

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования  
«Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева»

На правах рукописи

**Иванова Наталия Анатольевна**

**Низкотемпературный каталитический конвертор водорода на основе  
гидрофобных катализаторов**

05.17.01 – Технология неорганических веществ

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Научный руководитель:  
кандидат технических наук, доцент  
Пак Юрий Самдорович

Москва – 2020

## Содержание

|                                                                                                                                                |     |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Введение .....                                                                                                                                 | 4   |
| Глава 1. Литературный обзор.....                                                                                                               | 11  |
| 1.1. Водородная проблематика при эксплуатации атомных объектов .....                                                                           | 11  |
| 1.2. Современные методы обеспечения тритиевой безопасности.....                                                                                | 15  |
| 1.3. Окисление водорода. Каталитическое окисление водорода .....                                                                               | 20  |
| 1.4. Установки каталитического окисления водорода. Особенности конструкции и область применения .....                                          | 39  |
| 1.5. Выводы из литературного обзора.....                                                                                                       | 55  |
| Глава 2. Методическая часть.....                                                                                                               | 57  |
| 2.1. Используемые материалы.....                                                                                                               | 57  |
| 2.2. Определение структурных характеристик каталитических материалов..                                                                         | 59  |
| 2.3. Получение платиновых катализаторов и определение их каталитических характеристик .....                                                    | 64  |
| 2.4. Исследования низкотемпературного окисления водорода в каталитическом конверторе на основе гидрофобных катализаторов .....                 | 68  |
| 2.5. Лабораторный пуск установки химического изотопного обмена (ХИО) в системе «вода-водород». .....                                           | 75  |
| 2.6. Окисление микроконцентраций водорода в потоках кислорода и воздуха в конверторе водорода .....                                            | 85  |
| Глава 3. Исследование процесса низкотемпературного окисления водорода в конверторе на основе гидрофобного Pt-катализатора марки РХТУ-3СМ. .... | 87  |
| 3.1. Предварительные испытания .....                                                                                                           | 87  |
| 3.2. Распределение тепловой нагрузки на катализатор по высоте каталитического конвертора.....                                                  | 91  |
| 3.3. Влияние тепловой нагрузки на стабильность основных свойств катализатора                                                                   | 97  |
| 3.4. Изучение процесса каталитического окисления примесей водорода в конверторе .....                                                          | 101 |

|                                                                                                                                                                          |     |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Глава 4. Результаты и их обсуждение. Разработка термостойкого гидрофобного катализатора на основе неорганического носителя .....                                         | 105 |
| 4.1. Подбор и исследование свойств исходных неорганических носителей                                                                                                     | 105 |
| 4.2 . Подбор и исследование модификаторов поверхности неорганических материалов .....                                                                                    | 107 |
| 4.3. Разработка методик модификации поверхности носителей с целью придания ей гидрофобных свойств.....                                                                   | 109 |
| 4.4. Исследование образцов модифицированных носителей .....                                                                                                              | 114 |
| 4.5. Синтез платиновых катализаторов на основе полученных образцов носителей                                                                                             | 120 |
| 4.6. Влияние состава модификатора и типа модификации на свойства синтезированных катализаторов.....                                                                      | 120 |
| Глава 5. Результаты и их обсуждение. Исследование нового гидрофобного катализатора в процессе низкотемпературного окисления водорода .....                               | 126 |
| 5.1. Испытание катализаторов в низкотемпературном конверторе окисления водорода .....                                                                                    | 126 |
| 6.2 Верхний узел обращения потоков (ВУОП) на основе каталитического конвертора водорода в составе установки химического изотопного обмена в системе «вода-водород» ..... | 142 |
| 6.3 Исследование процесса окисления микроконцентраций водорода в каталитическом конверторе на основе синтезированного гидрофобного катализатора WPC-PAL-5-TL .....       | 145 |
| Заключение.....                                                                                                                                                          | 150 |
| Выводы .....                                                                                                                                                             | 151 |
| Список использованной литературы.....                                                                                                                                    | 152 |

## ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы. Рост мирового энергопотребления является направляющей тенденцией развития современного общества, характеризующей как промышленность, так и бытовой сектор стран [1-4]. В настоящее время подавляющая доля энергии производится в результате переработки углеводородных топлива [5], однако современные тенденции сокращения выбросов парниковых газов и снижения загрязнения окружающей среды [6] подчеркивают явное преимущество атомных энергетических станций при поиске оптимального решения для производства энергии с высокой степенью экологичности. Ядерная энергетика является стабильным источником энергии и неотъемлемой частью современного энергетического рынка.

Важнейшей характеристикой любого атомного объекта является его безопасность. Обеспечение безопасности атомного объекта состоит из многобарьерной защиты, целью которой является обеспечение нормальной эксплуатации объекта, пожаро-, взрывобезопасность реактора, а также радиационная безопасность и защита работников, населения и окружающей среды. Пристальное внимание данной проблеме уделяется и в России.

В процессе своей эксплуатации любой атомный объект является источником радиационного загрязнения, в том числе из-за процессов образования и накопления в радиолитическом водороде [8-10], используемой воде, а также ее парах, радиоактивного изотопа водорода – трития. Существует множество работ, посвященных изучению влияния трития на организм человека и ограничению его выбросов в процессе эксплуатации атомных установок [9-18]. Хотя многочисленные исследования не подтверждают прямого негативного влияния трития на организм человека и биосферу, во многих развитых странах введены предельные нормы содержания трития в питьевой воде и атмосфере [16, 17].

Решение задачи детритизации отвалных потоков при эксплуатации АЭС, а также выделения и концентрирования радиоактивных отходов, представлено множеством технологических установок концентрирования, среди которых выделяются процессы на основе изотопного обмена водорода в различных системах, подробно изложенные в [19]. В мировой практике нашли широкое применение процессы ректификации

воды (WD – процесс), химический изотопный обмен (ХИО) водорода в системе «вода-водород», комбинированный с электролизером в качестве нижнего узла обращения потоков (НУОП) (СЕСЕ – процесс), двухтемпературный изотопный обмен в системе «вода-сероводород» (GS – процесс), а также для очистки водяных паров применяют фазовый изотопный обмен (ФИО) с воздухом в качестве газа носителя. Все представленные процессы нашли свое применение в зависимости от решаемых задач детритизации. Однако подавляющее большинство установок детритизации легкой и тяжелой воды основаны на химическом изотопном обмене водорода в системе «вода-водорода», различные схемы которых представлены в отечественных [19] и зарубежных [20] работах, благодаря высоким значениям коэффициента разделения и относительно небольшим рабочим потокам.

СЕСЕ-процесс (Combined Electrolysis and Catalytic Exchange) – ХИО между водой и молекулярным водородом применяется для глубокой очистки тритийсодержащих жидких радиоактивных отходов (ЖРО). Благодаря высоким значениям коэффициента разделения в данном процессе при относительно небольших рабочих потоках жидкости и газа достигается высокая степень концентрирования радиоактивного изотопа. Это значительно сокращает объем аппаратуры и капитальные затраты по сравнению с другими технологическими процессами. В различных технологических схемах СЕСЕ-процесса в качестве НУОП используется электролизер, а в качестве ВУОП в зависимости от поставленной задачи применяется дополнительная колонна LPCE (Liquid Phase Catalytic Exchange), пламенная горелка или каталитический конвертор водорода. К основным недостаткам представленных установок можно отнести отсутствие оптимального решения для верхнего узла обращения потоков, который позволит обеспечить полный перевод потока водорода в поток жидкой воды, что приводит к необходимости применения исчерпывающих колонн и других дополнительных элементов.

Эффективным решением указанных проблем является высокоэффективное и надежное каталитическое окисление водорода. В работе [20] показано, что вышеуказанные проблемы нашли решение за рубежом благодаря разработанным катализаторам окисления и изотопного обмена водорода, обладающим выраженными

гидрофобными свойствами. Применение гидрофобных катализаторов в процессе сжигания водорода позволило в значительной степени снизить рабочую температуру установки окисления за счет эффективного отвода тепла от зерен катализатора при непосредственном контакте с жидкой водой (хладагентом) [21-22]. Такой процесс окисления водорода можно считать низкотемпературным (рабочая температура установки не должна превышать 353К), что делает его применение более привлекательным и безопасным. Однако зарубежные разработки остаются либо дорогостоящими, либо недоступными.

Отсутствие отечественного гидрофобного термостойкого катализатора окисления водорода во многом тормозит внедрение передовых технологий в области разделения изотопов водорода.

Из всего вышеперечисленного следует, что создание надежного и высокоэффективного реактора окисления водорода на основе отечественного гидрофобного катализатора позволит в значительной степени усовершенствовать и упростить верхний узел обращения потоков для установок детритизации сбросных потоков при эксплуатации атомных объектов. А совершенствование систем безопасности и установок детритизации, в свою очередь, позволит повысить конкурентоспособность отечественных атомных установок на мировом рынке энергоресурсов.

Целью настоящей работы является разработка отечественного гидрофобного термостойкого катализатора окисления водорода в стехиометрической (сверхстехиометрической) смеси с кислородом для низкотемпературного каталитического конвертора, являющегося центральным элементом верхнего узла обращения потоков установок химического изотопного обмена водорода в системе «вода-водород».

Для успешного достижения цели были поставлены следующие задачи:

1. Определение основных закономерностей, эксплуатационных характеристик и рабочих параметров низкотемпературного каталитического конвертора на примере отечественного полимерного катализатора марки РХТУ-3СМ.

2. Выявление требований к основным свойствам применяемого в низкотемпературном конверторе катализатора окисления водорода исходя из условий его эксплуатации.

3. Разработка оригинальной методики приготовления гидрофобного термостойкого платинового катализатора окисления водорода на основе  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , модифицированного с целью придания его поверхности гидрофобных свойств.

4. Установление взаимосвязи между условиями синтеза, включая способ модификации и тип модификатора, и параметрами получаемых образцов катализаторов.

5. Испытания приготовленного катализатора в процессе низкотемпературного окисления водорода в конверторе для определения корреляций между свойствами катализатора и эффективностью процесса окисления.

6. Разработка технологической схемы, монтаж, и запуск низкотемпературного конвертора сжигания водорода в стехиометрической смеси с кислородом на основе гидрофобного катализатора в составе верхнего узла обращения потоков для установок разделения изотопов водорода в системе «вода-водород».

Научная новизна проведенного исследования заключается в:

1. Разработана оригинальная методика модификации неорганического носителя катализатора окисления водорода с целью придания его поверхности гидрофобных свойств, характеризующихся углом смачивания поверхности 110-150°.

2. Уточнены условия проведения процесса синтеза гидрофобного платинового катализатора окисления водорода с концентрацией активного металла 0,2-0,5 масс. % на основе неорганического носителя  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  с повышенной термостойкостью не менее 623К.

3. Установлены корреляции между условиями синтеза, типом и концентрацией модификатора, и основными физико-химическими и каталитическими свойствами синтезированного катализатора окисления водорода на неорганической основе, включая определение оптимальных параметров синтеза.

4. Разработана оригинальная методика проведения ускоренного «старт-стоп» стресс-тестирования катализатора окисления водорода в стехиометрической смеси с кислородом для определения стабильности его характеристик в процессе эксплуатации в лабораторных условиях и относительно небольших временах.

#### Практическая значимость работы:

1. Разработан гидрофобный катализатор на неорганической основе типа Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(модифицированный) с повышенной термостойкостью не менее 623 К для процесса низкотемпературного окисления водорода в конверторе (рабочая температура процесса окисления не более 353 К) с прямым контактом теплоносителя и зерен катализатора.

2. Определены основные рабочие параметры работы низкотемпературного каталитического конвертора на основе гидрофобных катализаторов окисления водорода (полимерного катализатора марки РХТУ-3СМ и разрабатываемого катализатора на неорганической основе типа Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(модифицированный)) в широком диапазоне концентрации водорода в потоке кислорода (воздуха), которые в дальнейшем могут использоваться для расчета и проектирования конверторов окисления водорода.

3. Предложен способ ускоренного «старт-стоп» стресс-тестирования катализатора окисления водорода в стехиометрической смеси с кислородом для определения стабильности его характеристик в процессе эксплуатации в лабораторных условиях и относительно небольших временах.

4. Проведены монтаж установки и испытание верхнего узла обращения потоков (блока сжигания водорода в стехиометрической смеси с кислородом на основе гидрофобного катализатора) для установок разделения изотопов водорода в системе «вода-водород».

#### Положения, выносимые на защиту

1. Методика модификации неорганического носителя катализатора окисления водорода с целью придания его поверхности гидрофобных свойств, характеризующихся углом смачивания поверхности 110-150°.

2. Результаты физико-химических исследований образцов гидрофобного катализатора окисления водорода на неорганической основе с повышенной термостойкостью, включая основные корреляции между составом образцов и их свойствами.

3. Результаты кинетического эксперимента и расчета кинетических параметров реакции окисления низких концентраций водорода в потоке воздуха в температурном диапазоне 293-363 К, а также их зависимости от состава образцов разрабатываемого катализатора.

4. Результаты исследования процесса низкотемпературного каталитического окисления водорода в стехиометрической смеси с кислородом в конверторе на основе разрабатываемого катализатора, включая проведение ускоренного «старт-стоп» стресс-тестирования стабильности свойств катализатора и запуск верхнего узла обращения потоков в составе установки разделения изотопов водорода в системе «вода-водород».

Личный вклад автора: Автор непосредственно разрабатывал методику синтеза нового термостойкого катализатора окисления водорода, включая подбор носителя, типа и концентрации модификатора, разработку методики модификации и уточнение условий приготовления катализатора, а также предложил и обосновал метод ускоренного тестирования катализатора с целью определения стабильности его свойств. Результатом проведенного исследования стал запуск установки химического изотопного обмена водорода в системе «вода-водород» с верхним узлом обращения потоков на основе конвертора, заполненного новым гидрофобных катализатором окисления водорода с повышенной термостойкостью. Также автор подготовил публикации и представил подученные результаты на научных конференциях. Исследовательская работа проведена в течение обучения в очной аспирантуре в период 2013–2018 гг. в Российском химико-технологическом университете им. Д.И. Менделеева.

Апробация работы: На основе материалов диссертации были подготовлены доклады для следующих конференций: 9<sup>th</sup>, 10<sup>th</sup>, 11<sup>th</sup> International School for Young Scientists and Specialists «Interaction of hydrogen isotopes with constructional materials» (2014, Саров; 2015, Петрозаводск; 2016, Серпухов); X-XII United Congress of Chemical Technology of Youth (2014, 2015, 2016, Москва); XIII, XIV Курчатовская междисциплинарная молодежная научная школа (2015, 2016, Москва); International R&D School-Conference of Young Scientists and Students «Education and science for sustainable development» (2016, Москва); V International School-Conference of Chemical Technology (2016, Волгоград); III Российский конгресс по катализу, РОСКАТАЛИЗ (2017, Нижний Новгород).

Публикации: По материалам диссертационной работы опубликовано не менее 10 научных работ, в том числе 3 статьи в рецензируемых изданиях, 2 статьи, входящие в международные базы цитирования, получен 1 патент на изобретение.

Структура и объем работы: Диссертация состоит из введения, 5 глав, заключения, выводов и списка литературы. Работа изложена на 168 страницах машинописного текста, содержит 35 таблиц и 64 рисунка. Список литературы включает 171 наименование.

Автор выражает благодарность за проведенные исследования катализаторов ЦКП имени Д. И. Менделеева. Исследование выполнено при частичной финансовой поддержке Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере (договор код 0020605, конкурс УМНИК 15-12 в НИЦ «Курчатовский институт»), а также в рамках выполнения научно-исследовательских работ в НИЦ «Курчатовский институт» (приказ № 1808 от 14.08.2019 подтема 6).

## ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

### 1.1. ВОДОРОДНАЯ ПРОБЛЕМАТИКА ПРИ ЭКСПЛУАТАЦИИ АТОМНЫХ ОБЪЕКТОВ

Атомная энергетика составляет значительную часть современной технологии и экономики. АЭС относятся к особо опасным объектам, и обеспечивающие их безопасность технологии необходимо постоянно совершенствовать. Детальному рассмотрению подлежит технологическая задача обеспечения безопасности при появлении водородосодержащих смесей различного состава в процессе эксплуатации ядерного объекта, в том числе АЭС. В работе [23] уделяется особое внимание данному вопросу. Авторы отмечают не только постоянное присутствие водорода в технологических процессах, в работе некоторых узлов и агрегатов АЭС, но и выделяют причины его наработки при эксплуатации АЭС [24].

Образование в контуре смеси водорода и кислорода в стехиометрическом отношении (так называемой гремучей смеси) является важнейшей проблемой, связанной с радиационно-химическими процессами: радиолизом воды и водных растворов под действием ионизирующего излучения. Радиолиз воды – это сложный многостадийный процесс, состав и концентрации промежуточных и конечных продуктов которого зависит от множества параметров, включая среду раствора, тип ионизирующего излучения, его характеристики, температуру процесса, соотношения фаз. Характеристики процесса радиолиза воды подробно изложены автором в работе [25]. При радиолизе чистой воды и эффективном отводе продуктов реакции отношение стационарных концентраций водорода и кислорода является функцией исключительно температуры [26]. Эти данные необходимо учитывать при моделировании процессов удаления радиолитических газов из установок и систем.

Наибольшую опасность при эксплуатации ядерного объекта представляет неконтролируемое выделение и накопление радиолитических газов, что может привести к самопроизвольному возгоранию смеси, а затем, ее детонации. Значения концентрационных пределов воспламенения водородно-воздушных и водородно-кислородных смесей (таблица 1.1) широко известны и представлены во многих

источниках литературы, в частности в работах [27,28], однако они в большей степени определены на лабораторных установках в условиях близкого к атмосферному давления и относительно низкой температуры.

В свою очередь аварии, произошедшие в Чернобыле и на Three-Mail Island, продемонстрировали недостатки систем обеспечения безопасности и пробелы в изучении поведения водородосодержащих смесей в условиях повышенных давления и температуры. Анализ данных, полученных на крупномасштабных установках, привел к значительному расширению пределов воспламенения в сторону более низких концентраций водорода [29]. Тщательного анализа состояния мер безопасности требует также возможность образования водородосодержащих смесей с другими газами-окислителями, такими как кислород, хлор, окись азота, из-за высокой реакционной способности водорода, а также в смесях с инертными газами азотом и двуокисью углерода, как в процессе работы объекта, так и при аварийной ситуации [23]. В настоящее время эксплуатация любого атомного объекта основана на строгих правилах к герметичности и взрывобезопасности технологического оборудования.

Таблица 1.1.  
Концентрационные пределы воспламенения водорода.

| Смесь водорода | Предельное содержание водорода |         | Температура воспламенения, К | Максимальная скорость распространения пламени, см/с |
|----------------|--------------------------------|---------|------------------------------|-----------------------------------------------------|
|                | нижнее                         | верхнее |                              |                                                     |
| С кислородом   | 4,5                            | 95      | 723                          | 810                                                 |
| С воздухом     | 4,1                            | 74,2    | 783                          | 267                                                 |

На сегодняшний день при эксплуатации всех ядерных установок в России используется система газоочистки, которая позволяет проводить процессы осушки газов, удалять радионуклиды, и выводить из контура взрывоопасные газы и их смесей. В России в настоящее время в качестве энергетических установок используются два типа реакторов: водо-водяные энергетические реакторы ВВЭР и канальные реактора типа РБМК различной мощности. В реакторах ВВЭР и РБМК вода играет роль теплоносителя, а для реактора ВВЭР еще и замедлителя. Накопление

радиолитических газов в системах первого контура реакторов типа ВВЭР происходит в компенсаторах давления, коллекторах парогенератора, под крышкой реактора. Влияние данных процессов усугубляется при эксплуатации реактора в переходных, а именно, режимах расхолаживания, горячей и холодной остановки и разогрева. Также, коррозия металла является достаточно мощным источником водорода, часть которого диффундирует в воду первого контура или окружающую среду. В реакторах типа РБМК образование гремучей смеси происходит непосредственно в активной зоне.

Образование радиолитических газов происходит в бассейнах-хранилищах, залитых водой, где вода играет роли биологической и нейтронной защиты, а также хладагента. Для обеспечения безопасности залы бассейнов устроены таким образом, чтобы концентрация водорода в воздухе оставалась на уровне ниже концентрационного предела взрываемости водорода в смеси с воздухом с коэффициентом запаса 10 [26]. В настоящее время на территории нашей страны действуют требования МАГАТЭ по обеспечению безопасности перевозок радиоактивных материалов [30]. Правила требуют, чтобы в свободном объеме контейнеров в независимости от условий при перевозке обеспечивалась невозможность взрыва водорода, образующегося при радиолизе воды.

Решение проблемы, как образования, так и удаления взрывоопасной смеси представляет собой достаточно сложную техническую задачу, общую для всех объектов, где в поле ионизирующего излучения используются вода и водные растворы. Существуют различные химические методы подавления радиолиза воды за счет введения в ее состав различных добавок и поддержания их концентрации на необходимом уровне, что представлено в работах [9, 31-32]. Однако данные системы не позволяют полностью подавить радиолиз и выделение взрывоопасной смеси.

При эксплуатации АЭС наибольшую опасность представляет накопление водорода и кислорода (воздуха) в различных узлах ядерного энергоблока до концентрации, которая может привести к самовоспламенению смеси или ее детонации. Специально для подавления взрывных процессов широко используется метод разбавления водородосодержащих смесей двуокисью углерода, азотом или водяным паром. В таких случаях организуется принудительная вентиляция

свободного объема реакторной системы с целью отведения и разбавления потенциально опасной смеси газов. Различные системы разбавления газов присутствуют не только на отечественных, но и зарубежных атомных установках [33].

Удаление водорода или снижение его концентрации до безопасных значений проводится путем его беспламенного связывания на катализаторах окисления водорода. Для этой цели предусмотрен узел окисления горючей смеси (УСГС), обобщенная схема которого представлена на рисунке 1.1.

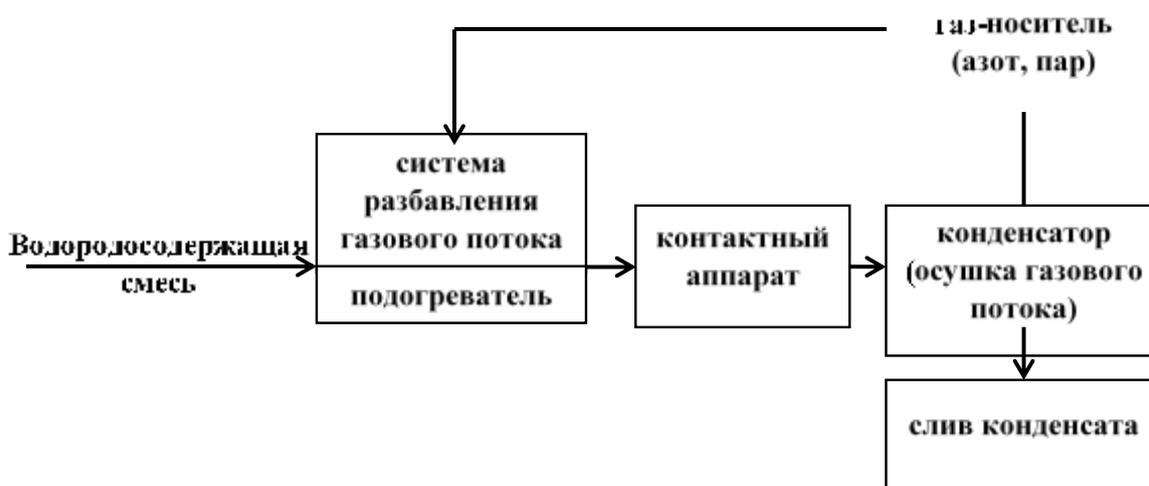


Рисунок 1.1. Обобщенная схема узла окисления водорода для атомных реакторов отечественных конструкций.

