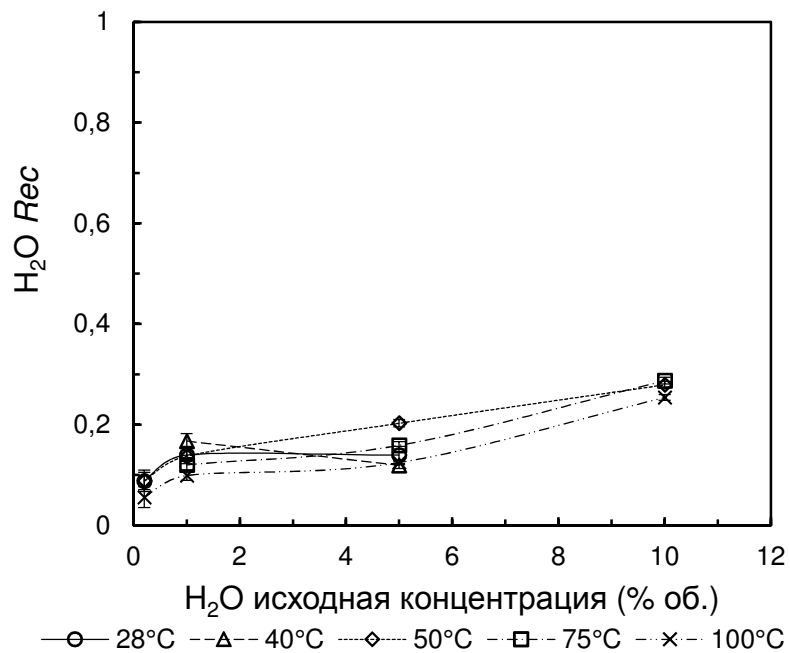


Рис. 8.6. Степень извлечения  $H_2O$  мембраной MFI- $TiO_2$  в зависимости от состава смеси



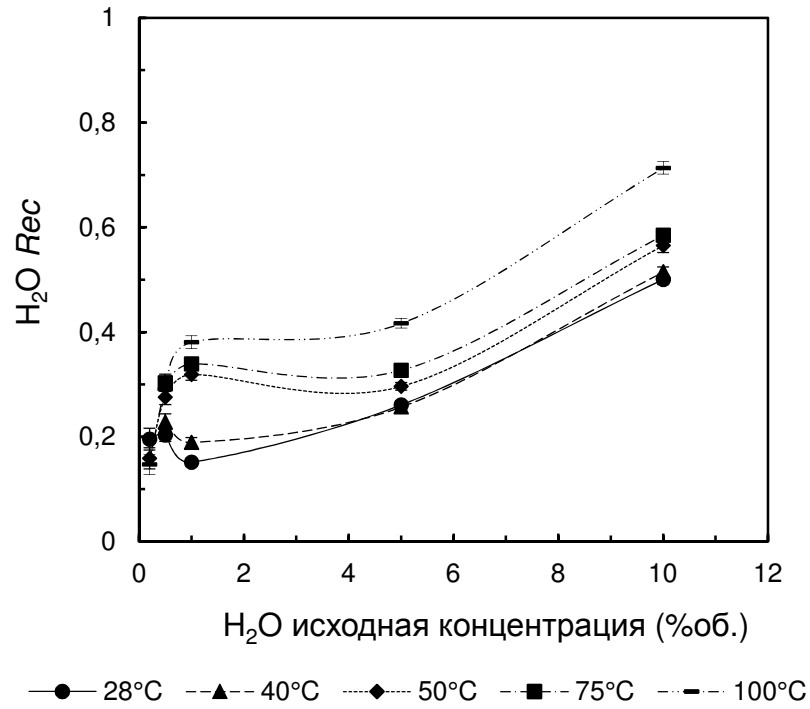


Рис. 8.7. Степень извлечения H<sub>2</sub>O мембраной NaA в зависимости от состава смеси