Процесс окисления проходит в объеме каталитических реакторов на платиновых катализаторах различных типов на неорганической основе в контактных аппаратах. Реактора такой конструкции относятся к активному типу конверторов окисления водорода. Наиболее сложной и трудоемкой технической задачей при создании конструкции контактного аппарата является поддержание диапазона рабочих температур в зоне реакции. Для удаления микроконцентраций водорода из рабочих и нерабочих помещений атомных объектов применяют конвертора пассивного типа. Существующие типы реакторов и используемые в них катализаторы будут представлены далее.

## 1.2. СОВРЕМЕННЫЕ МЕТОДЫ ОБЕСПЕЧЕНИЯ ТРИТИЕВОЙ БЕЗОПАСНОСТИ

Практически любой объект атомной промышленности является источником загрязнения окружающей среды радиоактивным изотопом водорода – тритием. При эксплуатации объекта атомной отрасли, несмотря на созданные ещё при строительстве барьеры водородной безопасности [7], нельзя полностью исключить поступление в атмосферу и в воздух производственных помещений трития. Безопасная эксплуатация атомного объекта требует соответствия концентрации любого радиоактивного изотопа в производственных и непроизводственных помещениях предприятия нормам радиационной безопасности [16].

Тритий (Т) – радиоактивный изотоп водорода, характеризующийся мягким  $\beta$ -излучением с энергией электронов 0-18,6 кэВ, периодом полураспада  $T_{1/2} = 12,3$  года и удельной активностью 356,3 ТБк/г. Свободный пробег испускаемых электронов составляет 4,6 – 5,8 мм в воздухе и 6 – 6,5 мкм в воде (биологической ткани). Так как в странах МАГАТЭ установлены допустимые пределы концентрации для всех радионуклидов в воздухе рабочих помещений атомных объектов – DAC (Derived Air Concentration) [35], то для трития в форме воды (НТО) 1 DAC равен 0,5 МБк/м<sup>3</sup>, для трития в форме газа (Т<sub>2</sub>) 1 DAC равен 5 ГБк/м<sup>3</sup> [36].

Таблица 1.2.  
Нормы содержания трития (в форме НТО) в питьевой воде.

| Страны                                             |     |        |        |           |           |           |
|----------------------------------------------------|-----|--------|--------|-----------|-----------|-----------|
| Евросоюз                                           | США | Канада | Россия | Швейцария | Финляндия | Австралия |
| Допустимое содержание трития в питьевой воде, Бк/л |     |        |        |           |           |           |
| 100                                                | 740 | 7000   | 7700   | 10000     | 30000     | 76103     |

Российские нормы радиационной безопасности НРБ-99/2009 [16] отличаются от зарубежных. Допустимая среднегодовая объемная активность для персонала (1 ДОАперс = 1 DAC) для НТО равна 0,44 МБк/м<sup>3</sup>, а для Т<sub>2</sub> составляет 4,4 ГБк/м<sup>3</sup> [37]. Таким образом тритий в форме воды считается в 10000 раз более радиотоксичным

для организма человека, чем газообразный тритий. Это связано с особенностями и временем выведения трития в различных формах из организма. Время выведения  $T_2$  составляет 3 минуты, для НТО эта величина увеличивается до 10 суток.

Существует множество работ, посвященных изучению влияния трития на организм человека и биосферу в целом [34, 38], и, хотя прямая опасность трития не установлена, возможность включения трития в цепи ДНК и РНК клеток, приводящая к мутации генов, заставляет ряд стран не только вводить строгие нормы содержания трития, но и постепенно ужесточать эти нормы. В таблице 1.2 представлены нормы содержания трития в питьевой воде (в форме НТО) для некоторых стран мира [39].

Таблица 1.3.

Объемная активность трития в воздухе рабочих помещений исследовательских реакторных установок, Бк/м<sup>3</sup>.

| Помещения                                                          | <sup>3</sup> H |
|--------------------------------------------------------------------|----------------|
| <u>Остановленный реактор при ППР</u>                               |                |
| РУ МИР                                                             |                |
| Центральный зал                                                    | 210            |
| Бассейн выдержки                                                   | 370            |
| Первый контур                                                      | 560            |
| Бак сбора ЖРО                                                      | 270            |
| РУ РБТ-10                                                          |                |
| Центральный зал                                                    | 260            |
| Первый контур                                                      | 370            |
| Щит дозконтроля                                                    | 230            |
| <u>Работающий реактор</u>                                          |                |
| РУ МИР (49МВт)                                                     |                |
| Центральный зал                                                    | 100            |
| Бассейн выдержки                                                   | 100            |
| Первый контур                                                      | 22000          |
| Бак сбора ЖРО                                                      | 200            |
| РУ РБТ-10 (7МВт)                                                   |                |
| Первый контур                                                      | 230            |
| Щит ДК                                                             | 190            |
| Пульт управления                                                   | 140            |
| Допустимая для рабочей зоны по НРБ-99/2009,<br>ДОО <sub>ПЕРС</sub> | 440000         |

Источник [40]

В работе [24] показано, что наибольшими выбросами трития характеризуются АЭС с тяжеловодными реакторами. Однако процесс эксплуатации АЭС, а также

работа различных исследовательских центров в России также сопровождается образованием различных тритированных отходов.

В таблице 1.3 и 1.4 показаны объемная активность трития в воздухе рабочих помещений в процессе эксплуатации исследовательских атомных установок и выбросы трития в открытую гидрографическую сеть соответственно [40]. В окружающей среде тритий, входящий в состав воды и газов способен беспрепятственно распространяться на большие расстояния, попадая в организм человека и животных. Следует отметить, что тритий не имеет тенденции к накоплению в конкретных органах и системах и распределяется равномерно.

Содержание трития в жидких сбросах намного превосходит по абсолютному значению содержание всех остальных нуклидов, а в газообразных выбросах уступает только количеству радиоактивных благородных газов, которые химически инертны [41].

Выбросы трития могут находиться в форме жидкой воды, а также в газообразной форме в виде паров воды, газообразного водорода или входить в состав легких углеводов. Окисление водорода и легких углеводов, как было указано ранее, проводится в УСГС. Основным продуктом данной реакции выступает водяной пар, который затем конденсируется до пленки жидкой воды. Остаточная концентрация водорода составляет не более 0,2 об.% [9]. Данный процесс позволяет обеспечить снижение концентрации водорода до безопасных значений, однако является источником тритированных пара и воды.

Дальнейшая очистка рабочих и нерабочих помещений проводится от образовавшихся паров воды, также содержащих тритий [40]. После узла УСГС оставшийся несконденсированный водяной пар направляется на очистку в переносные пароотборники, барботёры или универсальные адсорберы. Пароотборники вымораживают влагу на охлажденных до низких температур поверхностях из помещений реактора, сбора протечек, отбора проб, бассейнов перезагрузки и выдержки ОТВС, операторской, КИП, ДК и прочих. В барботёрах производится барботирование воздуха через дистиллированную воду на линии дозиметрического контроля, из коробов спецвентиляции рабочих и нерабочих

помещений. Универсальные адсорберы производят сорбцию влаги твердым пористым сорбентом – цеолитом, термовакуумную десорбцию и сбор воды в галерее высотной трубы и спецвентиляции. Упрощенная схема утилизации трития после УСГС представлена на рисунке 1.2. В схеме показано, что проводится очистка помещений только от водяного пара, содержащего радиоактивный изотоп.

Таблица 1.4.

Сбросы трития в открытую гидрографическую сеть.

| Наименование организации | Разрешенные сбросы | Фактические сбросы со сточными водами за год, ТБк |      |      |        |         |
|--------------------------|--------------------|---------------------------------------------------|------|------|--------|---------|
|                          |                    | 2004                                              | 2005 | 2006 | 2008   | 2009    |
| ЯЦ ВНИИТФ                | 0,44               | -                                                 | -    | -    | 0,0012 | 0,00037 |
| ЯЦ ВНИИЭФ                | 25                 | -                                                 | -    | -    | 0,067  | 0,0091  |
| ЯЦ НИТИ                  | 2,4                | 0,3                                               | 2,46 | 1,69 | 0,17   | 0,13    |
| ПО «Маяк»                | -                  | -                                                 | -    | -    | 18,5   | 17,3    |
| Калининская АЭС          | 200                | 18                                                | 24,9 | 1,84 | 0,40   | 0,11    |
| Смоленская АЭС           | 230                | -                                                 | -    | -    | 0,370  | 0,35    |
| Белоярская АЭС           | 77                 | -                                                 | -    | -    | 0,0014 | 0,88    |
| Кольская АЭС             | 770                | -                                                 | -    | -    | 2,1    | 9,8     |
| Нововоронежская АЭС      | 1000               | -                                                 | -    | -    | 2,1    | 9,5     |

Радиационный контроль выбросов остаточного водорода, а значит определение содержащегося в потоке трития, не производится.

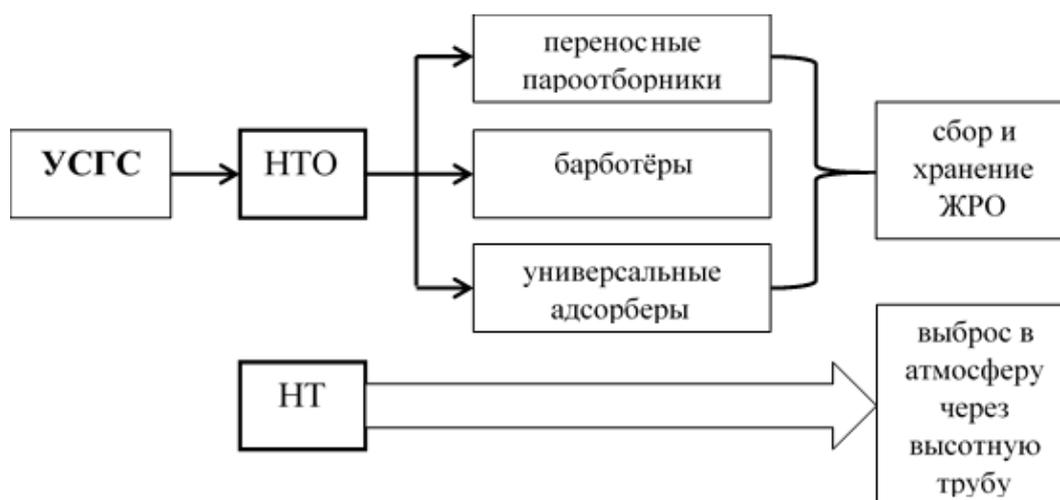


Рисунок 1.2. Упрощенная схема утилизации газообразных отходов, содержащих тритий, на предприятиях атомной отрасли в России.

Описанные выше установки производят окисление трития и последующий отбор только его оксида, в то время как часть трития, остающаяся в форме газа, выбрасывается в атмосферу через трубы высотой 120 метров и распространяется над поверхностью земли в направлении движения воздушного потока.

Таким образом подавляющая доля тритированных отходов представляет собой воду [42], содержащую тритий, которая относится к жидким радиоактивным отходам. Жидкие отходы считаются радиоактивными, если концентрация радиоактивных веществ в них превышает допустимые нормы, установленные для воды открытых природных водоёмов. Образовавшиеся в процессе эксплуатации атомных объектов ЖРО классифицируют по уровням активности на низко- средне- и высокоактивные [43]. Образовавшуюся тритированную воду (НТО), концентрация трития в которой превышает допустимые нормы, необходимо очистить или отправить на захоронение. Данное решение зависит от активности полученной воды и от предельных допустимых концентраций. Для переработки отвальной тритированной воды разработан ряд методов, представленных в работах [43-49] и множестве статей. Для сокращения объёма ЖРО, а также детритизации легкой воды и её паров на сегодняшний день применяются следующие технологии: химический изотопный обмен (ХИО) в системе «вода – водород» (СЕСЕ – процесс) для переработки жидкой воды, и осушка газов или фазовый изотопный обмен для очистки паров воды. Значительным недостатком установок, реализующих химический изотопный обмен в системе «вода-водород» является отсутствие надежного и безопасного узла окисления водорода, обеспечивающего полную конверсию газа в поток жидкой воды. Более подробно данный вопрос будет рассмотрен далее.

Возникновение новых и развитие существующих предприятий атомной отрасли способствует образованию все больших объемов радиоактивных отходов, в том числе и трития, выбросы которого в окружающую среду постоянно увеличиваются. Следует отметить, что развитие термоядерных технологий не только не избавит от необходимости решения подобных задач, но в большей степени усложнит технологии контроля, окисления, извлечения и переработки тритированных отходов, а также значительно повысит их объем. Анализ возможных выбросов трития и работы систем

его окисления для термоядерных установок рассмотрены в ряде работ, в том числе [44]. Исследования по данной тематике в настоящее время продолжаются и являются передовым направлением технологий обеспечения безопасной эксплуатации термоядерных объектов

### 1.3. ОКИСЛЕНИЕ ВОДОРОДА. КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ ВОДОРОДА

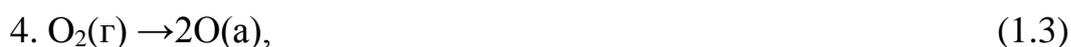
В технологии связывания, выделения и удаления водорода до безопасного уровня наиболее распространены процессы его рекомбинации с кислородом до паров воды. Самым простым методом является пламенное сжигание. Горение водорода (1.1) осуществлялось в горелках различных конструкций в условиях стационарного пламени. Данный метод связывания водорода и в настоящее время применяется в лабораторных установках и для утилизации значительных потоков водорода, который является побочным продуктом в данных технологических процессах. Наиболее широкое применение получили горелка Бунзена, сопловая и щелевая горелки. В работе [23] представлены экспериментальные данные и теоретические модели горения водорода в пламенных горелках различного типа. Общим недостатком всех пламенных горелок можно считать неоднородность профиля потока, высокое содержание несгоревшего газа в потоке отходящих газов, а также ограничения применения в бедных водородом (15% и менее) смесях из-за диффузионно-тепловой неустойчивость фронта пламени. В силу значительного экзотермического эффекта реакции сложность также вызывает эффективный отвод реакционного тепла и возможность появления окислов азота при горении пламени в атмосфере воздуха [49]. Следует отметить, что применение пламенной горелки в процессах удаления радиолитического водорода на атомных объектах нецелесообразно из-за наличия высокотемпературного (около 3273К) открытого пламени, нестабильной работы горелки и низкой степени конверсии газа.



Применение катализаторов в процессе окисления водорода повышает безопасность и надежность технологии связывания водорода при беспламенном контролируемом окислении газа в герметичных контактных аппаратах. Исследованию многостадийной реакции окисления водорода на металлических катализаторах посвящено множество работ [50-52], результаты которых позволяют считать механизм реакции в достаточной степени обоснованным для температур 673 К и менее. Механизм окисления водорода на Pt-катализаторе будет состоять из 7 стадий, а именно [53]:

1. Внешняя диффузия реакционных газов к зерну катализатора.
2. Внутренняя диффузия реакционных газов к активному центру в зерне катализатора.

Непосредственно химические превращения:



где индексы (г) и (а) обозначают газовую фазу и адсорбированное состояние вещества соответственно.

7. Внутренняя диффузия продуктов реакции.

В работах [54-57] также определены значения всех констант скорости стадий реакции, включая прямые и обратные реакции. Значения констант скорости превышают значение  $6.9 \cdot 10^5 \text{ с}^{-1}$ , поэтому целесообразно также учитывать стадии диффузии для характеристики реакции.

**Характеристики катализаторов. Основы синтеза.** Катализаторы окисления водорода, в основном, представляют собой матрицу с внедренным в нее активным компонентом, в качестве которого выступает металл. Удельная каталитическая активность металлов в реакции рекомбинации водорода и кислорода изучалась в работах [50-54]. Было показано, что наибольшей удельной активностью обладают металлы 8-ой группы периодической системы: никель, палладий и платина, причем

взаимодействие кислорода и водорода протекает с высокой скоростью уже при 20 °С. Наибольшая активность обнаружена у Pt, практически равные значения получены и для Pd, причем реакция окисления протекает с заметной скоростью даже при 77 К. Для Ni, Co и Fe удельная каталитическая активность (УКА) снижается из-за необратимого окисления поверхности при повышении в смеси реакционного объема кислорода. Установлено, что Pd как активный компонент катализатора обладает менее выраженными каталитическими свойствами, чем аналоги на основе Pt. Этим объясняется отдаваемое платине предпочтение при изготовлении промышленных катализаторов.

Все катализаторы характеризуются набором основных свойств: каталитической активностью, устойчивостью, механической прочностью, гидродинамикой и, в частном случае, гидрофобностью.

Обобщенный термин каталитической активности подразумевает величину, определяемую количеством вещества, реагирующим в единице объема катализатора в единицу времени в заданных условиях. Для гетерогенных реакций более удобной характеристикой можно считать количество молекул водорода, реагирующих на одном атоме платины.

Для однофазных катализаторов с изотропным составом компонентов на поверхности УКА зависит исключительно от химического состава катализатора, и приблизительно одинакова [50, 56-58]. Это утверждение выполняется для большинства катализаторов с металлическим активным компонентом при аналогичных кристаллографических модификациях. В работе [57] показана зависимость УКА от дисперсности и природы носителя в отношении некоторых реакций, которые названы структурно-чувствительными. Зависимость каталитической активности, отнесенной к единице веса металла на носителе, от общего количества металла на носителе имеет максимум [60], наблюдаемый при концентрации металла 0,4 % от массы носителя. В работе [59] показано, что величина каталитической активности имеет тенденцию выхода на плато при содержании платины около 0,8 масс. %.

Устойчивость катализаторов связана с деактивацией активного компонента в результате его агломерации и разрушения кристаллической структуры, приводящих к уменьшению его активности. В процессе эксплуатации происходит разрушение и дезактивация катализаторов из-за присутствующих в среде отравляющих примесей. Это приводит к падению каталитических свойств. Платиновые катализаторы отравляются легко сорбирующимися на металл CO, NO, H<sub>2</sub>S [61]. Провести регенерацию катализатора возможно до активности, равной 85% от исходной путем нагревания на воздухе. Следует отметить также устойчивость катализаторов рекомбинации водорода к воздействию ионизирующего излучения [62].

Механическая прочность важная практическая характеристика, зависящая во многом от способа приготовления катализатора. Требования к прочности катализатора определяются условиями его работы, а также влиянием операций транспортировки и загрузки. Необходимо учитывать, что прочность катализатора может уменьшаться при разрушении его структуры под действием высоких температур и агрессивных сред в процессе эксплуатации катализатора.

Гидродинамические характеристики определяются размером, формой и плотностью зерен катализатора. Выбор формы и размера определяется оптимальным значением при наложении кривых влияния диффузионного торможения внутри зерна, уменьшающегося с отношения его зерна к поверхности, и рабочим значением гидравлического сопротивления, имеющим обратный характер. Для каждого процесса размер зерен катализатора имеет свой оптимум.

Каталитическое окисление водорода при температурах менее 373К обуславливает протекание процесса с участием воды. Пленка жидкой воды на поверхности катализатора создает сопротивление диффузии компонентов к поверхности зерен и, тем самым, мешает подводу к реакционным центрам водорода и кислорода и удалению конечного продукта реакции. Поэтому использование гидрофильных катализаторов приводит к их дезактивации и резкому снижению каталитических свойств. [62]. В данных процессах определяющее значение приобретает такое свойство как гидрофобность. Гидрофобность [63] – это свойство поверхности, определяющееся неполярностью молекул вещества и отсутствием их смешивания с

растворителем, а именно, водой. Частным случаем гидрофобности является смачивание. Смачивание [64]— это физическое взаимодействие жидкости с поверхностью твёрдого тела (жидкости). При этом молекулы жидкости могут притягиваться друг к другу слабее, чем к молекулам твёрдого тела. В результате жидкость стремится прижаться к поверхности, расплывается по ней. Такая поверхность называется смачиваемой (пункт А на рисунке 1.3). В противном случае поверхность относится к не смачиваемой, или гидрофобной (пункт Б на рисунке 1). Угол смачивания можно найти по формуле Юнга (1.6).

$$\cos \theta = \frac{\sigma_{тг} - \sigma_{тж}}{\sigma_{жг}}, \quad (1.6),$$

где  $\sigma_{тг}$  и  $\sigma_{тж}$  —это поверхностные энергии на границе твердое тело/пар и твердое тело/жидкость,  $\sigma_{жг}$  - поверхностное натяжение жидкости. (пункт В на рисунке 1.3).

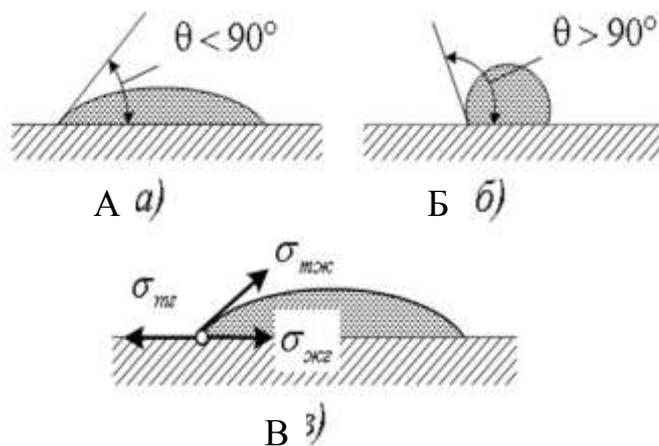


Рисунок 1.3. Понятие угла смачивания. А-гидрофильная, Б-гидрофобная поверхности; В- распределение поверхностных натяжений.

Для количественной характеристики смачивания используется понятие угла смачивания  $\theta$ : если угол смачивания более  $90^\circ$ , то такая поверхность относится к не смачиваемым водой (гидрофобным).

**Приготовление катализаторов.** Существует широкий спектр материалов и методов приготовления катализаторов, учитывающий, как требуемые характеристики катализатора, так и экономическую конкурентоспособность получаемого продукта. В процессе приготовления катализатора можно выделить три

основные стадии: подбор носителя и его первичную обработку; нанесение активных катализирующих веществ и восстановление нанесенного на носитель соединения до его активной формы.

Носители для катализаторов, использующихся в процессе окисления водорода, должны обладать такими свойствами, как инертность, механическая прочность, стабильность, требуемые структурные характеристики [54]. Материал носителя должен быть инертен к процессу, не снижать каталитическую активность, обладать достаточной механической прочностью, которая характеризуется процентом не разрушенных зерен от общего количества, взятого для испытания [65]. Важна также стабильность носителя к нагреванию, отравлению, колебаниям условий процесса. Любой носитель не должен менять свою структуру и свойства в реакционных условиях. В зависимости от свойств поверхности применяемого носителя при взаимодействии с водой катализаторы можно разделить на гидрофобные и гидрофильные. Гидрофильные катализаторы синтезируются на неорганической основе, а для гидрофобных катализаторов используется полимерный носитель.

Важными характеристиками являются величина удельной поверхности, и пористость носителя, так как эти параметры влияют на скорость протекания каталитических реакций. Диффузия остается единственным процессом, за счет которого осуществляется процесс переноса реагирующих веществ и продуктов реакции внутри пористых зерен. Недостаточный размер пор чрезвычайно усложняют данный процесс. При условии преобладания размера пор над средней длиной свободного пробега диффундирующих молекул, перенос подчиняется законам молекулярной диффузии и коэффициент диффузии не зависит от размера пор. В обратном случае в силу вступает закон Кнудсена и возникает пропорциональность между коэффициентом диффузии и размером пор. Этот переход отражается в виде значительного снижения скорости переноса реагирующих веществ. Оптимальным является размер пор 300-400 нм [62].

Среди всех свойств также следует выделить удельную поверхность. Удельная поверхность носителя во многом определяет каталитические свойства катализатора на его основе. Для определения величины удельной поверхности используется ряд

аналитических методов, которые будут представлены во второй главе настоящей работы.

Оптимальная форма и размер гранул носителя зависят от совокупности факторов, в том числе от конструкции реакционного устройства, активности, единицы объема катализатора и гидравлического сопротивления слоя. При этом необходимо определить оптимум для условий протекания процесса. Диаметр зерен носителя также значительно сказывается на каталитической активности катализатора. В РХТУ им. Д.И. Менделеева был проведен ряд работ по изучению данного явления [59], из которых следует, что для катализаторов, приготовленных на основе сополимера стирола и дивинилбензола (СДВБ), оптимальным является размер частиц 0,8-1,0 мм.

Из литературных источников [56-62] можно выделить два основных способа получения катализаторов: осаждение и пропитка. Возможно также совместное использование двух представленных методов.

В методе осаждения происходит смешение нескольких растворов или суспензий, выпадающий затем осадок отфильтровывают, промывают, сушат, формуют и прокаливают. На стадии осаждения в катализатор добавляют связующие добавки или высокодисперсные органические порошки, которые в дальнейшем выжигают. Данный метод имеет ряд преимуществ, так как обеспечивается однородное смешение различных компонентов (в том числе и активного соединения) катализатора на молекулярном уровне, и существует возможность придания катализатору любой геометрической формы и размера; причем возможно контролировать размер пор и их распределение по размерам. Однако приготовление катализатора методом осаждения требует значительное количество лабораторного оборудования, процесс является длительным и трудновоспроизводимым.

Метод пропитки является самым простым способом приготовления катализаторов. Раствор заданной концентрации наносится на носитель в количестве, соответствующем общему объему пор или немного меньшем. Затем растворитель удаляется. Это позволяет строго регулировать количество активного компонента, введенного в катализатор, и получать хорошую воспроизводимость свойств и однородность всех частиц катализатора. Такой метод используется для нанесения

благородных металлов, т.к. их содержание на носителе не превышает 1%, и металл находится в наиболее дисперсной форме, что экономически выгодно. Точный расчет количеств пропитывающего раствора позволяет полностью использовать активный компонент.

Большое значение имеет выбор соединения активного металла и растворителя, которые будут использоваться для пропитки носителя. Для приготовления пропитывающих растворов платины наиболее удачным является использование в качестве прекурсора  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  [66-72], которая характеризуется хорошей растворимостью, высокой степенью адсорбции на гидрофобном носителе и сравнительно низкой температурой восстановления. В ряде работ [66-68] используется раствор хлорплатиновой кислоты в этиленгликоле. В работах [62, 70] показано, что оптимальным для приготовления катализатора реакции окисления водорода является раствор гексахлорплатиновой кислоты в ацетоне, причем отмечено, что длительность выдержки раствора кислоты в ацетоне оказывает сильное влияние на каталитическую активность полученных затем образцов катализатора. После стадии пропитки проводится сушка катализатора. Эта необходимо для удаления из носителя растворителя и других сопутствующих легколетучих веществ.

Следующей стадией процесса приготовления является восстановления соединения до его активной формы. Наиболее важными характеристиками восстановления являются время, температура, влажность, которые влияют на получаемую активность катализатора. Следует отметить, что в условиях, при которых протекает восстановление, поверхность носителя неоднородна с точки зрения ее энергетических характеристик. Одним из недостатков способа пропитки является сравнительно высокая температура разложения исходных соединений, при которой становится возможной быстрая миграция высокодисперсных частиц платины по поверхности носителя, что приводит к образованию кластеров, иногда многомерных. В работе [72], посвященной этой проблеме и способам ее решения, предложен метод регулирования распределения активного компонента в катализаторе за счет введения в пропиточный раствор кислот-конкурентов. Они

конкурируют с адсорбируемым соединением за места на поверхности носителя. Под их действием изменяется скорость продвижения фронта сорбции адсорбируемого соединения, которое является основным источником активного компонента – платины. Результаты исследований показали, что образцы катализаторов, приготовленные с применением конкурирующих адсорбатов, обладают более высокой активностью.

В целом, несмотря на некоторые отличия в методиках, подавляющее большинство катализаторов окисления водорода синтезированы по описанным выше методам.

**Гидрофильные катализаторы.** Среди используемых и производимых в настоящий момент, наиболее разнообразной и массовой является группа гидрофильных катализаторов окисления водорода. Это связано с простотой синтеза такого рода катализаторов и их дешевизной, доступностью носителей, а также простотой применяемого оборудования.

Среди наиболее традиционных носителей для гидрофильных Pt-катализаторов окисления водорода на неорганической основе следует выделить оксид алюминия. Из всех модификаций оксидов алюминия наибольший интерес представляет  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , обладающий достаточно большой удельной поверхностью (200-300  $\text{м}^2/\text{г}$ ) [73] и относительно высокой стабильностью в интервале температур 500 – 600 °С. Оксиды алюминия успешно используются в качестве носителя для катализаторов дожигания выхлопных газов, дегидратации спиртов и в других процессах.

Цеолиты, или молекулярные сита, представляют собой природные и синтетические алюмосиликаты, кристаллическая структура которых – трехмерный каркас, пронизанный полостями и каналами размером 0,2-1,5 нм [74]. Промышленные цеолиты являются термостойкими и обладают высокой удельной поверхностью. Так, например, цеолит HiSiv 1000 (производство UOP LLC Corporation, США) термически стабилен при температурах до 800°С (в условиях сухого воздуха) и не менее 500°С (в условиях влажного воздуха), а их удельная поверхность равна 1000  $\text{м}^2/\text{кг}$  [75]. Цеолиты широко применяются в различных

областях промышленности, в том числе в качестве катализаторов процессов нефтепереработки.

Углеродные носители, такие как активированный уголь, сажа, графит, графен также используют как носитель для нанесенных металлических катализаторов. Такие материалы обладают высокой удельной поверхностью (до 1200 м<sup>2</sup>/г), однако их применение ограничено высокими температурами эксплуатации в процессе окисления водорода.

Гидрофильные катализаторы окисления водорода в зависимости от состава носителя делятся на два основных типа – Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pt/SiO<sub>2</sub>. В качестве активного металла может также применяться палладий [76, 77]. Как уже говорилось, надежность и долговечность использования гидрофильных катализаторов в процессе окисления водорода связана с необходимостью предотвращения конденсации водяного пара в объеме аппарата, и появления пленки жидкой воды на зернах катализатора. Поэтому рабочая температура процесса должна составлять не менее 100 °С. Для реакторов на основе гидрофильных катализаторов также предусмотрены предварительные системы осушки и разбавления исходной смеси.

Промышленные гидрофильные катализаторы окисления водорода в подавляющем большинстве относятся к типу Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Катализаторы ЗАО «Редкинский катализаторный завод», описанные в работах [78-80], используются для рекомбинации водорода и кислорода в условиях низких входящих концентраций водорода. Для катализаторов марки РС-101 [78] и РС-102 [79] в качестве носителя используется γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, а в качестве активного металла используется платина в массовом содержании 0,5 и 0,2 % соответственно. Катализатор РС-104 [80] синтезирован на носителе γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с содержанием активного металла (палладий) 1 масс. %. Использование данного металла, а также предварительная осушка исходной газовой смеси, позволяют проводить окисление при температурах близких к 0°С.

Зарубежным аналогом гидрофильного катализатора окисления водорода можно считать катализатор производства компании JM (Johnson Matthey, Великобритания) рассмотренный в работах [81]. Данный катализатор синтезирован на носителе γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с массовым содержанием платины 3 г/дм<sup>3</sup>, или 0,8 масс. %. Проведенные

исследования [81] показали высокую эффективность катализатора в процессах высокотемпературного окисления водорода, а также его радиоактивного изотопа – трития, однако температура процессе рекомбинации водорода в данном случае составила не менее 300 °С.

Аналогичные гранулированные гидрофильные катализаторы окисления водорода представлены также в работах итальянских [82], японских [83] и немецких [84] авторов. Следует отметить, что разработанный в работе [84] катализатор относится к типу Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с массовым содержанием активного металла 5%. В работе [85] также представлен гидрофильный гранулированный Pt(Pd)-катализатор окисления водорода, однако в качестве подложки неорганической применяется NbP<sub>2</sub>O<sub>7</sub>.

Представленные в работах [82-85] катализаторы относятся к катализаторам насыпного типа и обладают рядом общих недостатков, таких как: неравномерность распределения катализатора в объеме аппарата, сложность организации распределения газового потока по сечению аппарата, образование в аппарате «мертвых» зон, уменьшающих степень конверсии, истирание, унос катализатора, засорение продуктов реакции частичками катализатора. Необходимое количество загружаемого в реактор катализатора для данных процессов рекомбинации водорода определяется требуемыми производительностью аппарата и степенью конверсии газа.

Альтернативным видом гидрофильных катализаторов можно считать гидрофильные сотовые катализаторы. Данный тип катализаторов представлен в работах [83]. В качестве активного металла выступают Pt и Pd, в качестве подложки используются нержавеющая сталь, кордиерит, сплавы Cr-Al, SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. В работах [86-88] рассматриваются катализаторы, синтезированные на керамическом блочно-ячеистом носителе. В данном случае в качестве носителя применен высокопористый ячеистый материал с промежуточным покрытием из γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, на который нанесен активный металлом (Pt) с содержанием 0,3-0,5 масс. %. Авторы работы отмечают, что использование регулярного катализатора позволяет повысить эффективное значение каталитической активности за счет повышения его пропускной способности, несмотря на уменьшение времени контакта газов с

катализатором. Авторы работы утверждают, что катализатор такого типа по своим каталитическим и структурным свойствам предпочтительнее катализатора JM. В работе [87] рассмотрено применение стальных каталитических реакторов на основе блочно-ячеистых катализаторов. Однако авторы работ [87-88] ограничиваются сравнением констант скорости реакции рекомбинации водорода блочно-ячеистых катализатора и не приводят данных о ресурсных испытаниях катализатора.

В работе [89] представлен метод синтеза гидрофильного катализатора, при котором катализатор наносится непосредственно на стенки аппарата. В данном случае нанесение подложки с активным металлом будет производиться на стенки катализаторного блока, причем применение добавок различных металлов приводит к улучшению характеристик получаемых катализаторов. В работе [89] исследован нанокompозит  $ZrO_2-Al_2O_3$ , который, при температурах выше  $100^\circ C$ , показал большие значения каталитической активности, чем Pt и Pd катализаторы в аналогичных условиях. Процесс окисления проводится при низких концентрациях водорода, не более 3 об. %, в исходном потоке газов. Полученные значения максимальной производительности аппарата в среднем в два раза превышают значения, полученные для насыпных гидрофильных катализаторов [89].

Основными недостатками всех гидрофильных катализаторов окисления водорода является необходимость предотвращения образования пленки жидкой воды на поверхности катализатора. Это приводит к необходимости и проведения процесса рекомбинации при температурах не менее  $200^\circ C$ , а также использования систем предварительной осушки и разбавления газовой смеси. Трудность также заключается в обеспечении эффективного отвода тепла реакции от зерен катализатора в трубах аппарата теплоносителем, помещенным в межтрубное пространство. Все эти недостатки учитываются при проектировании и эксплуатации реакторов на их основе.

**Гидрофобные катализаторы.** В настоящее время гидрофобным катализаторам окисления водорода посвящено более сотни опубликованных работ [90-92], в которых описывается большое разнообразие использованных носителей, активных металлов и методов изготовления катализаторов.

Наиболее традиционными можно считать гидрофобные катализаторы на основе полимерных материалов. В работах [90-92] представлены исследования катализаторов на основе СДВБ, полимера Rogapak Q (сополимер этилвинилбензола и дивинилбензола), ПТФЭ и полистирола. В основном гранулы носителя имеют форму сферы, кубика, кольца или цилиндра. Использование в составе сшивающего агента (наиболее известный дивинилбензол) ограничивает изменение объема полимера при набухании; придает полимеру прочность и делает его более устойчивым к растрескиванию. Полимерные носители являются по своей природе гидрофобными, однако при использовании такого вида носителей в процессе окисления водорода следует учитывать их невысокую термостабильность. Так, например, СДВБ выдерживает температуры до 130°C. Самым термостабильным является политетрафторэтилен (ПТФЭ), выдерживающий температуры до 260°C [93].

Большинство гидрофобных катализаторов окисления водорода изготавливаются следующими способами [90]:

- нанесением платины на носитель (оксид алюминия, уголь) с последующей обработкой гидрофобизирующей эмульсией (ПТФЭ);
- нанесением платины непосредственно на гидрофобные носители, такие как ПТФЭ и СДВБ;
- гранулированием смеси ПТФЭ и носителя с предварительно нанесенной платиной;
- фиксацией порошка носителя с нанесенной платиной на насадку [71];
- нанесением гидрофобизирующих соединений (ПТФЭ, силиконов) на носитель с последующим нанесением платины.

Наиболее успешные результаты были получены группами ученых из России, Японии и Кореи, которые развивают и используют катализаторы типа Pt/СДВБ; а также учеными из Канады, Бельгии, Германии и Румынии, использующими катализаторы типа Pt/С/ПТФЭ (платина на углеродном носителе с гидрофобизирующим агентом ПТФЭ). Условные схемы процессов получения катализаторов данных типов представлены на рисунке 1.4.



Рисунок 1.4. Схема приготовления гидрофобного катализатора: слева - Pt/СДВБ; справа - Pt/С/ПТФЭ.

Хотя представленные катализаторы имеют практически одинаковую каталитическую активность, каждый тип обладает рядом преимуществ и недостатков. Катализаторы типа Pt/С/ПТФЭ [94] обладают более гидрофобными свойствами, а их каталитическая активность стабильна. К недостаткам следует отнести физико-структурные свойства катализатора, также технология его приготовления достаточно сложна.

Катализатор Pt/СДВБ обладает менее гидрофобными свойствами, ему присущи более высокие физико-структурными свойствами, однако он со временем теряет активность, а также его стоимость высока, несмотря на относительно простую технологию получения. Такие катализаторы производятся в Японии [95], отечественный аналог представлен в работе [70]. Данные катализаторы дороги,

однако обладают достаточными физико-структурными свойствами. Основной их недостаток состоит в постепенном снижении значений каталитической активности в процессе эксплуатации.

В России широко распространено применение катализатора РХТУ-3СМ, который синтезирован на подложке сополимера стирола с дивинилбензолом СП-30 [76-77, 96-97]. В качестве активного металла в данном случае используется платина. Данный катализатор был разработан для изотопного обмена в системе вода-водород, однако в дальнейшем применялся и в процессе рекомбинации водорода с кислородом. Изучены также аналоги катализатора на основе Pd и смеси двух металлов [96-98]. Результаты опытов показали снижение каталитической активности при замене Pt на Pd, однако снижение стоимости катализатора делает его применение более целесообразным. В представленных работах авторами показана высокая эффективность окисления водорода в смеси с кислородом в реакторах на основе катализатора РХТУ-3СМ. Однако представленные результаты в значительной степени разнятся и не носят систематического характера. Так в работе [98] представлены результаты окисления смеси водорода с кислородом в соотношении, близком к стехиометрическому, достигнутая степень конверсии водорода превысила 99,99%, а остаточное содержание водорода составило 4 ppm при максимальной производительности аппарата 0,3 нм<sup>3</sup>/ч.

Применение всех органических гидрофобных катализаторов ограничено температурами их эксплуатации в силу низкой термостойкости и теплопроводности органической подложки, которая подвержена локальным перегревам в экзотермическом процессе окисления водорода. Продукты термического разложения органической матрицы также являются каталитическими ядами, что приводит к необратимым разрушению и дезактивации катализаторов в процессе эксплуатации.

**Гидрофобизированные катализаторы. Методы модификации. Основные требования к модификаторам носителей.** Наиболее новым и перспективным направлением в создании катализаторов окисления водорода можно считать разработку модифицированных гидрофобных катализаторов на неорганической

основе [99]. Модифицированные катализаторы представляют собой неорганический носитель с нанесенным на его поверхность модифицированным слоем и активного металла. Модификация поверхности позволяет добиться гидрофобных свойств катализатора одновременно с сохранением высоких значений термостойкости. Основной целью модификации поверхности неорганических носителей является гидрофобизация.

Гидрофобизация – резкое снижение способности изделий и материалов смачиваться водой и водными растворами при сохранении газо-, паро-проницаемости [64]. Гидрофобные покрытия в виде мономолекулярных слоев или тонких пленок получают обработкой материала растворами, эмульсиями или парами гидрофобизаторов.

В качестве гидрофобизаторов применяют соли жирных кислот, некоторых металлов (медь, алюминий, цирконий), ПАВ, а также низко- и высокомолекулярные кремнийорганические и фторорганические соединения [100-102]. Наиболее эффективными являются силаны, кремнийорганические смолы и силоксаны [103-105]. Различают два вида гидрофобизации: поверхностную, которая предусматривает нанесение рабочего состава гидрофобизатора на обрабатываемую поверхность путем распыления, окунания, полива, и объемную для пропитки гранул носителя.

Синтез модифицированного катализатора в каждом отдельном случае предполагает выбор модификатор и подбор методики гидрофобизации, которая должна отвечать следующим требованиям [106]:

1. отсутствие непосредственного контакта носителя с молекулами воды;
2. минимизация влияния модификатора на пористость, удельную поверхность, насыпную массу исходного носителя;
3. стабильность и равномерность покрытия;
4. предотвращение конденсации водяного пара за счет капиллярного эффекта в зависимости от условий среды;
5. сохранение свойств катализатора;
6. экономическая целесообразность.

Выбор модифицирующего компонента и методики модификации зависят от условий процесса и требований к аппаратуре. В литературе в качестве наиболее популярного модификатора катализаторов окисления водорода предложены силоксановые эмульсии различного состава [99-100]. Образование модифицированного слоя на поверхности носителя в данном случае происходит методом химической прививки.

*Метод химической прививки алкил силоксанов* рассмотрен в работах [102]. Метод заключается в химическом взаимодействии гидроксильных групп носителя (подложки) с полиалкилсиланами (ПАС) различного состава, причем функциональные алкильные группы силанов, ориентируясь против поверхности носителя, формируют приповерхностный гидрофобный слой. Механизм формирования модифицированного слоя с помощью ПАС представлен на рисунке 1.5.

На рисунке 1.6 схематично представлен состав образующегося модифицированного слоя. Данный метод предполагает наличие на поверхности подложки поверхностного слоя (-ОН-группы), который взаимодействует с якорной группой прививаемого слоя (-ОН-группы). Придание гидрофобных свойств осуществляется за счет ориентации функциональных алкильных групп привитого слоя против поверхности. Жесткость структуре придает наличие так называемой ножки привитого слоя, в данном случае ее роль выполняет Si. Высокая стабильность связи Si-O-Si обеспечивает защиту образовавшегося покрытия от воздействия других химических веществ [103-105].

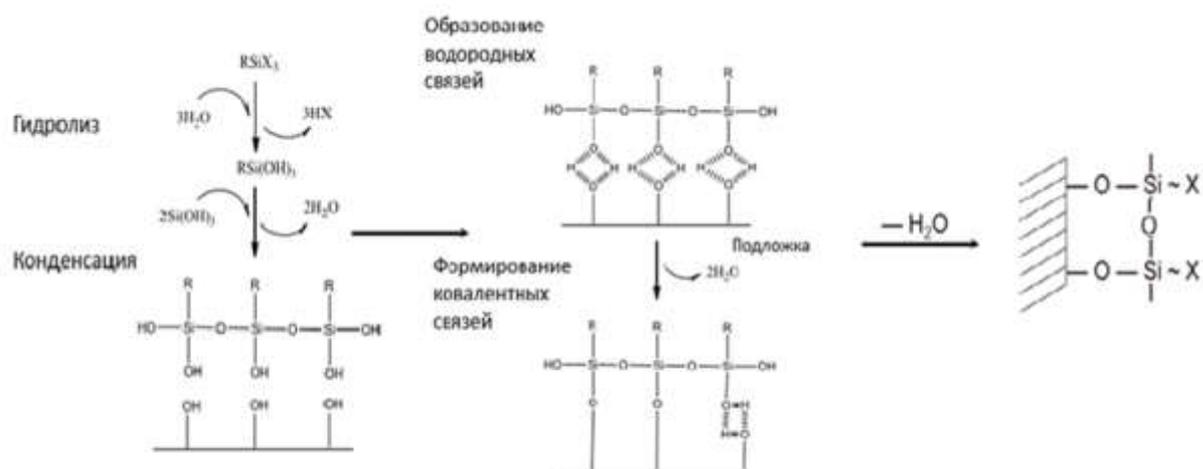


Рисунок 1.5. Формирование гидрофобного слоя методом химической прививки при взаимодействии носителя с ПАС.

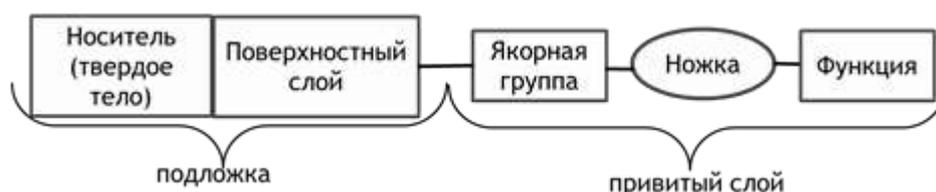


Рисунок 1.6. Схематичное изображение состава модифицированного слоя носителя для метода химической прививки.

Модифицирующий состав представляет собой растворитель на органической или водной основе, чаще всего смесь высокомолекулярных спиртов, и модифицирующий компонент. Массовая доля реагента не более 15 масс. % в пересчете на сухое вещество. Модификация позволяет добиться гидрофобных свойств поверхности, значения краевого угла смачивания более  $120^\circ$ . Получаемая структура модифицированного слоя прочная, но рыхлая, что обеспечивает проницаемость для подвода молекул реакционных газов и отвода паров воды от активных центров катализатора сквозь модифицированный слой. Температура деформации модифицированного слоя достаточно велика и в значительной степени зависит от структуры алкильного радикала модификатора. Для простейшего метильного радикала температура распада на простейшие вещества  $CO_2$  и  $H_2O$  составляет не менее  $350^\circ C$ , для радикала фенил не менее  $600^\circ C$  [103-105]. Методика модификации и время пропитки также зависит от функциональных групп модификатора.

*Адсорбционный метод* формирования модифицированного слоя на поверхности неорганического носителя рассмотрен в работах [107-108]. В данном случае происходит формирование рельефа частиц гидрофобного кремнезема на поверхности неорганического носителя в процессе адсорбции частиц из пропитывающего раствора, причем состав раствора и методика пропитки разнообразны. В процессе адсорбции гидрофобных частиц из раствора будут происходить формирование рельефа гидрофобных частиц на поверхности носителя и образование поверхностных гидрофобных капилляров, что приведет к структурированию поверхности и образованию гидрофобного модифицированного слоя. Метод предполагает применение в качестве основного реагента гидрофобных частиц кремнезема, получение которых описано в работах [108-109]. Частицы кремнезема модифицированы при помощи химической прививки с целью придания их поверхности гидрофобных свойств. В результате чего возможно получить устойчивые во времени золи с размером частиц от 10 до 300 нм, причем размеры частиц будут зависеть от условий проведения модификации. Осаждение гидрофобных частиц размера менее 10 нм приводит к росту частоты формируемого рельефа, а значит, росту гидрофобных свойств. Более крупные частицы до 300 нм используются в качестве первого сорбционного слоя для формирования упорядоченного гидрофобного рельефа. Свойства модифицированного слоя также зависят от концентрации частиц в исходном пропитывающем растворе.