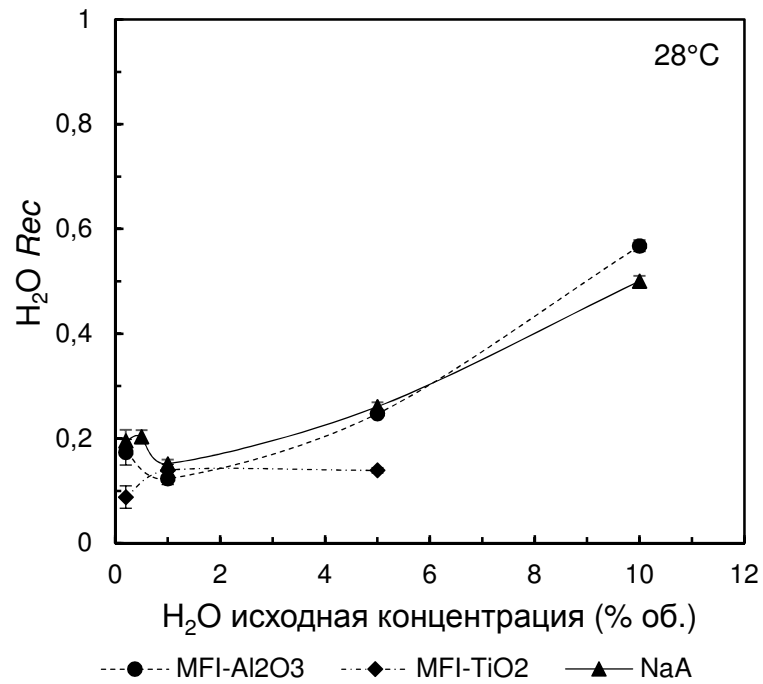


Рис. 8.8. Сравнение извлечения H<sub>2</sub>O различными цеолитными мембранами в зависимости от состава смеси при 28°C.

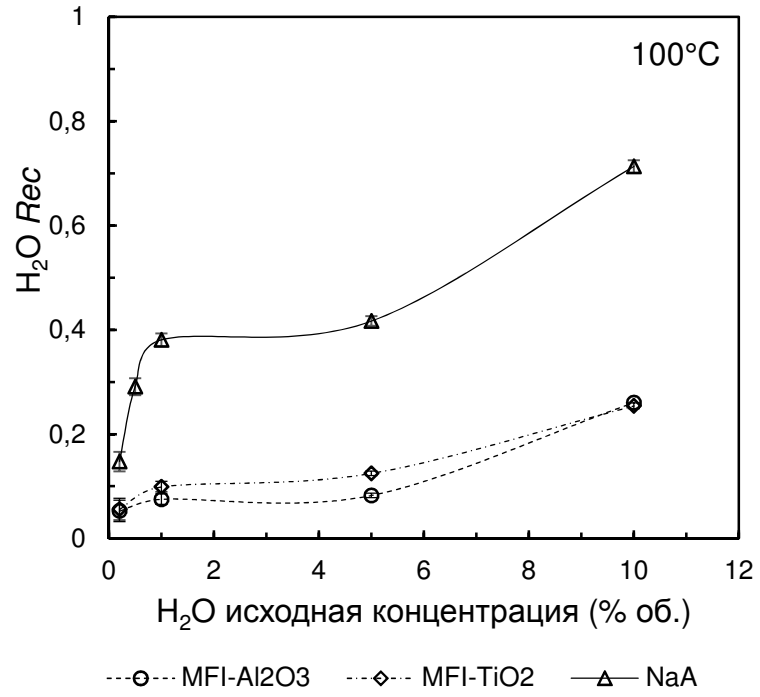


Рис. 8.9. Сравнение извлечения  $H_2O$  различными цеолитными мембранами в зависимости от состава смеси при  $100^\circ C$ .