К достоинствам данного метода модификации можно отнести высокую термостабильность (более 973 К) образованного слоя и простоту методики нанесения частиц на поверхность носителя, а также стабильность частиц во времени. Однако постепенное разрушение (старение) модифицированного слоя требует применение дополнительных методов для закрепления частиц на поверхности носителя.

Данный тип модифицированных катализаторов применяется в процессах рекомбинации водорода в кислороде в основном для топливных элементов [109].

#### 1.4. УСТАНОВКИ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ ВОДОРОДА. ОСОБЕННОСТИ КОНСТРУКЦИИ И ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ

**Узлы сжигания горючей смеси.** Применение гидрофильных катализаторов в процессе окисления водорода позволило создать надежную систему удаления радиолитических газов, которая представлена узлами сжигания горючей смеси (УСГС). Радиолитическую водородосодержащую смесь газов сжигают на гидрофильных катализаторах в контактных аппаратах.

Чаще всего конструкция контактного аппарата выполняется в виде теплообменника с катализатором в трубах и теплоносителем в межтрубном пространстве. В качестве теплоносителя используется вода. Обеспечение температурного режима в зоне реакции является важнейшей технологической задачей для надежной эксплуатации узла в течение длительного периода. Это обусловлено низкой теплопроводностью слоя катализатора низким значением коэффициента теплоотдачи от сыпучего слоя стенке и неоднородностью тепловыделения по длине слоя. Преимуществом такой конструкции контактного аппарата является обеспечение отвода тепла от катализатора. При небольших диаметрах труб с катализатором и достаточно высокой скорости газового потока в них создаются необходимые условия для передачи тепла реакции к стенке и, следовательно, его отвод теплоносителем. Для АЭС с реакторами типа ВВЭР очистка газов от водорода производится на узле сжигания водорода [9, 109-114]. Предварительно поступающая на окисление в контактный аппарат смесь разбавляется азотом, который составляет ее основную часть, а содержание водяного пара незначительно. В режиме эксплуатации для сжигания водорода в аппарат подается кислород, дозируемый автоматический в зависимости от концентрации водорода во входящем потоке газов. Схема установки сжигания водорода и используемого контактного аппарата для АЭС с реактором типа ВВЭР представлены на рисунке 1.7 (А и Б соответственно).

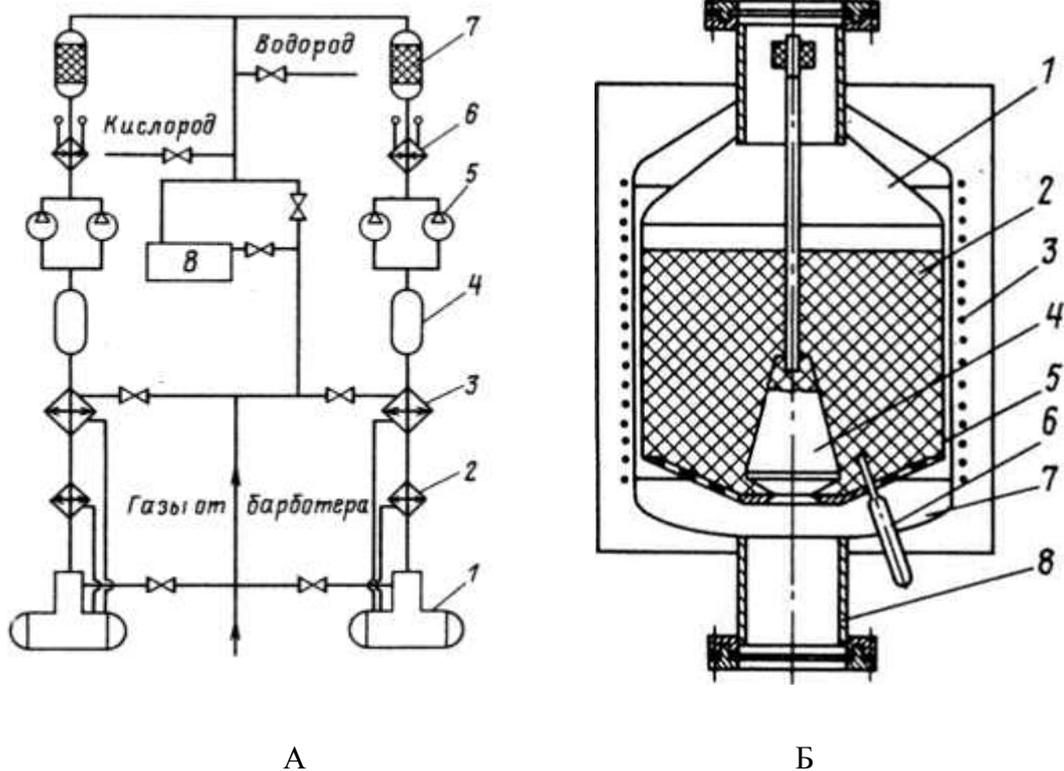


Рисунок 1.7. Схема установки сжигания водорода и используемого контактного аппарата для АЭС с реактором типа ВВЭР (А и Б соответственно)

А: 1 – деаэратор, 2 – конденсатор выпаривания, 3 – холодильник газа; 4 – буферная ёмкость; 5 – газодувка; 6 – электронагреватель; 7 – контактный аппарат, 8 – бак протечек первого контура;

Б: 1 – эллиптическое днище; 2 – катализатор; 3 – электронагреватель; 4 – запорное устройство, 5 – корзина; 6 – термометр; 7 – корпус; 8 –штуцер.

Основная технологическая особенность данной установки состоит в циркуляции потока азота ( $200 \text{ м}^3/\text{ч}$ ) по замкнутому технологическому контуру, что обеспечивает одновременно достаточную скорость потока для передачи тепла к стенке аппарата и безопасность окисляемой смеси за счет разбавления содержащегося в ней кислорода. В конце контура расположены угольные фильтры для потока азота, который затем направляется на новый цикл. В аппарате используют гидрофильный Pt-катализатор рекомбинации водорода РК-102 [115]. Данный катализатор предназначен для удаления водорода из внутренних газовых контуров атомных реакторов и газовых выбросов на объектах атомной промышленности в условиях высоких температур и влажности. В конструкции представленного на рисунке 1.7 (Б) контактного аппарата следует отметить электронагреватель, постоянно поддерживающий аппарат в резервном

горячем состоянии. УСГС для сжигания водорода на АЭС с реакторами типа ВВЭР является полностью автоматизированной. Концентрация водорода на входе в аппарат составляет 2,5 об. % и снижается до 0,02 об. % после процесса окисления. Вышеописанная система может применяться и для очистки газов в аварийных ситуациях, однако рост концентрации водорода на входе неизбежно приведет к повышению температуры эксплуатации катализатора и его разрушению, а значит, требуется предварительное разбавление смеси дополнительным потоком азота.

Подобные системы удаления водорода разработаны и для АЭС с реакторами типа РБМК [116-117]. Сжигание водорода в данном случае осуществляется в контактных аппаратах емкостного типа, основным достоинством которых является низкое динамическое сопротивление. На рисунке 1.8 показана схема УСГС (А) и применяемого контактного аппарата (Б).

Парогазовая смесь, состоящая из рабочего пара, воздуха и продуктов радиолиза воды в реакторе (водород, кислород), поступает в электронагреватели 2. Для поддержания безопасной концентрации водорода проводится разбавление парогазовой смеси перед электронагревателем с помощью подачи дополнительного пара. В электронагревателе происходит дополнительный подогрев смеси до температуры 413 К, после чего газы направляются в контактный аппарат. Конструкционно, контактный аппарат представляет собой сосуд с эллиптическими днищами. В постоянной работе используется один аппарат, другой находится в резерве. Для поддержания рабочей температуры катализатора внутри аппарата используется метод разбавления исходной водородосодержащей смеси паром.

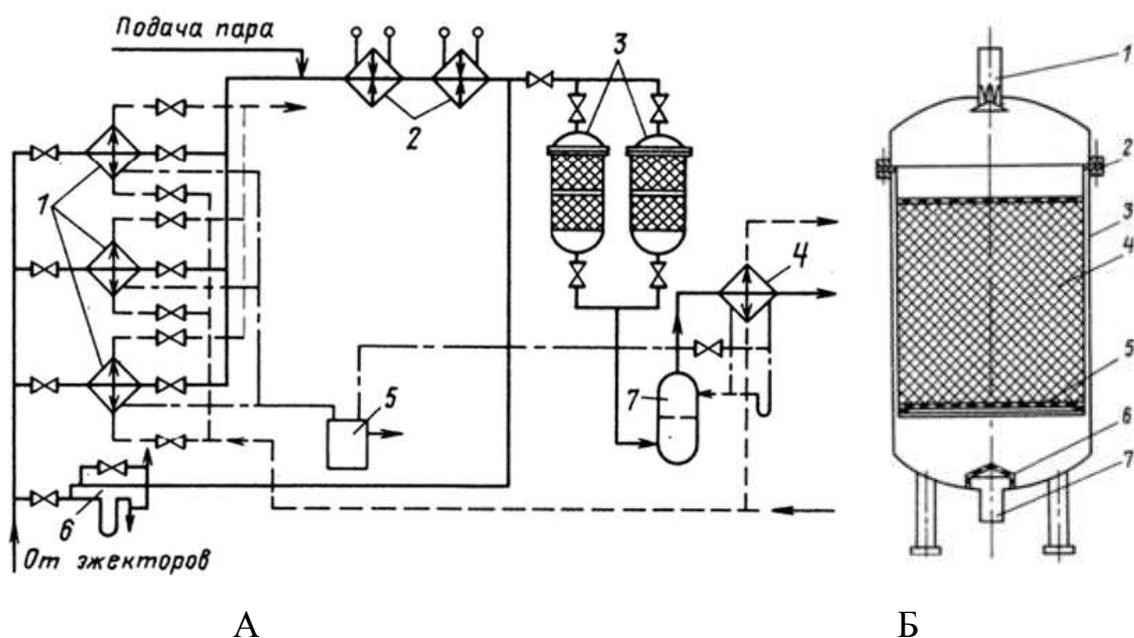


Рисунок 1.8. Установка сжигания водорода и контактный аппарат для реакторов РБМК

А: 1 – конденсатор, 2 – электронагреватель, 3 – контактный аппарат, 4 – теплообменник, 5, 6 – гидрозатвор, 7 – барботажная колонка;

Б: 1, 7 – штуцеры, 2 – корзина, 3 – корпус, 4 – катализатор, 5 – днище корзины, 6 – колпак перфторированный.

Температура слоя катализатора возрастает за счет тепловыделения при сгорании водорода, при адиабатическом сгорании 1% (объемного) водорода прирост температуры составляет 70К. Поэтому содержание водорода в исходной парогазовой смеси должно быть не более 3%. После аппарата смесь с температурой 620 К поступает в барботажную колонку, где происходит конденсация основной доли пара. Затем в теплообменнике 4 проводится охлаждение неконденсируемых газов с 373 до 313 К. Производительность данной установки по водороду составляет до 50 м<sup>3</sup>/ч. Остаточная концентрация водорода не превышает 0,03 об.%.

Вышеописанные системы удаления радиолитического водорода УСГС относятся к типу Forced Convection Recombiner (Catalytic Combustor) [118-119], отличительной чертой которых является принудительная конвекция водорода сквозь слой катализатора и дополнительный отвод тепла в процессе эксплуатации аппарата. Достоинством установок данного типа можно считать высокую производительность по водороду. Однако применение в УСГС гидрофильных катализаторов характеризуется рядом существенных недостатков, а именно приводит к

необходимости постоянного поддержания высокой рабочей температуры в аппарате, а также предварительного разбавления водородосодержащей смеси до допустимых концентраций водорода в силу температурных ограничений при эксплуатации катализаторов. Высокотемпературный процесс также требует применения специальных конструкционных материалов и способствует росту капитальных и эксплуатационных затрат. Степень конверсии газов в аппарате составляет не более 99,8 %, что достаточно для обеспечения взрывобезопасности, но не удовлетворяет нормам радиационного контроля сбрасываемого трития.

**Установки дожигания водорода в потоке кислорода (кислорода в потоке водорода).** Узел каталитического сжигания водородосодержащих смесей является также неотъемлемой частью любой установки электролиза воды, в том числе работающей под высоким давлением [120-121]. В данном случае каталитический конвертор применяется для снижения концентрации водорода, содержащегося после электролиза в потоке кислорода, и, наоборот, снижения концентрации кислорода в потоке водорода. В работе [122] описан дожигатель водорода, который представляет собой реактор окисления водорода в газовой фазе для обеспечения высокой чистоты электролизных газов. Схематичное изображение каталитического дожигателя водорода представлено на рисунке 1.9. В работе [122] применялся гидрофобный катализатор, представляющий собой смесь Pt/C и Pt-PTFE. Было установлено, что применение дожигателя водорода позволило повысить чистоту электролизного водорода с 97,34 об.% до 99,991 об.%, а чистоту электролизного кислорода до 99,99 об.%.

В ряде работ в качестве дожигателя водорода в потоке кислорода (и наоборот) на установках электролиза воды применяются аппараты трубчатого типа со слоем катализатора. Окисление водорода проводится в газовой фазе. Необходимый объем катализатора рассчитывается в зависимости от потока окисляемого водорода и требуемой степени конверсии газа. Применяются гидрофильные катализаторы типов

Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> для низкотемпературных процессов (от 283 К) и Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в интервале температур 323-823 К [118-132].

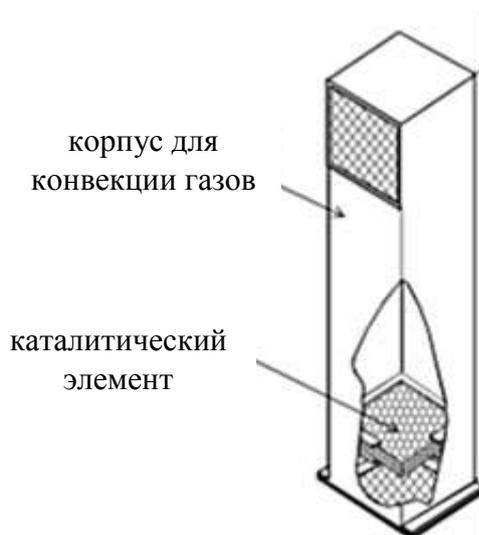


Рисунок 1.9. Схематичное изображение каталитического дожигателя водорода.

В работе [132] также представлен реактор дожигания водорода в газовой фазе на электролизной линии кислорода. В данном случае дожигатель необходим для очистки потока кислорода от примеси радиоактивного изотопа водорода с целью последующего сброса кислорода в окружающую среду. Схематичное изображение установки электролиза и внешний вид реактора представлен на рисунке 1.10.

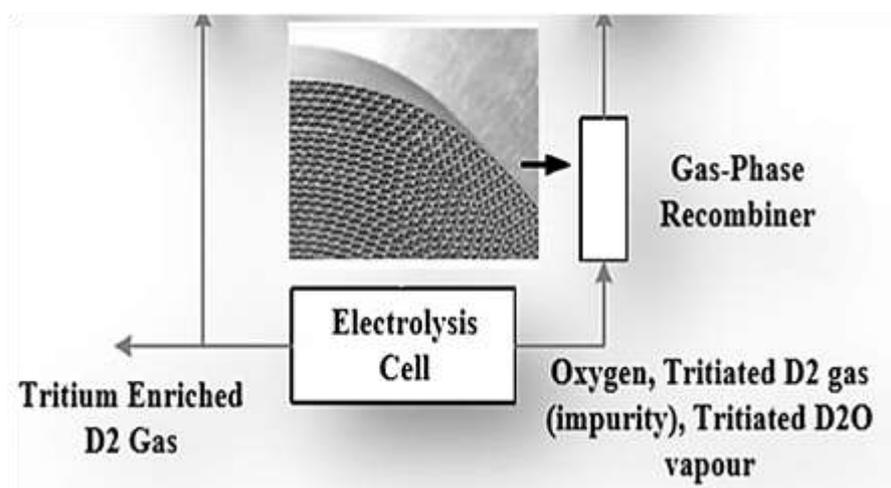


Рисунок 1.10. Дожи́гатель водорода в газовой фазе.

Объединяя все процессы, связанные с дожиганием водорода в потоках газов, можно сказать, что основным требованием к данным процессам является высокая степень конверсии газов в условиях низкой концентрации одного из реагентов.

Процесс окисления водорода в данном случае проводится в газовой фазе в условиях влажного газа в температурном диапазоне до 353 К, что предполагает применение как гидрофобных, так и гидрофильных катализаторов окисления водорода.

**Пассивные дожигатели водорода в воздушных смесях.** В настоящее время для удаления низких концентраций радиолитического водорода из атмосферы рабочих и нерабочих помещений атомных объектов применяют пассивные дожигатели водорода (passive, autocatalytic recombiner) [133]. Основная особенность конверторов водорода данного типа состоит в отсутствии как принудительного вентилирования воздуха сквозь каталитический слой, так и теплоотвода реакционного тепла от катализатора. В данном случае каталитический аппарат представляет собой шкаф, в котором катализатор распределен во всем объеме и имеет развитую поверхность для увеличения времени и поверхности контакта газов с активным компонентом. Различные конструкции пассивных автокаталитических конверторов (ПАК) водорода и особенности их функционирования рассмотрены в работах [128-136]. На рисунке 1.11 представлены схематические изображения и фотографии различных пассивных дожигателей водорода.

Отметим, что представленные аппараты имеют сходство в конструкции и в принципе действия. Реакционные газы водород и кислород в составе атмосферы, значительную часть которой составляет азот (инертный газ), поступают в нижнюю часть аппаратов. В процессе реакции рекомбинации происходит выделение тепла, которое отводится непосредственно поступающей смесью. Постепенное нагревание смеси поднимает газы вверх, за счет естественной конвекции сквозь объем каталитического слоя, а затем к верхнему выводящему отверстию. ПАК используются для окисления низких концентраций водорода (не более 2-3 об. %) в потоках влажного/сухого воздуха, однако работоспособны и при скачкообразном росте концентрации водорода в результате аварии. Применение гидрофильных катализаторов делает невозможным окисление водорода во влажном воздухе (влажность не менее 90%) без его предварительной осушки. Пассивные конвертора являются неотъемлемой частью обеспечения водородной безопасности для любого

современного атомного объекта [134-135]. Пак применяется на АЭС с реакторами ВВЭР (Light Water Reactor, LWR) наряду с системами разбавления и сдува газов.

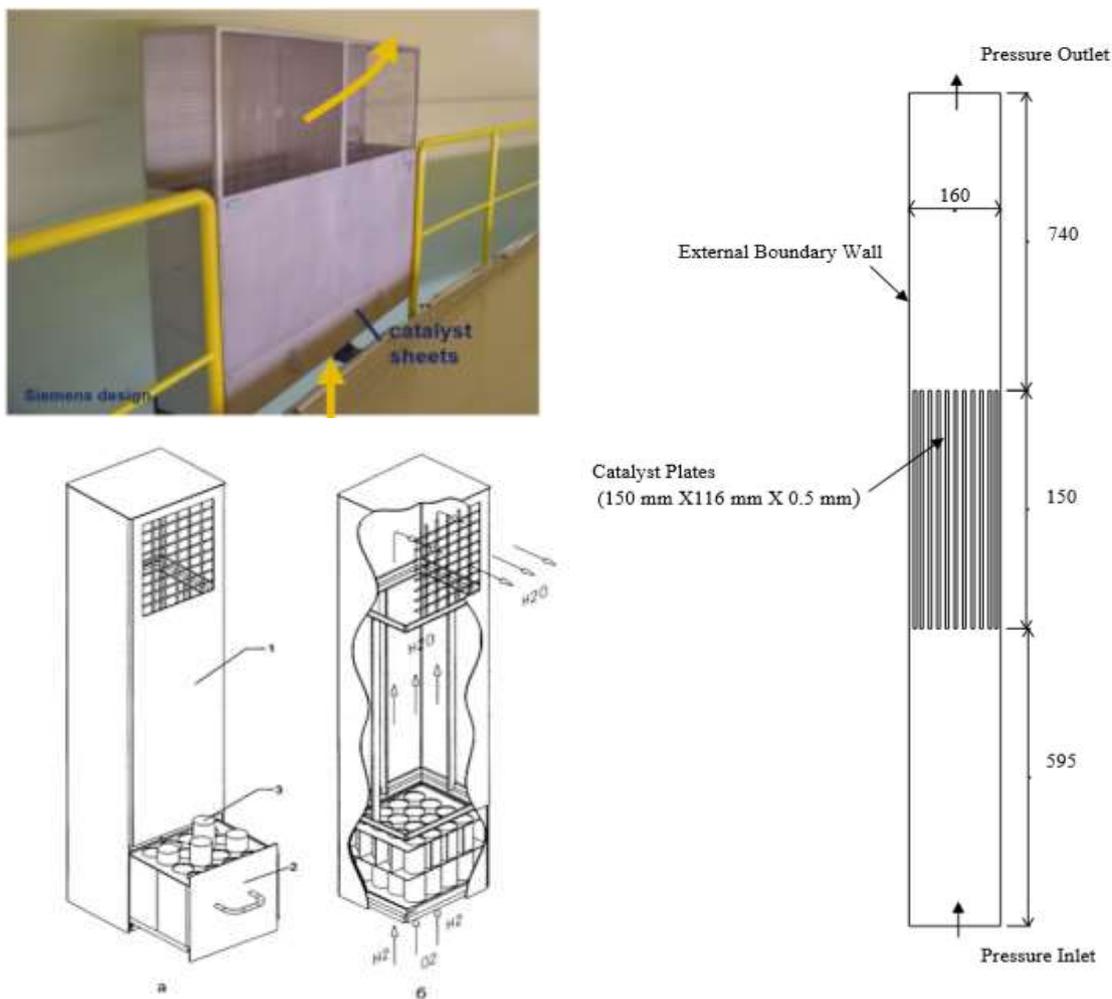


Рисунок 1.11. Фотографии и схематическое изображение различных конструкций пассивных конвертеров водорода (слева наверху [134], справа [135], слева внизу [133]: 1-корпус, 2-нижний каталитический блок, 3-катализатор).

В работе [137] рассмотрен метод модификации катализаторов фтор-полимерами для формирования гидрофобного слоя на катализаторах, используемых в пассивных рекомбинаторах. Особенностью данного метода является использование в качестве носителя пористого металла (чаще всего титан) без добавления оксида алюминия.

Процесс синтеза протекает в три стадии: пропитка в растворе платинохлороводородной кислоты, затем пропитка в суспензии гидрофобизатора и последующая сушка, и одновременное восстановление платины до активной

формы благодаря разложению гидрофобизирующей суспензии до мономеров, которые являются сильнейшими восстановителями и восстанавливают ПХВК до металлической платины. Процесс создания катализатора представлен на рисунке 1.12.