### 8.7 Степень обогащения $H_2O$ в различных цеолитных мембранах

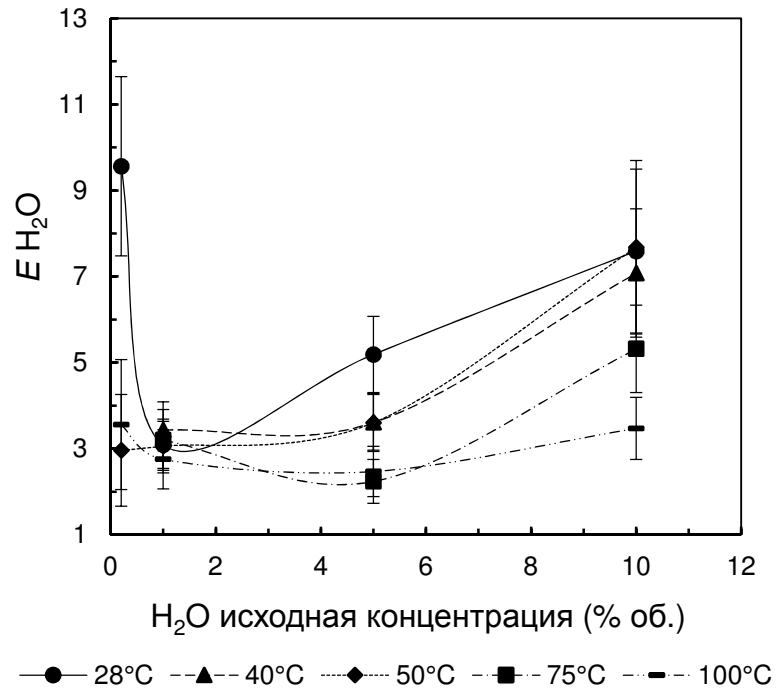


Рис. 8.10. Степень извлечения  $H_2O$  в мембране MFI- $Al_2O_3$  в зависимости от состава смеси

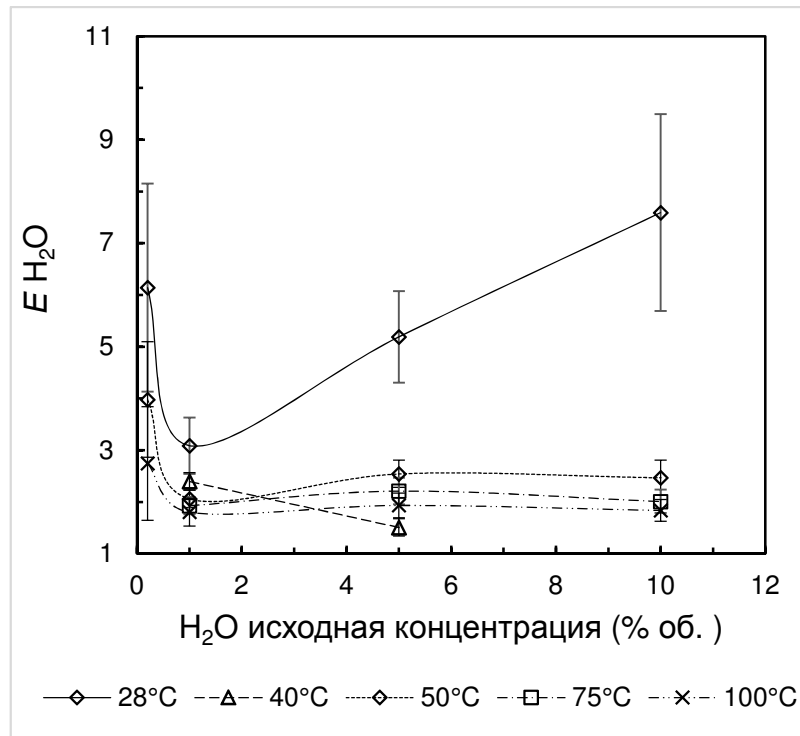


Рис. 8.11. Степень обогащения  $H_2O$  в мембране MFI- $TiO_2$  в зависимости от состава смеси

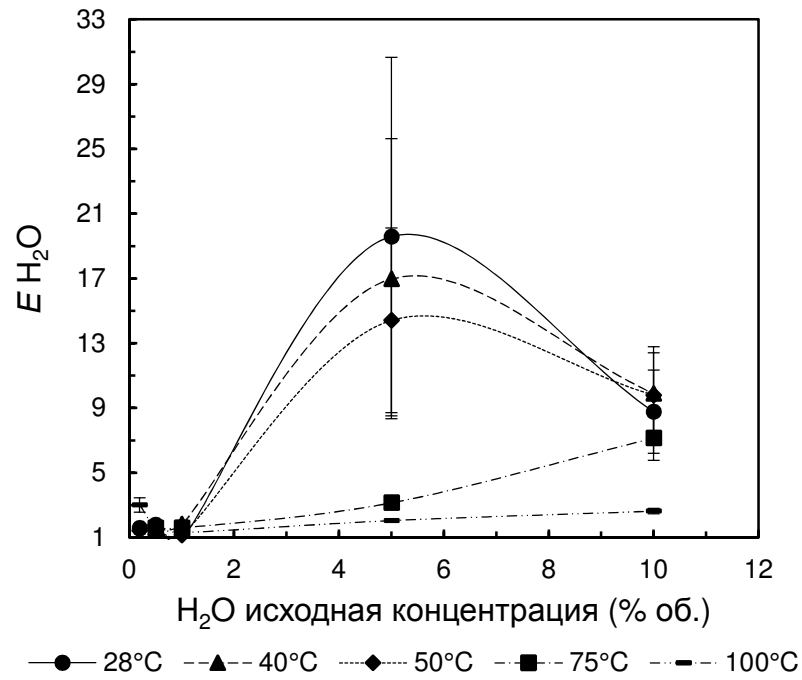


Рис. 8.12. Степень обогащения H<sub>2</sub>O в мембране NaA в зависимости от состава смеси