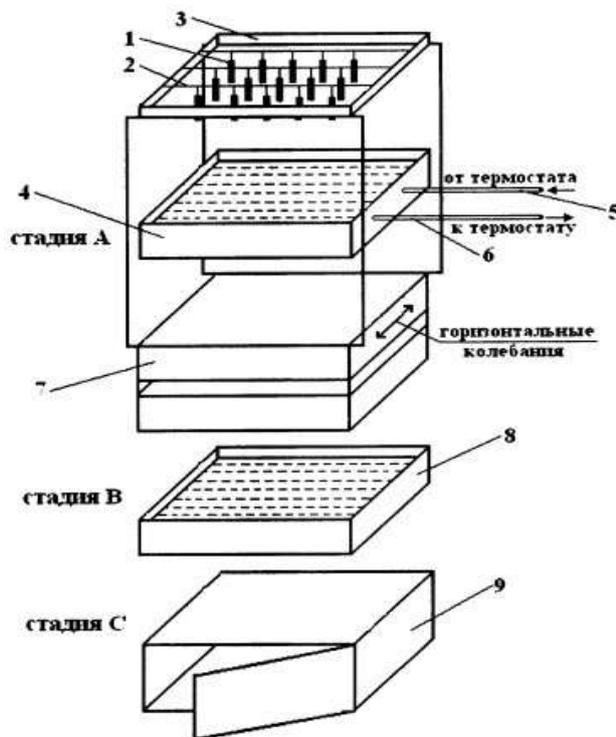


Рисунок 1.12. Схематическое изображение процесса синтеза катализатора для рекомбинатора водорода.

Синтез данного катализатора объединяет стадии восстановления металла и гидрофобизацию, что делает катализатор дешевле не модифицированных аналогов.

**Окисление водорода в стехиометрической смеси с кислородом. Верхний узел обращения потоков.** Обеспечение безопасной эксплуатации АЭС связано также с тритиевой проблемой. Любой атомный объект должен соответствовать нормам радиационной безопасности. При решении задач утилизации тритированных отходов привлекательным кажется применение изотопного обмена в системе «вода-водород» для процессов нормализации тяжелой воды (депротизации и детритизации) и для детритизации легкой воды, прежде всего, из-за наиболее высокого коэффициента разделения. Вдобавок к этому, рабочие компоненты данной смеси обладают низкой коррозионной активностью [138, с.188].

Основная сложность реализации системы с водой и молекулярным водородом состоит в необходимости высокоэффективного обращения потоков, а именно, перевода потока водорода в поток жидкой воды. Поэтому важно создание верхнего узла обращения потоков (ВУОП) для данной системы с соблюдением всех требований безопасности и эффективности работы, предъявляемых к узлам обращения потоков [138, с.57-71], основным из которых является обеспечение максимальной степени конверсии водорода в поток жидкой воды, что позволит избежать дополнительного неконтролируемого отбора при работе колонны разделения. В качестве ВУОП для данной системы могут использоваться аппараты каталитического окисления водорода [138, с.31].

В работе [139] рассмотрена опытно-промышленная установка, спроектированная в НИЦ КИ ПИЯФ для поддержания концентрации дейтерия в тяжёлой воде, используемой в качестве теплоносителя и замедлителя в исследовательском реакторе ПИК, на необходимом уровне. Другая разработка НИЦ КИ ПИЯФ реализует процесс изотопного обмена между молекулярным водородом и водой (ЭВИО – электролиз воды, изотопный обмен). Применяемая технология предполагает использование в качестве ВУОП аппаратов каталитического окисления водорода [139-144]. Принципиальная схема установки представлена на рисунке 1.8.

Условия эксплуатации установки и режимы ее работы подробно описаны в работах []. В данном случае процесс изотопного обмена водорода направлен на получение кондиционной тяжелой воды и газообразного дейтерия. Режим работы можно разделить на несколько этапов, включая детритизацию тяжелой воды от трития, а затем депротизацию воды и доведение концентрации дейтерия до требуемых значений (не менее 98,5 масс.%). В качестве верхнего узла обращения потоков для данной установки (рисунок 1.13) предусмотрен каталитический блок сжигания водорода в потоке кислорода, полученного в результате электролиза воды в качестве побочного продукта, в близком к стехиометрическому соотношению. Однако тип применяемого катализатора и его характеристики, а также особенности проведения процесса окисления и параметры работы реактора сжигания водорода, включая температуру, в работе не указаны.

Создание установки для детритизации тяжелой воды с каталитическим блоком окисления в качестве ВУОП рассматривается также в работах [96-97]. В них рассматривается установка для детритизации тяжеловодных отходов. В качестве блока окисления водорода автор рассматривает каталитической дожигатель, схематичное изображение которого представлено на рисунке 1.14. Реактор данной конструкции был разработан на кафедре технологии изотопов и водородной энергетики РХТУ им. Д.И. Менделеева совместно с английской компанией UKAE [70]. Конструкция представленного на рисунке 1.14 аппарата предполагает ввод водорода в трех различных точках, равномерно распределенных по высоте реактора, ввод кислорода, в свою очередь, осуществляется в крышку совместно с потоком жидкой воды, которая в данном случае используется в качестве теплоносителя для съема тепла с зерен катализатора. Выделяемое в результате экзотермической реакции окисления тепло отводится от катализатора за счет прямого контакта его зерен с водой во всем объеме аппарата.

Ранее аналогичное технологическое решение было предложено в работах [145-146]. В работе [149] используется гидрофобный Pt-катализатор марки РХТУ-3СМ в смеси с гидрофильной насадкой. Окисление водорода проводится в избытке кислорода. Авторы работы отмечают высокую степень конверсии водорода (полное его сжигание), высокую производительность аппарата по потоку сжигаемого водорода и стабильность катализатора в процессе эксплуатации. Следует отметить, что однозначные данные о времени непрерывной работы аппарата отсутствуют, а стабильность каталитических свойств РХТУ-3СМ после эксплуатации в конверторе испытывают в процессе химического изотопного обмена водорода, а не его рекомбинации с кислородом. Полученные таким образом результаты сложно считать надежными.

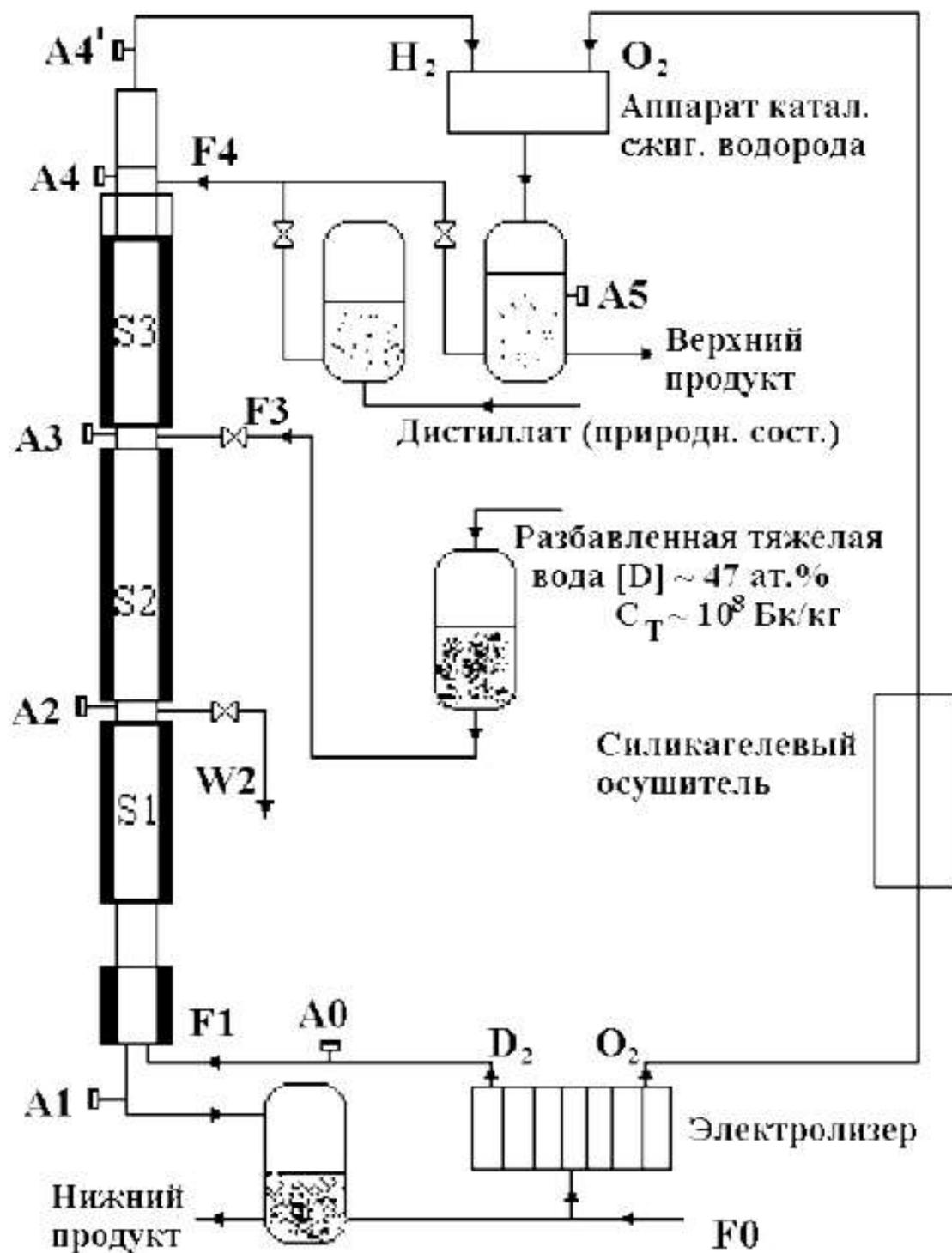


Рисунок 1.13. Принципиальная схема опытно-промышленной установки (ЭВИО – электролиз воды, изотопный обмен).

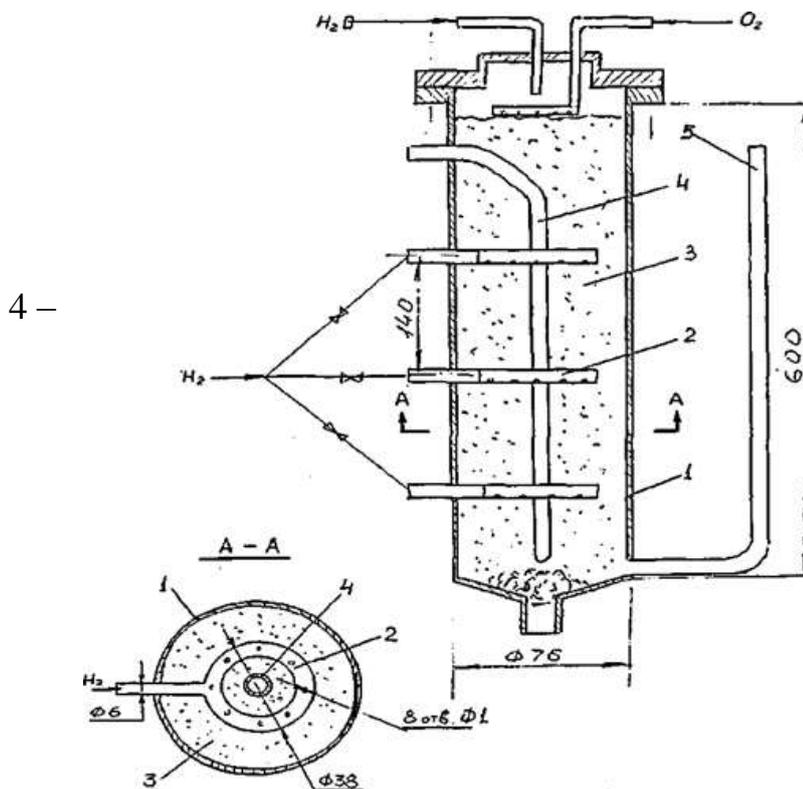


Рисунок 1.14. Эскиз каталитического дожигателя водорода [149].  
1 – аппарат, 2 – ввод водорода, 3 – масса катализатора, карман для термопары

В работе [70] представлена установка для очистки жидких радиоактивных отходов (ЖРО) от трития. Схема разработанной установки представлена на рисунке 1.15. Схема установки предполагает проведение в колонне 8 процесса химического изотопного обмена водорода в системе «вода-водород», причем в качестве ВУОП для в данной установке используется каталитическая горелка [149]. Авторами указано, что применяется катализатор марки РХТУ-3СМ, как и в работах [147-149]. К сожалению, испытания предложенной горелки в работе не представлены, однако можно сделать вывод, что поток сжигаемого водорода составляет 60 нормальных л/ч. Авторы отмечают необходимость ВУОП для данной установки для увеличения степени концентрирования трития в колонне до 200, в свою очередь отсутствие ВУОП не позволит добиться степени концентрирования более 3,5. Различие данных величин составляет практически два порядка. В литературе, однако, отсутствует информация об опыте запуска и эксплуатации данной установки.

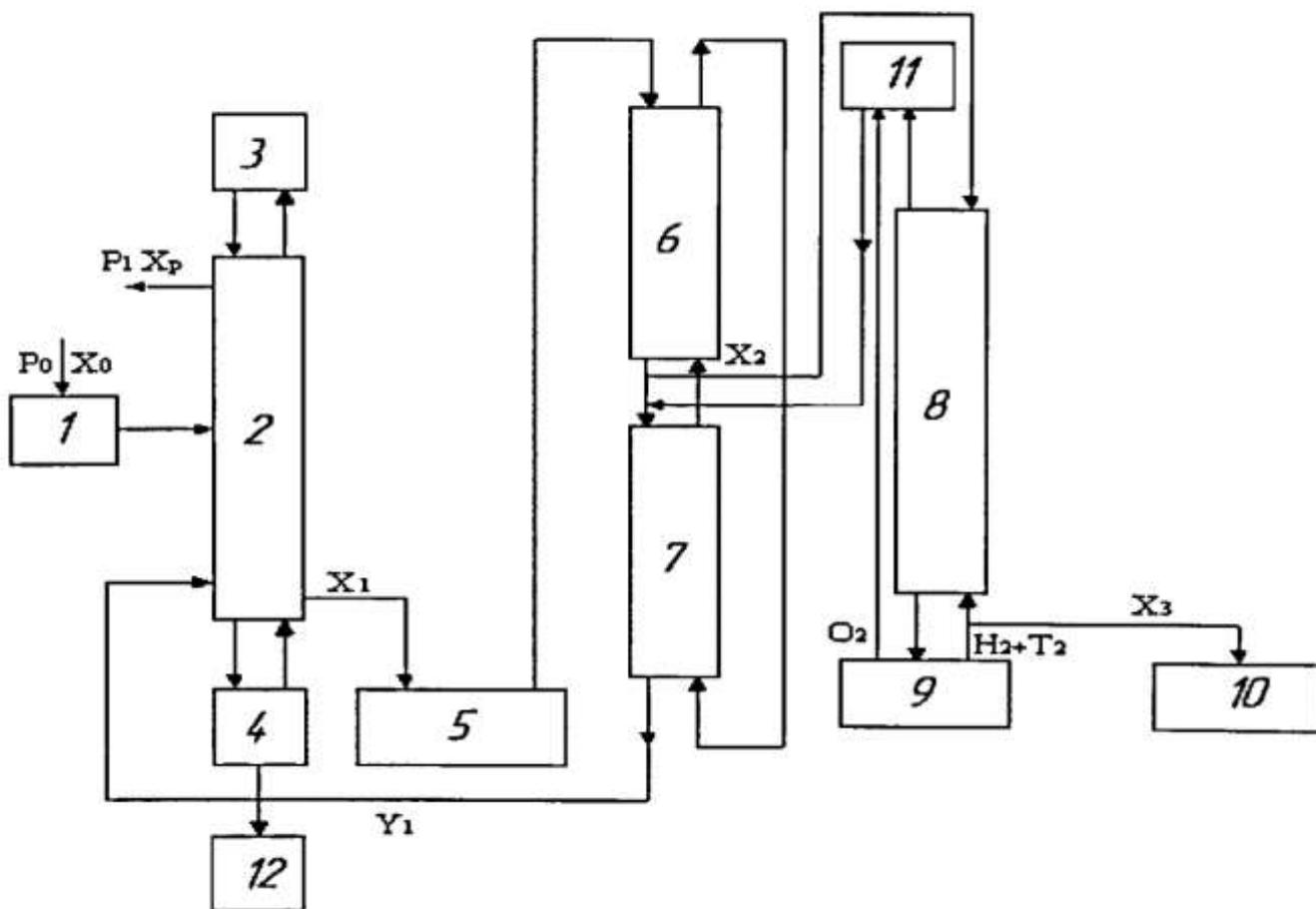


Рисунок 1.15. Установка для очистки ЖРО от трития.

1,5,12 – емкость, 2 – ректификационная колонна, 3 – конденсатор паров, 4 – куб-испаритель, 6,7,8 – колонна химического изотопного обмена, 9 – электролизер, 10 – контейнер, 11 – каталитическая горелка.

Среди зарубежных разработок ВУОП для установок химического изотопного обмена водорода можно выделить разработку канадской компании AECL. Предложенная в работе [150] технология детритизации воды, в основе которой также лежит система вода-водород, для перевода газового потока в жидкую воду использует реакцию каталитического окисления водорода в реакторе с жидкой водой (trickle-bed recombiner). Данный процесс происходит на гидрофобном платиновом катализаторе [150-155] в каталитическом конвертере, составляющем основу ВУОП. Принципиальная схема установки детритизации, а также схема и внешний вид ВУОП для данного процесса представлены на рисунках 1.16 [155] и 1.17 соответственно.

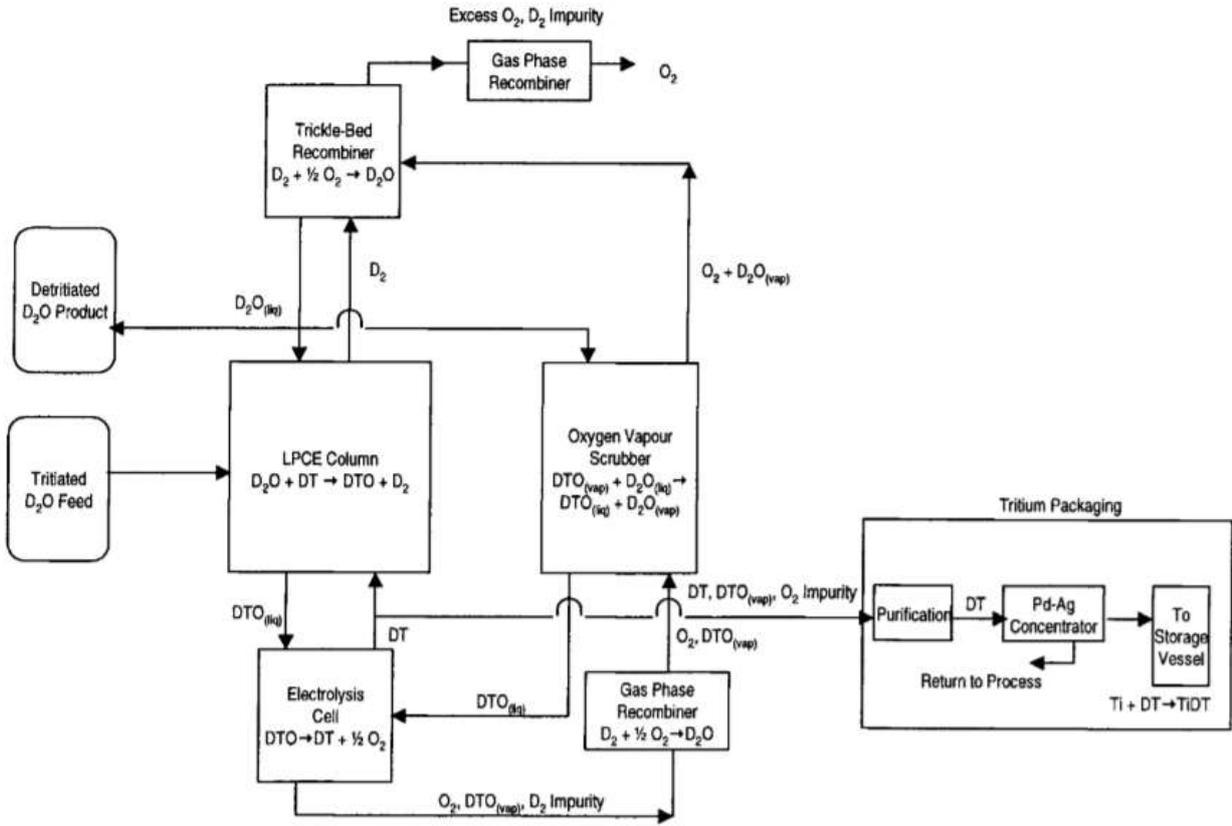


Рисунок 1.16. Схема процесса детритизации воды [155].

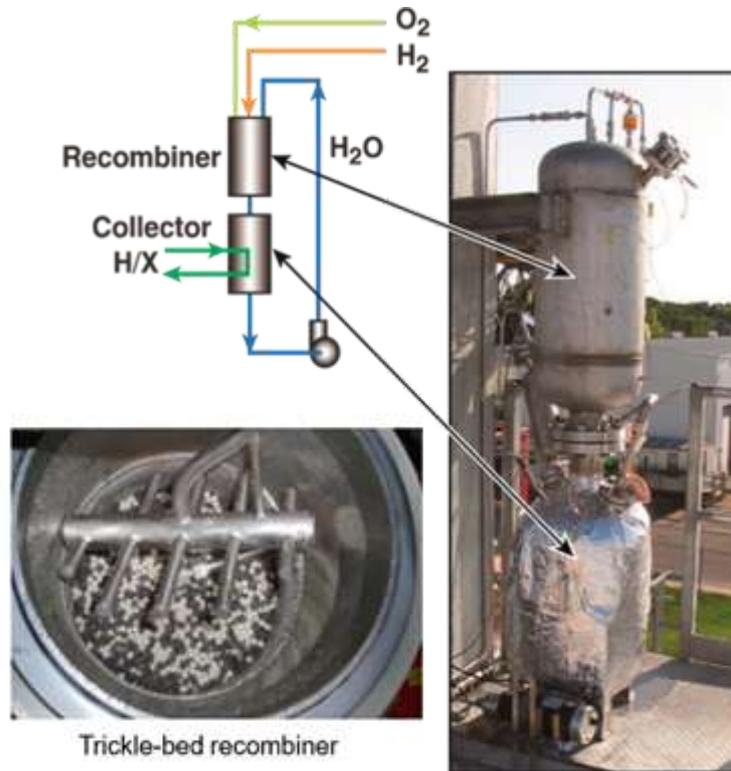


Рисунок 1.17. Принципиальная схема и внешний вид ВУОП [155].

В конверторе (recombiner) происходит окисление водорода ( $H_2$ ) в стехиометрической смеси с кислородом ( $O_2$ ). Теплосъём выделившегося в результате реакции тепла происходит потоком орошающей воды, подаваемой с помощью насоса. Орошающая вода собирается (collector), а ее температура контролируется. Жидкость, покидающая ВУОП, делится на два потока: первый замыкает циркуляционный контур воды, а второй, количественно соответствующий потоку водорода, с помощью насоса, поступает в колонну изотопного обмена. Таким образом реализуется полный перевод потока водорода в поток жидкой воды, включая целевые изотопы.

Характерной особенностью каталитического конвертора является низкая температура протекания процесса (около  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) [154], данный способ перевода молекулярного водорода в жидкую воду является наиболее безопасным на сегодняшний день. Авторами работы представлены данные длительного эксперимента (более двух лет), которые подтверждают надежность и безопасность данного реактора, а также стабильность работы катализатора в процессе окисления водорода. В данной работе показаны наиболее полные данные об успешной промышленной эксплуатации ВУОП на основе реактора окисления водорода, однако канадская технология является коммерческой тайной.