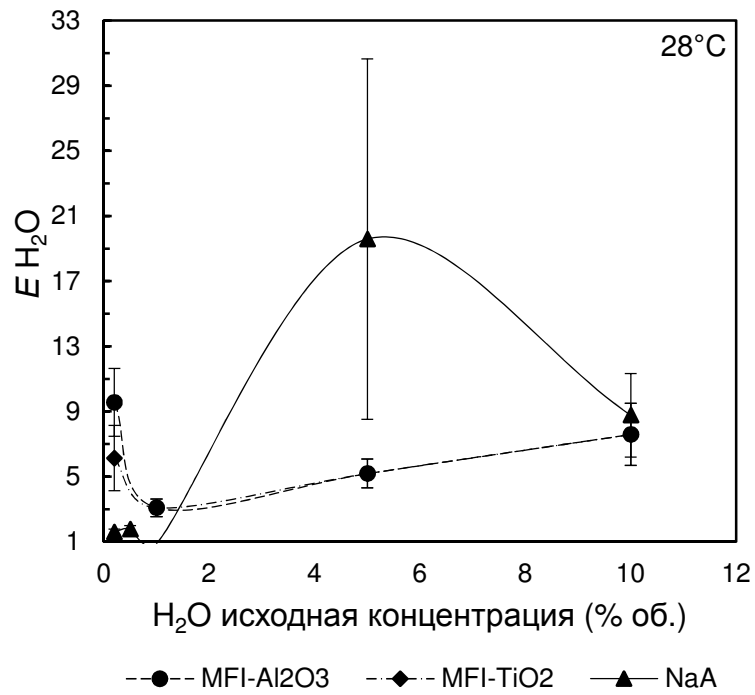


Рис. 8.13. Сравнение степени обогащения H<sub>2</sub>O в различных цеолитных мембранах в зависимости от состава смеси при 28°C.

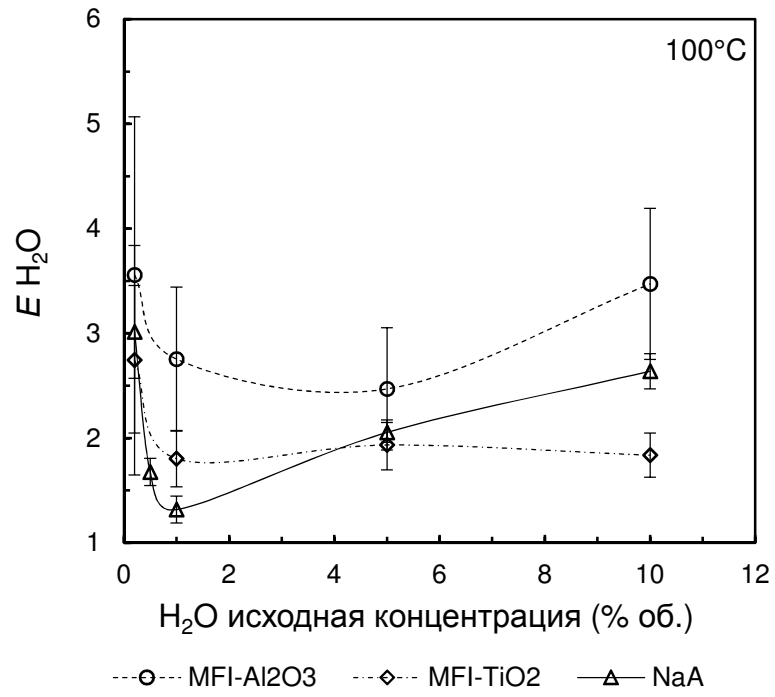


Рис. 8.14. Сравнение степени обогащения H<sub>2</sub>O в различных цеолитных мембранах в зависимости от состава смеси при 100°C.