## 1.5. ВЫВОДЫ ИЗ ЛИТЕРАТУРНОГО ОБЗОРА

По проведенному обзору литературных источников можно сформулировать следующие основные выводы:

1. основной тенденцией развития современной жизни является рост энергопотребления в условиях ограничений на использование природного ископаемого углеводородного топлива, что создает возможность роста доли атомной энергетики, в том числе отечественной, на энергетическом рынке мира;
2. основной обязательной характеристикой любого атомного объекта является его безопасность и надежность эксплуатации, в том числе радиационная, в силу образования радиоактивных отходов, требующих переработки, и пожаро - взрывобезопасность, связанная с образованием и накоплением водорода;
3. водородная и тритиевая проблематики были и остаются важнейшими для нормальной эксплуатации атомного объекта, а существующие в настоящее время технологические процессы требуют постоянного совершенствования;
4. решение представленных технологических проблем в целом связано с созданием надежного и безопасного узла окисления водорода в потоках кислорода (воздуха) в высокой степени конверсии газа;
5. применение отечественных гидрофильных катализаторов окисления водорода позволяет обеспечивать безопасность атомных объектов, однако имеет ряд существенных недостатков, прежде всего, высокие температуры эксплуатации каталитических узлов, более 400 °С, необходимость предварительного подогрева и разбавления поступающей газовой смеси, затруднения при отводе тепла от зерен катализатора, относительно невысокая степень конверсии водорода;
6. применение гидрофобных катализаторов на органической основе позволяет значительно снизить температуру процесса (низкотемпературное окисление) и упростить тепло отвод от зерен катализатора, однако ограничено в силу низкой термостойкости подложки, что сужает зону применения данных катализаторов до окисления небольших концентраций водорода на отдельных установках,

- отсутствуют также промышленные испытания данных катализаторов, не определен ресурс их работы;
7. успешные зарубежные установки на основе гидрофобных катализаторов окисления водорода являются коммерческой тайной и остаются недоступными для отечественных исследователей;
  8. наиболее перспективными в настоящее время являются разрабатываемые гидрофобизированные термостабильные катализаторы окисления водорода на неорганической основе, однако данный тип катализаторов требует тщательного изучения;
  9. существующее многообразие успешных методов модификации неорганических веществ для гидрофобизации их поверхности, а также методик синтеза катализаторов окисления водорода, что позволяет успешно разрабатывать новые гидрофобизированные катализаторы для создания надежных каталитических узлов окисления водорода;
  10. наработки и данные, полученные ранее на кафедре «Технология изотопов и водородная энергетика» РХТУ имени Д.И. Менделеева, включая методики синтеза катализатора марки РХТУ-3СМ, существующие аналитические методы, разработки, связанные с созданием каталитического реактора, позволяют разработать новый термостабильный катализатор рекомбинации водорода и провести его испытания в процессе низкотемпературного окисления водорода в каталитическом конверторе.

## ГЛАВА 2. МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

### 2.1. ИСПОЛЬЗУЕМЫЕ МАТЕРИАЛЫ

В данной работе для отработки методик измерения активности катализатора в реакции окисления водорода и исследования катализатора в процессе низкотемпературного окисления водорода использовался гидрофобный Pt-катализатор марки РХТУ-3СМ на полимерном носителе [70, 147-148]. Основные характеристики катализатора представлены в таблице 2.1.

Таблица 2.1.

Основные свойства катализатора марки РХТУ-3СМ.

| Марка катализатора | Носитель                                 | Гидрофобность поверхности | Температура деформации, °С | Активный металл, масс. % | Форма, размер |
|--------------------|------------------------------------------|---------------------------|----------------------------|--------------------------|---------------|
| РХТУ-3СМ           | СДВБ сополимер стирола и дивинил бензола | гидрофобный               | ≤150                       | Pt 0,8-1,0               | 0,2-0,5 мм    |

Таблица 2.2.

Основные характеристики исходных носителей.

| Марка                                 | НП-1                           | Трилистник (TL)                | SG                                            |
|---------------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|-----------------------------------------------|
| Основная фаза                         | $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ | $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ | $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$                |
| Форма частиц                          | Экструдат (2,8±0,2)х3-4 мм     | Цилиндры 2,0х2,0-4,0 мм        | Гранулы круглой или овальной формы 4,0-6,0 мм |
| Насыпная плотность, г/см <sup>3</sup> | 0,7-0,8                        | 0,6±0,1                        | 0,7±0,1                                       |
| S уд., м <sup>2</sup> /г              | 240-260 м/г                    | 200±10                         | 340±20                                        |
| Термостойкость, °С                    | >500                           | 500-600                        | 500-600                                       |
| Общий объем пор*, см <sup>3</sup> /г  | 0,7±0,05                       | 0,7±0,05                       | 0,45±0,05                                     |
| Средний R пор*, нм                    | 9,2±0,05                       | 10,7±0,05                      | 5,2±0,5                                       |
| Прочность на истирание, %             | 99,3                           | невысокая                      | 1,8 кг/мм <sup>2</sup>                        |
| Значение угла смачивания $\theta$     | <90°                           | <90°                           | <90°                                          |

(\*-измерено в ЦКП им. Д.И. Менделеева)

В качестве исходного неорганического носителя для синтеза нового гидрофобного термостойкого катализатора использовались носители на основе  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  следующих марок: «НП-1» и «Трилистник» (производства Россия, ОАО «Редкинский катализаторный завод»), а также шарик алюминиевый марки SG (производство Китай, компания Sorbis Group), основные характеристики которых приложены в таблице 2.2.

В качестве модификаторов поверхности выбраны эмульсии полиалкилсилоксанов (ПАС) в органическом растворителе различного состава и производства, а также высокодисперсный гидрофобный диоксид кремния ОРИСИЛ М300 (производства Украина, ДП «Орисил-Калуш»), основные характеристики которого представлены в таблице 2.3.

Таблица 2.3.

Характеристики гидрофобизатора ОРИСИЛ М300.

| Наименование показателя                                                     | Норма ТУУ 24.1-31695418-002-2003           | Результаты анализа |
|-----------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------|--------------------|
| Удельная поверхность по методу БЕТ, $\text{м}^2/\text{г}$                   | 260±30                                     | 250                |
| Показатель концентрации ионов водорода pH (4% суспензии)                    | 3,5 – 5,5 (водно – этанольный раствор 1:1) | 4,0                |
| Массовая доля влаги (2 часа при 105С <sup>0</sup> )                         | 0,6                                        | 0,5                |
| Насыпная плотность<br>Неуплотненного, н/б<br>Уплотненного, н/б              | 50<br>90                                   | 45                 |
| Потери в массе при прокаливании (2 часа при 1000 С <sup>0</sup> ), %, н/б   | 2,5 (включая химически связанный углерод)  | 0,6                |
| Массовая доля диоксида кремния в пересчете на прокаленное вещество, %, н/м. | 99,8                                       | 99,9               |
| Массовая доля оксида железа, %, н/б.                                        | 0,01                                       | 0,002              |
| Массовая доля оксида алюминия, %, н/б                                       | 0,05                                       | 0,01               |
| Массовая доля диоксида титана, %, н/б                                       | 0,03                                       | 0,01               |

Частицы гидрофобного высокодисперсного диоксида кремния ( $\text{SiO}_2$ ) модифицированы силан-силоксановой эмульсией, размер частиц 5-40 нм, температура плавления  $T_{\text{пл}}=1726$  °С, температура кипения  $T_{\text{кип}}=2230$  °С.

Органо-кремниевые эмульсии представляют собой эмульсии алкилсилоксанов различной структуры, причем доказано, что, чем сложнее структура кремнийорганического радикала, тем выше термостойкость получаемого модифицированного образца [102-106]. Используются эмульсии на основе органического растворителя, представляющего собой смесь воды, сложных спиртов и ацетона производства Греция, Россия и Словения. Массовая доля сухого вещества в эмульсии составляет 3-5 %.

Методика проведения модификации образцов носителей представленными гидрофобизаторами будет подробно изложена в главе 3 настоящей работы.

## 2.2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТРУКТУРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК КАТАЛИТИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

**Определение насыпной плотности.** Для определения насыпной плотности носителя используется весовой метод. Определение проводится по следующему алгоритму:

- 1) определяется масса сухого бюкса,  $m_0$ , г;
- 2) засыпается определенный объем носителя  $V$ , мл;
- 3) измеряется масса бюкса с носителем  $m$ , г;
- 4) масса носителя  $M$ , г, вычисляется по уравнению (2.1)

$$M = m - m_0 \quad (2.1);$$

- 5) насыпная плотность  $\gamma$ , г/см<sup>3</sup>, определяется как отношение массы носителя к его объему по уравнению (2.2):

$$\gamma = M / V \quad (2.2).$$

Относительная погрешность полученных расчетных значений насыпной плотности носителей составляет не более 5%.

**Методика определения пористости полученных образцов.** Определение данной характеристики было произведено на автоматическом анализаторе удельной поверхности и пористости ASAP 2020MP (производства Micromeritics Instrument Corp., США).

Анализатор представляет собой автоматический прибор, принцип действия которого основан на адсорбции и десорбции газов на внешней и внутренней поверхностях (в порах) исследуемых образцов дисперсных и пористых веществ и материалов. Конструктивно анализатор состоит из системы дегазации и измерительной системы, оснащенной датчиками давления и температуры. Из полученных в результате измерений изотерм физической адсорбции и десорбции рассчитываются характеристики дисперсных и пористых материалов, в том числе, интегральную удельную поверхностную площадь по методам Лэнгмюра, БЭТ (метод Брунауэра-Эммета-Теллера) и ВЖН (метод Баррета-Джойнера-Халенды) рассчитываются объем пор, размер пор, распределение объема и площади поверхности пор по их размерам и др. Все используемые для измерений методики регламентированы и стандартизированы [156]. Измерения проводились в Центре коллективного пользования (ЦКП) имени Д.И. Менделеева.

**Методика исследования поверхности и определения элементного состава образцов.** Определение элементного состава так же было проведено в ЦКП. Для исследований использовался сканирующий электронный микроскоп JEOL 1610LV (JEOL, Япония). Основными преимуществами данного прибора являются надежность и точность измерений, высокое разрешение. На приборе были получены снимки поверхности методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ).

Элементный анализ образцов был проведен методом EDS. С помощью насадки на микроскоп, в данном случае энергодисперсионного спектрометра для электронно-зондового микроанализа SSD X-Max Inca Energy (Oxford Instruments, Великобритания), проведен элементный анализ внешней и внутренней поверхности образцов, определено массовое распределение элементов-маркеров по поверхности.

## Методика определения контактного угла смачивания поверхности.

Определение степени гидрофобности поверхности образцов оценивалось исходя из значений краевого угла смачивания их поверхности водой. Смачивание количественно характеризуют краевым углом  $\theta$  или  $\cos\theta$ , причем краевой угол  $\theta$  определяется как угол между касательной, проведенной к поверхности смачивающей жидкости, и смачивающей поверхности твердого тела. Угол всегда отсчитывается от касательной в сторону жидкой фазы. Касательную проводят через точку соприкосновения трех фаз. Равновесные краевые углы, рассчитанные на основе баланса сил, действующих по периметру смачивания, определяются уравнением Юнга (глава 1, раздел 1.3.1, (1.6)). Если поверхностное натяжение на границе твердое тело – газ больше, чем поверхностное натяжение на границе твердое тело – жидкость, то краевой угол  $\theta < 90^\circ$ , поверхность твердого тела – является гидрофильной. Поверхность является гидрофобной при  $\theta > 90^\circ$ .

Краевой угол смачивания находят по основным размерам капель жидкости, наносимых на твердые поверхности [101-106]. По высоте  $h$  и диаметру пятна контакта капли с поверхностью  $d$  (рисунок 2.1).



Рисунок 2.1. Изображение капли воды на поверхности носителя:

$h$  – высота капли;  
 $d$  – диаметр пятна контакта;  
 $\theta$  – угол смачивания.

Значения  $\cos\theta$  рассчитываются по формуле (2.3):

$$\cos \theta = \frac{(d/2)^2 - h^2}{(d/2)^2 + h^2} \quad (2.3).$$

Параметры капли  $h$  и  $d$  измерялись с помощью снимков капель жидкости на поверхности носителя, полученных на оптическом микроскопе, подключенном к

компьютеру, и установленной внутри камеры. Обработка снимков с целью определения параметров  $h$  и  $d$  проводилась в программе Adobe Photoshop 2015. Точность определения параметров в результате обработки изображений составляла 1 пиксель. Абсолютная систематическая погрешность определения угла смачивания поверхности равна не более  $5^\circ$ .

#### **Методика определения термостойкости модифицированного слоя.**

Сохранение гидрофобных свойств в процессе эксплуатации является важной характеристикой катализатора. Температура, при которой происходит разрушение модифицированного слоя и как следствие потеря поверхностью образца гидрофобных свойств называется пределом термического старения модифицированного слоя. Поэтому критерием термостойкости катализатора является температура, при которой длительное воздействие высокой температуры не оказывает влияния на целостность модифицированного слоя. Данные значения были определены экспериментально, методика приведена далее. Схема установки для определения термостойкости гидрофобных модифицированных покрытий представлена на рисунке 2.2.

Прокаливание образцов проводилось в керамических тиглях в печи сопротивления 1, рабочий диапазон до  $1200^\circ\text{C}$ . Контроль температуры прокаливания осуществлялся по текущему значению термопары 7, тип ТХК. Первоначально были определены значения углов смачивания ( $\theta_0$ ) для образцов при комнатной температуре. Затем проводилось прокаливание образцов при температуре ( $T$ ) в течение часа, после определялось текущее значение  $\theta$ . Прокаливание в течение 10 часов без потери гидрофобных свойств ( $\theta = \theta_0$ ) считалось показателем термостабильности гидрофобного покрытия. Потеря гидрофобных свойств после прокаливания характеризовалась  $\theta < 90^\circ$ . При значениях  $90^\circ \leq \theta \leq \theta_0$  наблюдалась частичная потеря гидрофобных свойств. Данный метод успешно апробирован и подробно представлен в работах [160-161]

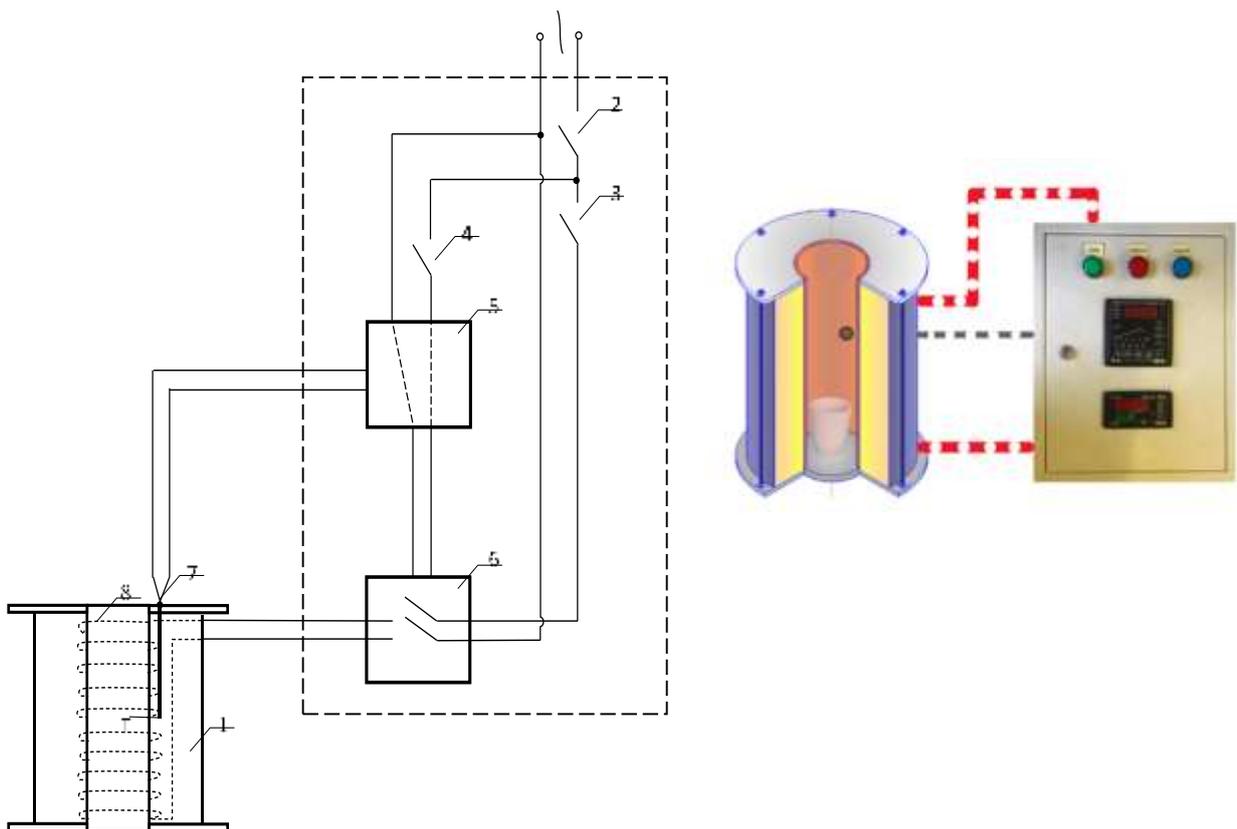


Рисунок 2.2. Схема установки для определения термостабильности модифицированных покрытий:

1-печь сопротивления, 2- тумблер включения печи, 3-автоматический выключатель силовой линии, 4- автоматический выключатель прибора ПИД, 5- ПИД ТРМ, 6- магнитный пускатель, 7- термопара, 8- обмотка печи.

Измерение всех краевых углов ( $\theta$ ) проводилось по методике, описанной выше. Испытания проводились в интервале температур 473-673К. Алгоритм эксперимента представлен на рисунке 2.3.

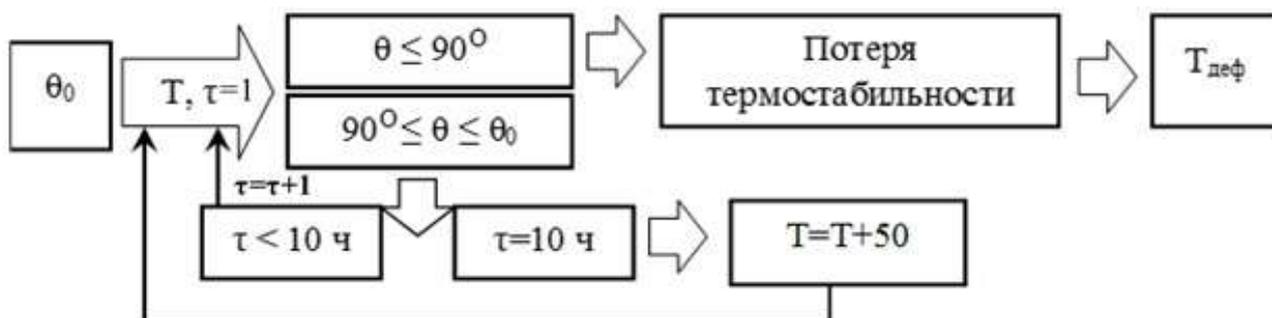


Рисунок 2.3. Алгоритм определения термостабильности модифицированных покрытий полученных образцов

## 2.3. ПОЛУЧЕНИЕ ПЛАТИНОВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК

**Методика приготовления.** Приготовление катализатора марки РХТУ-3СМ состоит из нескольких стадий, описанных в патенте RU 2307708 [70] (дата начала отсчета срока действия патента: 2006.01.31).

Методика синтеза новых термостойких гидрофобных платиновых катализаторов окисления водорода будет подробно изложена в главе 4 настоящей работы.

**Определение каталитической активности полученных катализаторов.** На рисунке 2.4 представлена схема экспериментальной установки для определения активности катализатора в отношении реакции окисления микроконцентраций водорода.

Воздух с помощью компрессора 2 подаётся на установку через контроллер 4, предназначенный для измерения и регулирования потока газа (тип MKS Type 1500 Series). Максимальная производительность компрессора составляет 30 м<sup>3</sup>/ч. Водород дозируется в основной поток с помощью контроллера потока ALICAT 3. После чего основная часть газовой смеси сбрасывается в тягу, а на реактор направляется заданный поток газовой смеси.

Газовая смесь поступает в каталитический реактор 1 (диаметром 19 мм), предварительно пройдя преднагреватель 5. Количество загружаемого катализатора составляет 10 – 30 мл. Температура потока на входе и выходе из реактора контролируется с помощью термодатчиков T<sub>1</sub> и T<sub>2</sub>. Реактор термоизолирован, снабжен электрообогревом и автоматической системой поддержания заданной температуры.

Выходящий поток газовой смеси поступает через теплообменник 6 в датчик 7 для измерения концентрации водорода. В работе использовался термокаталитический датчик OLCT-20.

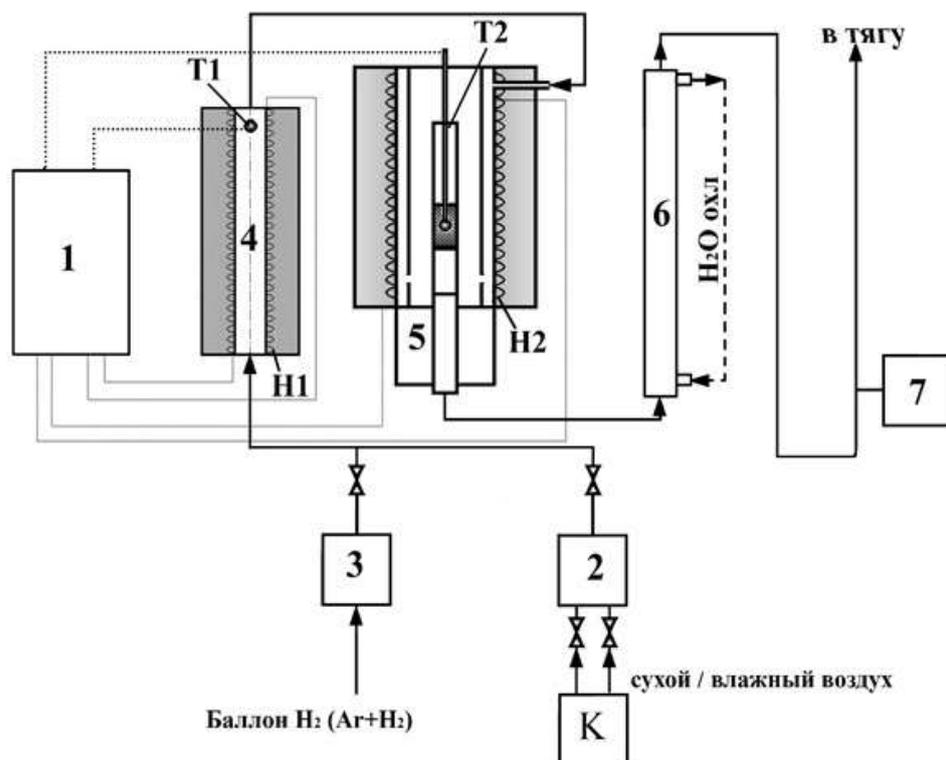


Рисунок 2.4. Схема экспериментальной установки для определения каталитической активности.

1 – каталитический реактор; 2 – компрессор; 3, 4 – контроллеры; 5 – преднагреватель; 6 – теплообменник, 7 - датчик водорода.

### Расчет кинетических характеристик катализатора.

Методика представленного выше эксперимента предполагала измерение константы скорости реакции при окислении микроконцентраций водорода в потоке. Значение концентрации кислорода в потоке поступающих газов считается постоянным на протяжении всего эксперимента. Учитывая все допущения, для расчета использовалось уравнение для реакции первого порядка (2.4).

$$k = -\frac{1}{\tau} \ln(1 - F) \quad (2.4),$$

где  $k$  – константа скорости реакции,  $\text{с}^{-1}$ ;  $F$  – степень конверсии (превращения) водорода;  $\tau$  – время контакта смеси газов со слоем катализатора,  $\text{с}$ .

Калибровочная зависимость датчика водорода имеет вид:

$$C_{in} = a \cdot C_{дат} + b \quad (2.5),$$

где  $C_{in}$  – концентрация водорода во входящем потоке, ppm;  $C_{дат}$  – показания датчика, ppm;  $a, b$  – константы калибровки.

Концентрация водорода в выходящем потоке определяется как:

$$C_{out} = a \cdot C_{дат} + b \quad (2.6),$$

где  $C_{out}$  – концентрация водорода в выходящем потоке (после слоя катализатора), ppm.

Степень конверсии водорода составляет:

$$F = \frac{C_{in} - C_{out}}{C_{in}} \quad (2.7).$$

Поток газовой смеси определяется по формуле:

$$G_r = (G_{air} + G_{H_2}) \cdot \frac{t+273}{273} \quad (2.8),$$

где  $G_{air}$  – поток подаваемого воздуха,  $\text{нм}^3/\text{с}$ ;  $G_{H_2}$  – поток подаваемого водорода,  $\text{нм}^3/\text{с}$ ;  $t$  – температура в реакторе,  $^{\circ}\text{C}$ .

Время контакта газовой смеси со слоем катализатора составляет:

$$\tau = \frac{V_{cat}}{G_r} \quad (2.9),$$

где  $V_{cat}$  – объем катализатора,  $\text{м}^3$ .

Каталитическая активность вычисляется по уравнению (2.4).

Определение энергии активации катализатора проводилось по уравнению Аррениуса (2.5):

$$k = k_0 e^{-E_A/RT}, \quad (2.10),$$

где  $k_0$  – предэкспоненциальный множитель, характеризующий частоту столкновения реагирующих молекул;  $T$  – температура протекания процесса,  $\text{K}$ ;  $R = 8,314$   $\text{Дж}/(\text{моль} \cdot \text{K})$  – универсальная газовая постоянная;  $E_A$  – экспериментальная энергия активации,  $\text{кДж}/\text{моль}$ .

Для определения наблюдаемой энергии активации использовался графический метод.

Достоверность определения значений каталитических характеристик исследуемых катализаторов, в частности, величин констант скорости реакции окисления микроконцентраций водорода, определяется точностью измерения концентрации водорода во входящем в реактор и выходящем потоках газовой смеси.

Определение концентрации водорода в потоке влажного воздуха проводится с помощью термокаталитического датчика OLCT-20, абсолютная погрешность измерений которого составляет  $\pm 5$  ppm. Перед началом каждого эксперимента датчик водорода проходит калибровку, результатом которой становится линейный график зависимости реальной концентрации водорода от измеренной (2.5). Определение линейности графика проводится с помощью коэффициента корреляции, который по Р.А. Фишеру для t-распределения должен составлять не меньше, чем граничное значение в данных условиях. Погрешности определения величин  $a$  и  $b$  (уравнение 2.5) вычисляются с помощью статистического анализа прямых линий при помощи регрессивного анализа, подробно данная методика изложена в [157]. В данном случае найденные коэффициенты  $a$  и  $b$  случайные величины, поэтому для них вычисляются доверительные интервалы  $(a \pm \Delta a)$  и  $(b \pm \Delta b)$  по закону сложения случайных ошибок. Поскольку в уравнении (2.4) используются не абсолютные значения концентраций водорода, а их разность, рассчитанная для степени конверсии водорода по уравнению (2.7), абсолютные ошибки определения входящей и выходящей концентраций водорода суммируются также по закону сложения ошибок.

$$\frac{\Delta C}{C} = \sqrt{\left(\frac{\Delta a}{a}\right)^2 + \left(\frac{\Delta b}{b}\right)^2} \quad (2.11),$$

$$\frac{\Delta F}{F} = \sqrt{\left(\frac{\Delta C_{in} + \Delta C_{out}}{C_{in} - C_{out}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta C_{in}}{C_{in}}\right)^2} \quad (2.12),$$

$$\frac{\Delta K}{K} = \sqrt{\left(\frac{\Delta F}{F}\right)^2 + \left(\frac{\Delta \tau}{\tau}\right)^2} \quad (2.13),$$

где  $\Delta$  – абсолютная погрешность величины.

Из уравнений (2.11-2.13) следует, что относительная ошибка измерения величины константы скорости обратно пропорциональна значению этой величины. Следует отметить, что относительная ошибка измерения не превышает для данного метода 10% для значений констант, равных не более  $1\text{c}^{-1}$ .

Расчет наблюдаемых значений энергии активации реакции окисления основан на графоаналитическом методе определения тангенса угла наклона прямой, полученной в линеаризованных координатах (2.14) уравнения Аррениуса (2.10). В данном случае расположение прямой линии определяется исключительно погрешностью измерения

констант скорости реакции, поскольку погрешность прямого измерения температуры не превышает 0,1°C. Таким образом, относительная ошибка в определении наблюдаемой энергии вычисляется по формуле (2.15).

$$-\ln K = \frac{E_A}{R} \left( \frac{1}{T} \right) \quad (2.14)$$

$$\frac{\Delta E_A}{E_A} = \sqrt{\sum_{i=1}^n \left( \frac{\Delta K}{K} \right)^2} \quad (2.15),$$

где  $\Delta$  – абсолютная погрешность измеряемой величины,  $n$  – количество констант скорости реакции окисления, использованное для расчета наблюдаемой энергии активации.

Вычисление доверительного интервала проводится для всех расчетных величин, используемых в работе. Относительная погрешность всех измерений не превышает 10%.

#### 2.4. ИССЛЕДОВАНИЯ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО ОКИСЛЕНИЯ ВОДОРОДА В КАТАЛИТИЧЕСКОМ КОНВЕРТОРЕ НА ОСНОВЕ ГИДРОФОБНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

Для исследования процесса низкотемпературного каталитического окисления водорода был использован экспериментальный стенд, принципиальная схема которого представлена на рисунке 2.5.

Основными узлами установки являются: источник водорода и кислорода – электролизёр с твёрдо-полимерным электролитом; узел каталитического окисления; циркуляционный контур для снятия тепла.

Водород и кислород, предварительно пройдя теплообменники 3 и 4, охлаждаемые водопроводной водой, поступают в конвертор 1. Снятие тепла, выделяемого в ходе реакции, происходит потоком орошающей воды, которая, покидая конвертор, поступает в приемную ёмкость 5, откуда с помощью перистальтического насоса 6 вновь подаётся на орошение конвертора.

Для обогрева теплообменника 7 и поддержания необходимой температуры потока орошающей воды использовался циркуляционный термостат LOIP LT-116 А 8.

Температурный диапазон данного термостата составляет  $5 \div 100^\circ\text{C}$ , а погрешность установления заданной температуры  $\pm 0,2^\circ\text{C}$ .

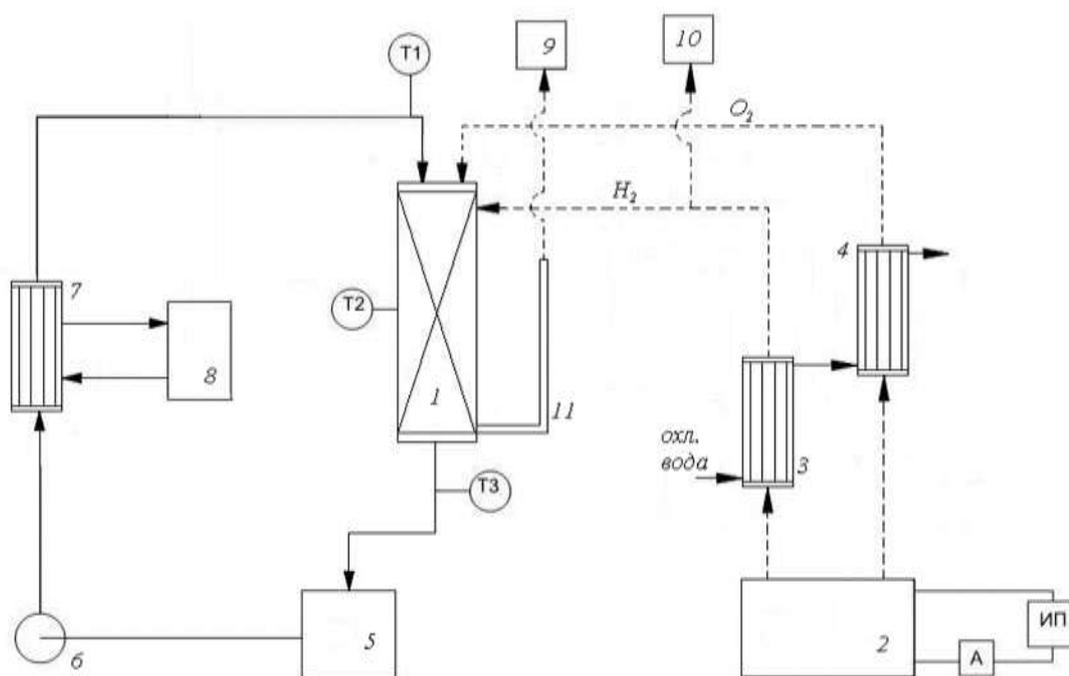


Рисунок 2.5. Схема экспериментального стенда для испытания каталитического конвертора водорода на основе гидрофобных катализаторов.

1 – конвертор; 2 – электролизёр; 3, 4, 7 – теплообменники; 5 – накопительная ёмкость; 6 – перистальтический насос; 8 – термостат; 9 – газоанализатор; 10 – сброс на атмосферу; 11 – патрубок для сброса избыточных газов; А – амперметр; ИП – источник питания;  $T_1$ ,  $T_2$ ,  $T_3$  – термопары.

Количество подаваемого в конвертор водорода определялось по закону Фарадея:

$$G_{\text{H}_2} = \frac{I \cdot n \cdot 3600 \cdot 11,2}{F} = 6,25 \cdot I \quad (2.16),$$

где  $I$  – сила тока, А;  $n$  – число электрохимических ячеек в электролизёре ( $n = 15$ );  $F = 96490$  Кл/моль – число Фарадея.

Непосредственно каталитический конвертор водорода представляет собой полуотрубную трубу из нержавеющей стали диаметром  $54 \times 2$  мм ( $34 \times 2$  мм) и высотой 30 см. Подача водорода осуществляется через патрубок в форме полого кольца 3 с отверстиями диаметром 1 мм. В крышке реактора расположены вводы орошающей воды 1 и кислорода 2. Внизу расположен патрубок для отвода продуктов реакции и избыточных газов 4. В днище также расположен патрубок для вывода жидкой воды. Общий загружаемый объем аппарата равен 620 мл (200 мл). Внутри реактора на всем

его протяжении расположен герметичный карман для термопары 5, что позволяет измерять температуру непосредственно в слое каталитической смеси. Конструкция аппарата представлена на рисунке 2.6.

В аппарат загружается смесь гидрофобного катализатора и гидрофильной компоненты. Заданный объем катализатора в мл зависит от марки катализатора и цели испытаний. Соотношение гидрофобного катализатора и гидрофильной составляющей (насадки или носителя) также меняется в зависимости от эксперимента.

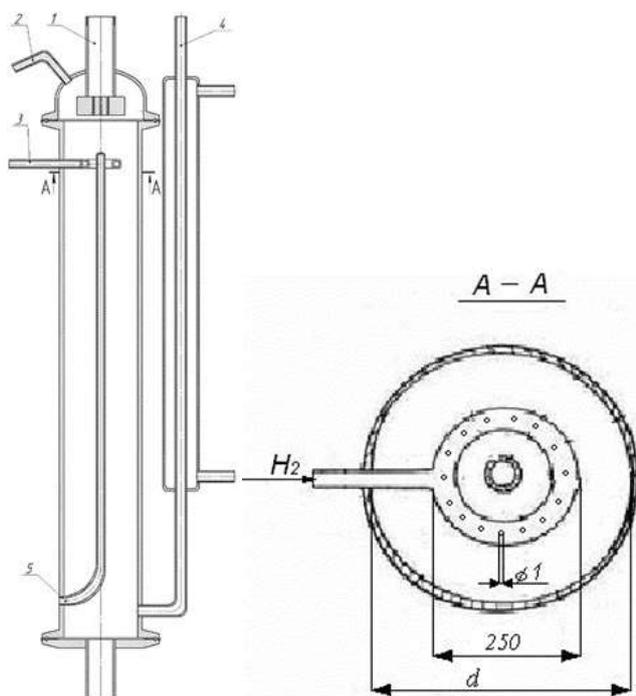


Рисунок 2.6. Эскиз конвектора водорода.

Перед запуском установки необходимо:

- убедиться в целостности всех ее элементов и соединительных коммуникаций, а также правильности соединения их между собой;
- проверить наличие воды в электролизере, в случае ее недостатка, долить воду до необходимого уровня;
- убедиться в правильности подключения термопар;
- включить вытяжную вентиляцию;
- перекрыть линию подачи водорода в конвертор;

- проверить состояние источника питания (ИП) электролизера, а именно, убедиться, что ручка управления током находится в крайнем левом положении, тумблер «Сеть» находится в положении «выключено»;

- убедиться, что источник питания подключен к электросети с напряжением 220 В.

Для запуска установки необходимо:

- пустить подачу охлаждающей воды на термостат 8 и теплообменники 3 и 4;
- включить термостат 8 и установить заданную температуру T°C;
- включить перистальтический насос 6 и установить заданное значение скорости подачи воды;
- при достижении в реакторе 1 заданной температуры T°C включить источник питания (ИП);
- ручкой регулировки тока установить величину тока 2А (что соответствует 13 л/час водорода);
- поток водорода направить на вспомогательную линию (в сброс 10);
- через 20 минут перевести поток водорода на конвертор;
- увеличивать значения величины тока на 2А каждые 15-20 мин и следить за показаниями газоанализатора 9.

После завершения работы на установке, необходимо:

- понизить величину значения тока до 3А; переключить линию подачи водорода с конвертора в сброс;
- спустя несколько минут понизить показания тока до нуля, переведя ручку регулирования тока в крайнее левое положение; выключить тумблер «Сеть» на задней панели источника питания;
- отключить термопары; выключить термостат; выключить перистальтический насос; прекратить подачу охлаждающей воды;
- обеспечить продув конвертора потоком сухого азота для удаления сконденсированной воды из пор катализатора в течение 15-20 минут.

**Расчет теплового баланса процесса окисления в каталитическом конверторе.** При сгорании одного моль водорода выделяется 242 кДж тепла. В ходе

реакции образуются пары воды. В процессе конденсации паров и охлаждении образовавшейся воды до конечной температуры, также выделяется некоторое количество тепла. Для определения параметров низкотемпературного окисления необходимо рассчитать тепловой баланс процесса, а значит вычислить количества тепла, выделившегося в результате реакции и отведенного теплоносителем.

Общее количество выделенного тепла можно рассчитать по уравнению (2.17).

$$Q_{\text{выд}} = \Delta H \cdot n_{H_2} + r_{H_2O} \cdot L_{\text{обр}} + c_{H_2O} \cdot L_{\text{обр}} \cdot (100 - T_{\kappa}) \quad (2.17),$$

где  $r_{H_2O}$  – удельная теплота парообразования, равная 125,6 кДж/моль;  $c_{H_2O}$  – удельная теплоёмкость воды, равная 75,9 Дж/моль·К;  $L_{\text{обр}}$  – количество воды, моль/с; образовавшейся в ходе реакции,  $T_{\kappa}$  – температура на выходе из конвертера,  $T_0$  – температура на входе в конвертор.

Количество отведенного тепла орошающей водой вычисляется по уравнению (2.18).

$$Q_{\text{отв}} = c_{H_2O} \cdot L_{\text{орош}} \cdot (T_{\kappa} - T_0) \quad (2.18).$$

Тепловой баланс процесса окисления водорода в каталитическом конвертере выглядит следующим образом (2.19):

$$\Delta H \cdot n_{H_2} + r_{H_2O} \cdot L_{\text{обр}} + c_{H_2O} \cdot L_{\text{обр}} \cdot (100 - T_{\kappa}) = c_{H_2O} \cdot L_{\text{орош}} \cdot (T_{\kappa} - T_0) \quad (2.19).$$

О воспроизводимости проведенных экспериментов, полученных расчетных значений и высокой эффективности отведения тепла свидетельствует сходимость представленного теплового баланса, а именно равенство значений выделившегося и отведенного тепла.

Следует отметить, что в процессе данного эксперимента большое влияние на сходимость теплового баланса процесса низкотемпературного окисления водорода оказывают потери тепла в окружающую среду через стенку конвертора, теплообменника, а также обвязку аппаратов. Для определения величины потерь тепла перед проведением каждого исследования проводился «холостой пуск» конвертора, который заключался в полном повторении методики пуска, эксплуатации, а затем остановки каталитического конвертора, однако подвод водорода в конвертор не

производился. После эксперимента также проводился расчет теплового баланса «холостого опыта» при равенстве количества выделившегося тепла нулю. Расчет потерь тепла проводился по уравнению:

$$Q_{\text{пот}} = C_{H_2O} \cdot L_{\text{орош}} \cdot (T_0^{\text{хол}} - T_k^{\text{хол}}) \quad (2.19a),$$

Где  $T_0^{\text{хол}}$  – температура на входе в конвертор при проведении «холостого пуска»,  $T_k^{\text{хол}}$  – температура на выходе из конвертера при проведении «холостого пуска».

При расчете значений выделившегося и отведенного тепла, непосредственно измеряемыми величинами являются ток  $I$ , температура  $T$  и поток орошающей воды  $L_{\text{орош}}$ . Приборные погрешности при определении данных величин составляют  $\Delta I=0,1$  А;  $\Delta T=0,1^\circ\text{C}$ . В расчет количества выделившегося тепла основную погрешность вносит погрешность измерения тока, поскольку количество окисляемого водорода вычисляется по уравнению Фарадея (2.16), а поток образовавшейся воды также равен потоку окисленного водорода.

Поток орошающей воды определяется по калибровочному графику перистальтического насоса. Максимальная номинальная производительность насоса составляет 36 л/час. Так как производительность насоса зависит от высоты нагнетающего патрубка и давления на выходе из него, то необходимо провести предварительную калибровку насоса и рассчитать уравнение зависимости действительного потока орошающей воды от номинального. Обработка калибровочной зависимости проводится при помощи регрессионного анализа для статистической обработки прямых линий (2.20).

$$L_{\text{действ}} = (a \pm \Delta a) \cdot L_{\text{ном}} \quad (2.20).$$

Относительные погрешности определения выделившегося и отведенного тепла рассчитываются по закону сложения ошибок для случайных погрешностей по уравнениям (2.21-2.22).

$$\frac{\Delta Q_{\text{выд}}}{Q_{\text{выд}}} = \sqrt{3\left(\frac{\Delta I}{I}\right)^2 + \left(\frac{\Delta T}{T}\right)^2} \quad (2.21),$$

$$\frac{\Delta Q_{\text{отв}}}{Q_{\text{отв}}} = \sqrt{\left(\frac{\Delta a}{a}\right)^2 + \left(\frac{2\Delta T}{T_k - T_0}\right)^2} \quad (2.22).$$

Сходимость теплового баланса определяется по равенству отведенного и выделившегося тепла в процессе низкотемпературного каталитического окисления водорода.

**Проведение ускоренного «старт-стоп» стресс-тестирования стабильности свойств катализатора.** Одной из важнейших характеристик любого промышленного катализатора является ресурс его работы, который должен составлять тысячи часов эксплуатации без падения рабочих характеристик установки. В настоящей работе разрабатывается катализатор окисления водорода в стехиометрической смеси с кислородом для конвертора, являющегося центральным элементом ВУОП установки разделения изотопов. Установки данного типа работают в непрерывном и/или периодическом режимах в течение длительного времени (более 10000 часов) [125, 143-144, 147, 151-154]. Для обеспечения их нормального функционирования сравнимым ресурсом работы должен обладать и конвертор на основе разрабатываемого катализатора. Однако проведение столь длительных испытаний в лабораторных условиях затруднительно. Из литературных источников известны методы проведения ускоренных стресс-тестирований платиновых катализаторов для электрохимических рекомбинаторов водорода, направленные на определение стабильности их свойств [162-163]. Условия стресс-тестирования задаются таким образом, чтобы максимально ускорить процессы разрушения носителя, агломерации и растворения платиновых частиц, обеспечив значительный износ катализатора в сжатые сроки.

В работах [164-166, 168] представлена методика ускоренного «старт-стоп» испытания катализатора. Методика включает циклирование процессов «пуск-выхода на рабочий режим-остановка» каталитического конвертора с определенной загрузкой катализатора. Среднее количество циклов составляет 50. Общее время в рабочем режиме около 40 часов. Методика проведения одного цикла пуск-рабочий режим-остановка конвертора полностью соответствует изложенной в разделе 2.4. Испытания катализаторов в процессе ускоренного «старт-стоп» стресс-тестирования позволяют обеспечить максимальное падение характеристик катализаторов низкотемпературного окисления водорода. Основными факторами дезактивации

катализаторов в данном процессе являются локальные перегревы зерен катализатора и образование перегретого водяного пара, приводящие к разрушению носителя, а также растворению и агломерации частиц платины в рабочем режиме, конденсация паров воды и снижение степени гидрофобности катализатора в процессе остановки конвертора, что влияет на стабильность его свойств в режиме повторного пуска. Повторение циклов пуск-рабочий режим-остановка обеспечивает быструю деградацию и дезактивацию катализатора процесса низкотемпературного окисления водорода, что позволяет в лабораторных условиях определить стабильность свойств и долговечность образцов. В качестве катализаторов сравнения для разрабатываемого катализатора на основе литературных данных был выбран полимерный платиновый катализатор марки РХТУ-3СМ [70, 101-106] и японский гидрофобизированный катализатор Pt/SiO<sub>2</sub> [129]. Методика ускоренного «старт-стоп» стресс-тестирования для катализаторов низкотемпературного окисления водорода изложена в работах [164-166,168]

## 2.5. ЛАБОРАТОРНЫЙ ПУСК УСТАНОВКИ ХИМИЧЕСКОГО ИЗОТОПНОГО ОБМЕНА (ХИО) В СИСТЕМЕ «ВОДА-ВОДОРОД».

Для апробации и определения работоспособности верхнего узла обращения потоков на основе каталитического конвертора, загруженного разработанным катализатором, был проведен запуск установки, реализующей процесс ХИО, схема которой представлена на рисунке 2.7.

Основными узлами данной установки являются противоточная колонна ХИО, НУОП – электролизёр и ВУОП на основе низкотемпературного каталитического конвертора, конструкция и особенности которого описаны в разделе 2.10.1.

Поток водорода, образующийся в результате разложения воды в электролизёре 1, поступает в насытительную часть колонны 4, обогрев рубашки которой производится с помощью термостата 11. Поток водорода после насыщения парами воды, подается в КХИО 3, рабочая температура в которой поддерживается термостатом 10. По мере прохождения потока водорода в колонне происходит его обеднение по тяжелому изотопу водорода – тритию. На выходе из колонны поток парогазовой смеси

поступает в низкотемпературный каталитический конвертор 2. Схема подключения ВУОП и колонны оригинальна и разработана автором данного исследования [162].

В конвертор 2, одновременно с потоком водорода, из баллона *Б1* поступает кислород, подача которого регулируется газовым контроллером *G*. В реакторе происходит перевод потока газа в поток жидкой воды в процессе каталитического окисления. Теплосъём реакционного тепла происходит с помощью потока орошающей воды, которая предварительно нагревается в теплообменнике 6, и с помощью перистальтического насоса 9 подается в конвертор 2. Температура в теплообменнике 6 контролируется с помощью термостата 5. На выходе из патрубка для отходящих газов (подробное описание конвертора представлено в разделе 2.10.1. рисунок 2.6) установлен холодильник-конденсатор 8 для конденсации паров воды в потоке отходящих газов. Образовавшийся конденсат самотеком объединяется с потоком орошающей и образовавшейся после окисления воды. После холодильника-конденсатора 8 газовый поток отправляется в сброс.

Для контроля полноты протекания процесса окисления водорода после конденсатора 8 установлен газоанализатор водорода *H*. Отбор проб воды, поступающей в верхнее сечение колонны, производится с помощью вентиля *В1*. Контроль рабочей температуры реактора окисления 2 и достаточная эффективность теплоотдачи контролируется с помощью термопар *T1* и *T2* на входе и на выходе из конвертора 2 соответственно.

Жидкость, выходящая из ВУОП, делится на два потока: первый замыкает циркуляционный контур орошающей воды и снова поступает в насос 9, а второй, количественно соответствующий потоку водорода, поступает в КХИО 3.

Вода по мере протекания в колонне обогащается тритием. Тритиевый концентрат поступает в ёмкость *E1*, из которой далее возвращается в электролизёр 1. Отбор проб воды, выходящей из нижнего сечения КХИО и содержащей радиоактивный изотоп, осуществляется с помощью вентиля *В2*.

Поток кислорода, образовавшийся в ходе реакции разложения воды в электролизёре 1, поступает в холодильник-конденсатор 7, охлаждаемый водопроводной водой. Данный узел предусмотрен с целью улавливания паров

тритированной воды, выходящих в составе парогазовой смеси кислородной линии электролизёра. Таким образом, предотвращается выход радиоактивного изотопа водорода трития из замкнутого объёма рабочей установки, реализующей процесс ХИО в системе «вода-водород». Очищенный газ отправляется в сброс, а образовавшийся конденсат тритированной воды поступает в ёмкость *E2*.

Для обеспечения пожаро-взрывобезопасности при работе с водородом на водородной линии электролизёра предусмотрена продувка всей установки, реализуемая с помощью инертного газа – азота из баллона *B2*.



Перед запуском установки ХИО с разработанным ВУОП необходимо:

- 1) загрузить каталитический конвертор гидрофобным катализатором и гидрофильным носителем;
- 2) убедиться в целостности всех элементов колонны и соединительных коммуникаций, а также правильности их соединения между собой;
- 3) залить требуемый объем орошающей воды в каталитический конвертор и в сопутствующие к нему коммуникации;
- 4) включить вытяжную вентиляцию;
- 5) открыть баллон *Б1* с кислородом ОСЧ.

Запуск установки ХИО с разработанным ВУОП:

- 1) пустить подачу охлаждающей воды на электролизёр *1*;
- 2) включить криостат *5* и установить заданную температуру  $T^{\circ}\text{C}$  ( $70^{\circ}\text{C}$ );
- 3) включить термостат *11* для подогрева рубашки и установить необходимую температуру  $T^{\circ}\text{C}$  ( $62^{\circ}\text{C}$ );
- 4) включить термостат *10* для подогрева колонны и установить необходимую температуру  $T^{\circ}\text{C}$  ( $60^{\circ}\text{C}$ );
- 5) после достижения заданных температур на криостате *5* и на термостатах *10,11* установить на контроллере необходимый поток кислорода из баллона *Б1* с помощью газового контроллера ALICAT *G*, мл/мин.;
- 6) из баллона *Б2* произвести напуск азота для продувки колонны и составляющих коммуникаций в течение 10-15 мин., после окончания закрыть баллон *Б2*;
- 7) включить насос *9* установить поток 170 мл/мин.;
- 8) по показаниям термопары *T1* убедиться в выходе конвертора в рабочий режим (диапазон температур входящего потока орошающей воды  $60-65^{\circ}\text{C}$ );
- 9) подать ток на электролизёр *1* и одновременно открыть баллон *Б1*;
- 10) убедиться в протекании процесса окисления водорода по изменению показаний температуры термопары *T2*;
- 11) внимательно следить за работой конвертора и по первым каплям жидкости, поступающим в верхнее сечение колонны, отметить запуск противоточного процесса;

- 12) дождаться выхода установки в стационарный режим;
- 13) в процессе работы производить отбор проб воды стекающей с верхнего и нижнего сечения колонны.

Порядок отключения установки ХИО с разработанным ВУОП:

- 1) отключить подачу тока на электролизёр 1;
- 2) перекрыть баллон с кислородом B1;
- 3) включить продувку азотом из баллона B2 в течение 15мин.;
- 4) отключение термостатов 10,11 и криостата 5, насоса 9;
- 5) закрыть баллон B2, отключить охлаждающую воду, выключить тягу;
- 6) слить конденсат из ёмкости E2 в ёмкость для хранения РАО.

Для каждого эксперимента осуществлялась проверка сходимости материального баланса, основанного на схеме, представленной на рисунок 2.8. На рисунке 2.8 изображено изменение концентрации трития в колонне изотопного обмена, где, 1 – насадочный слой (спирально-призматическая насадка СПН 2\*2\*0,2), 2 – смешанный слой (СПН и гидрофобный платиновый катализатор марки РХТУ-3СМ в соотношении 4:1).

Уравнение материального баланса по воде для насадочного слоя:

$$L_{H_2O} \cdot x'_H + G_{H_2O} \cdot z_H = L_{H_2O} \cdot x_H + G_{H_2O} \cdot z'_H \quad (2.23)$$

Число единиц переноса  $n_{oy}$  (ЧЕП) находится по уравнению:

$$n = \frac{\Delta y}{\Delta y_{cp}} = \frac{y'_B}{\Delta y_{cp}}, \quad (2.24)$$

$$\Delta y_{cp} = \frac{\Delta y_{\delta} - \Delta y_m}{\ln(\Delta y_{\delta} / \Delta y_m)}, \quad (2.25)$$

$$\Delta y_{\delta} = \frac{x'_B}{\alpha}, \quad (2.26)$$

$$\Delta y_m = \frac{x'_H}{\alpha} - y'_H, \quad (2.27)$$

где  $\alpha$  – коэффициент разделения ХИО в системе жидкая вода – водород при заданной температуре в колонне.

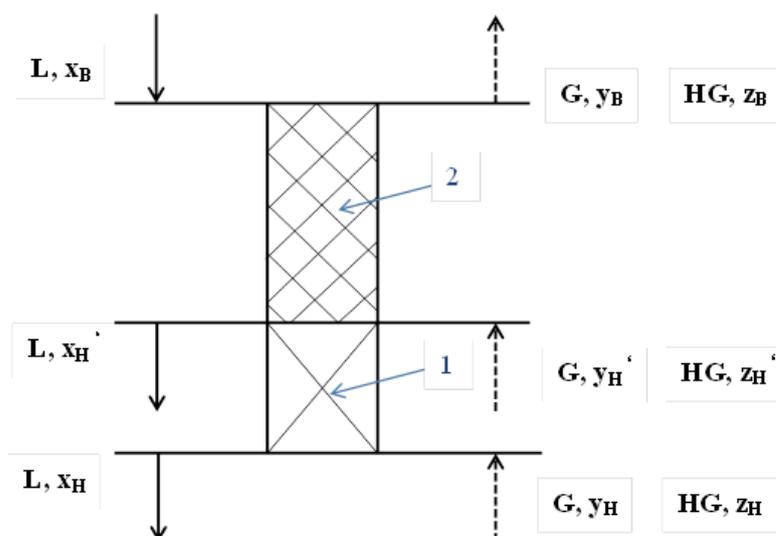


Рисунок 2.8. Изменение концентраций трития в жидкостных и газовых потоках в колонне изотопного обмена.

$G$  – поток водорода,  $GH$  – поток паров воды при температуре колонны,  $H$  – влажность при температуре колонны,  $L$  – поток жидкой воды, проходящей через колонну;  $z'_H$  и  $z_H$  – концентрации трития в парах воды, поступающих в колонну внизу смешанного слоя насадки и катализатора и внизу насадочного слоя, соответственно,  $z_B$  – концентрация трития в парах воды, покидающих колонну изотопного обмена, вверху смешанного слоя насадки и катализатора;  $x_H$  и  $x'_H$  – концентрации трития в жидкой воде покидающей колонну внизу и вверху нижнего насадочного слоя, соответственно,  $x_B$  – концентрация трития в питающей воде вверху;  $y_H = y_H'$  – концентрации трития в водороде, поступающем в колонну, внизу и вверху нижнего насадочного слоя.

Соотношение потоков в колонне:

$$\lambda = G_{H_2} / L_{H_2O} \quad (2.28)$$

Высоту единицы переноса  $h_{oy}$  (ВЕП), можно определить по ЧЕП и высоте насадочной части колонны  $H$ :

$$h_{oy} = H / n_{oy} \quad (2.29)$$

Объёмный коэффициент массопередачи  $K_{oyv}$  можно рассчитать, используя значение  $h_{oy}$

$$K_{oyv} = G_{H_2} / (S \cdot h_{oy}), \quad (2.30)$$

где  $S$  – площадь сечения колонны.

Высота эквивалентной теоретической ступени (ВЭТС) рассчитывается по величине ВЕП:

$$h_3 = h_{oy} \cdot \frac{\alpha}{\alpha - \lambda} \ln\left(\frac{\alpha}{\lambda}\right) \quad (2.31)$$

В качестве нижнего узла обращения потоков в установке ХИО использовался электролизёр с твёрдо-полимерным электролитом (ТПЭ), принципиальная схема одной ячейки которого представлена на рисунке 2.9.

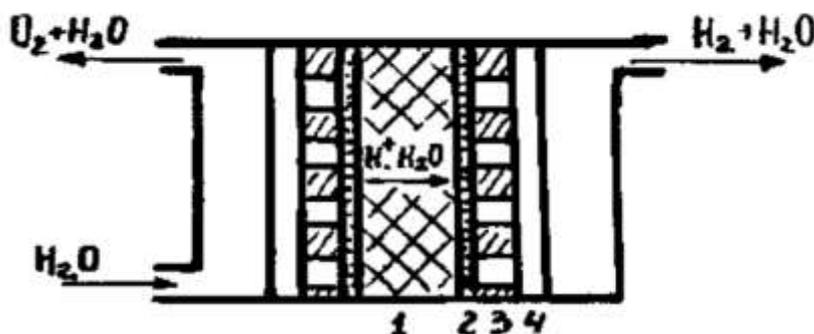


Рисунок 2.9. Схема элементарной электролизной ячейки (ТПЭ)

Количество подаваемого в конвертор водорода зависит от силы тока, подаваемого на электролизёр, и определяется по электрохимическому закону Фарадея (2.16).

Максимально возможная производительность электролизёра по потоку водорода составляет 100 л/час. По характеристикам используемого электролизёра известно, что кислородная линия на выходе из электролизёра имеет остаточные пары водорода не более 0,8 об. %, также и в потоке водорода, выходящего из электролизёра в колонну ХИО, содержатся пары кислорода, концентрация которых не превышает 0,8 об. %.

Любой процесс электролиза сопровождается перераспределением изотопов водорода, которое характеризуется коэффициентом разделения  $\alpha_{\text{электр}}$ . Из таблицы [138, с. 179] известно, что при температуре работы колонны (60 °С)  $\alpha_{\text{H-T}}$  (табл.) составляет 11,8.

Для определения  $\alpha_{\text{электр}}$  была проведена серия опытов, результаты которой представлены на графике, показанном на рисунке 2.10.

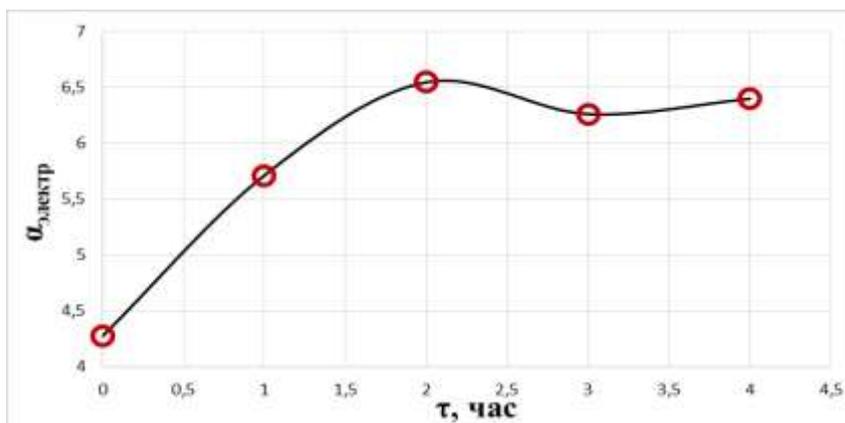


Рисунок 2.10. Определение значения коэффициента разделения электролизёра.

По полученному графику было найдено значение  $\alpha_{\text{электр}} = 6,4$ . Значения  $\alpha_{\text{электр.}}(\text{ЭКСП.})$  и  $\alpha_{\text{электр.}}(\text{ТАБЛ.})$  отличаются практически в два раза, что связано с особенностями эксплуатации электролизёра с ТПЭ.

Изотопный анализ с целью определения концентрации трития проводили жидкостным сцинтилляционным методом на приборе Tri-Carb-2810 TR. Объем сцинтилляционного коктейля для измерений составлял 4,6-5,0 см<sup>3</sup>, который состоял из 0,1 (0,5 см<sup>3</sup> при меньшей концентрации трития) анализируемой пробы воды и 4,9 см<sup>3</sup> сцинтиллятора Ultima Gold. Калибровка, пробоподготовка и анализ проб на приборе описаны в руководстве пользователя.

$$\text{Расчёт ведётся по формуле: } A_{\text{уд}} = \frac{(I - I_o)}{V}, \text{ Бк/мл,} \quad (2.32)$$

где  $I$  – измеренная активность, Бк;  $I_o$  – фон сцинтиллятора, Бк;  $V$  – объём помещённой во флакон анализируемой пробы, мл.

Если после измерения проба разбавлена по изложенной выше методике, то расчет удельной активности анализируемой пробы ведётся по формуле:

$$A_{\text{уд}} = (I - I_o) \cdot (V_3 + V_1) / (V_1 \cdot V_2), \text{ Бк/мл,} \quad (2.33)$$

где  $I$  – измеренная активность, Бк;  $I_o$  – фон сцинтиллятора, Бк;  $V_1$  – объём помещённой во флакон анализируемой пробы, мл;  $V_2$  – объём смеси сцинтиллятора и пробы, взятый из флакона, мл;  $V_3$  – объём сцинтиллятора.

Существенное влияние на значение концентрации трития в пробах оказывают случайные и систематические ошибки. В данной работе производилась периодическая калибровка используемых пипеток и самого прибора (Tri-Carb).

прибора Tri-Carb проводилась самокоррекция и нормализация всех параметров, используемых для перевода подсчитанных импульсов в активность трития, что снижает инструментальную ошибку. Калибровка прибора производилась еженедельно по эталонам. TriCarb выполняет самостоятельную оценку величины неопределенности значения суммарного уровня радиоактивности  $2\sigma\%$  в анализируемой пробе, что соответствует достоверному интервалу определения активности 95%.

Ошибки в измерении активности трития возрастают с уменьшением его концентрации в анализируемой пробе. Для сохранения одинакового уровня точности измерений образцов воды с различной концентрацией трития, время измерения сцинтилляционным методом для образцов с низким содержанием трития увеличивают.

Расчет концентрации трития по уравнениям (2.32-2.33) привносит дополнительную ошибку, связанную с точностью определения отбираемой пробы. Анализ зависимости активности образца (A) и его объема (V) показывает, что эти два параметра связаны между собой линейно: увеличение объема образца приводит к аналогичному росту активности. При приготовлении серии параллельных проб различие в измеренных активностях будет определяться точностью отбора.

Общая погрешность измерений концентраций трития составляет менее 5%, при времени анализа менее 5 минут.

## 2.6. ОКИСЛЕНИЕ МИКРОКОНЦЕНТРАЦИЙ ВОДОРОДА В ПОТОКАХ КИСЛОРОДА И ВОЗДУХА В КОНВЕРТОРЕ ВОДОРОДА

Для исследования процесса низкотемпературного каталитического окисления низких концентраций водорода в потоках кислорода и воздуха был разработан экспериментальный стенд, принципиальная схема которого представлена на рис. 3. Основными узлами установки являются: источник воздуха (кислорода) – компрессор (электролизер ТПЭ), источник водорода – электролизёр ТПЭ (баллон); узел каталитического окисления; циркуляционный контур для нагрева реактора.

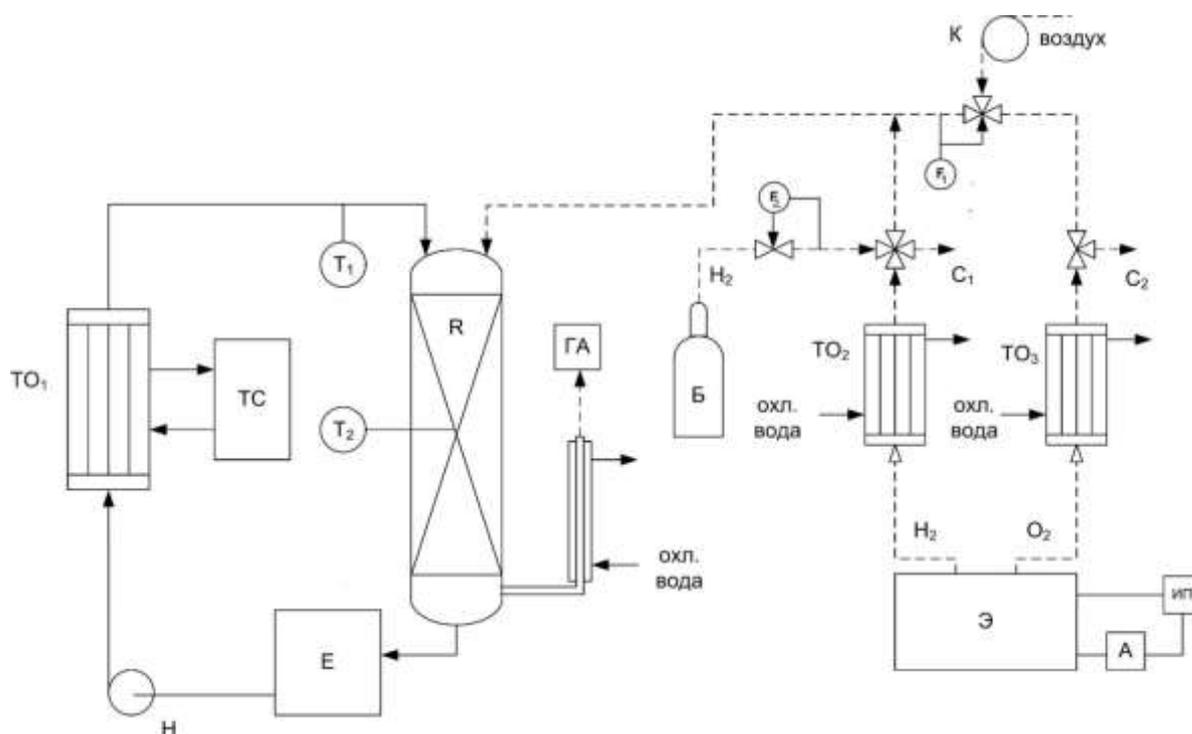


Рисунок 2.11. Схема экспериментального стенда для испытания каталитического конвертора водорода.

$R$  – конвертор;  $Б$  – баллон;  $Э$  – электролизёр;  $ТО_1, ТО_2, ТО_3$  – теплообменники;  $F_1, F_2$  – регуляторы потока;  $K$  – компрессор;  $E$  – ёмкость;  $H$  – перистальтический насос;  $ТС$  – термостат;  $ГА$  – газоанализатор;  $C_1, C_2$  – вентиляционный сброс;  $A$  – амперметр;  $ИП$  – источник питания;  $T_1, T_2$  – термопары.

Поток водорода, значение которого определяется регулятором  $F_2$ , поступает из баллона  $Б$  (электролизера  $Э$ ) и смешивается с подаваемым компрессором  $K$  (электролизером  $Э$ ) потоком воздуха (кислорода), который определяется регулятором  $F_1$ , предварительно до ввода в реактор. Смешанный поток поступает в конвертор  $R$  через патрубков, размещенный на крышке аппарата. Внизу расположен патрубков для отвода отходящих газов, на выходе из которого находится газоанализатор Oldham

OLCT-20 (диапазон концентраций водорода от 2 до 2000 ppm) ГА. Нагрев реактора до необходимой температуры осуществляется с помощью циркулирующей воды, которая поступает из теплообменника  $TO_1$  в конвертор  $R$ , затем собирается в приемную емкость  $E$ , и, с помощью перистальтического насоса  $H$ , возвращается в теплообменник  $TO_1$ . Для обогрева теплообменника  $TO_1$  и поддержания необходимой температуры потока орошающей воды используется циркуляционный термостат  $ТС$ . Патрубок для отвода остаточных газов охлаждается водопроводной водой. На кислородной и водородной линиях электролизера Э расположены аварийные сбросы  $C_2$  и  $C_1$  соответственно. Измерение температуры производится с помощью термопар  $T_1$  и  $T_2$ , которые подключены к универсальному восьмиканальному измерителю-регулятору ТРМ138. Конструкция конвертора аналогична представленной ранее.

## ГЛАВА 3. ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО ОКИСЛЕНИЯ ВОДОРОДА В КОНВЕРТОРЕ НА ОСНОВЕ ГИДРОФОБНОГО Pt- КАТАЛИЗАТОРА МАРКИ РХТУ-3СМ.

### 3.1. ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫЕ ИСПЫТАНИЯ

Равномерное возрастание температуры по высоте конвертора является необходимым условием для обеспечения эффективного режима горения [99, 100]. Отсутствие резких скачков температуры внутри температурной зоны реакции свидетельствует о равномерном распределении тепловой нагрузки во всем объеме насадочно-каталитического слоя, а значит об эффективной работе всего объема катализатора. Скачкообразный характер температурной кривой, наоборот, говорит о повышенной нагрузке на катализатор, что приводит к его выгоранию и преждевременному снижению активности данного участка, в то время как катализатор на других участках практически не участвует в реакции. Для увеличения ресурса эффективной (без проскоков) работы конвертора необходимо добиться равномерного распределения тепловой нагрузки на катализатор по всей высоте конвертора [98].

**Влияние линейной скорости водорода.** Как упоминалось выше, ввод водорода осуществляется с помощью полого кольца с отверстиями диаметром  $d$  мм, а кислорода через патрубок в крышке реактора. Так как предварительное перемешивание газов отсутствует, то скорость подачи газов оказывает влияние на диффузию газов. При увеличении диаметра отверстия в распределительном кольце линейная скорость газа уменьшается, что может привести к более равномерному распределению нагрузки по высоте конвертора.

На рис. 3.1 видно, что распределение тепловой нагрузки по высоте конвертора практически неотличимо при уменьшении линейной скорости водорода более чем в 2 раза (при диаметре отверстия в распределительном кольце  $d = 1$  мм линейная скорость газа составляет 3,8 м/с, а при  $d = 1,5$  мм – 1,7 м/с). Относительно более активное окисление водорода на нижних слоях каталитической части объясняется

тем, что при меньшей линейной скорости газа происходит увеличение времени контакта катализатора и реакционных газов.

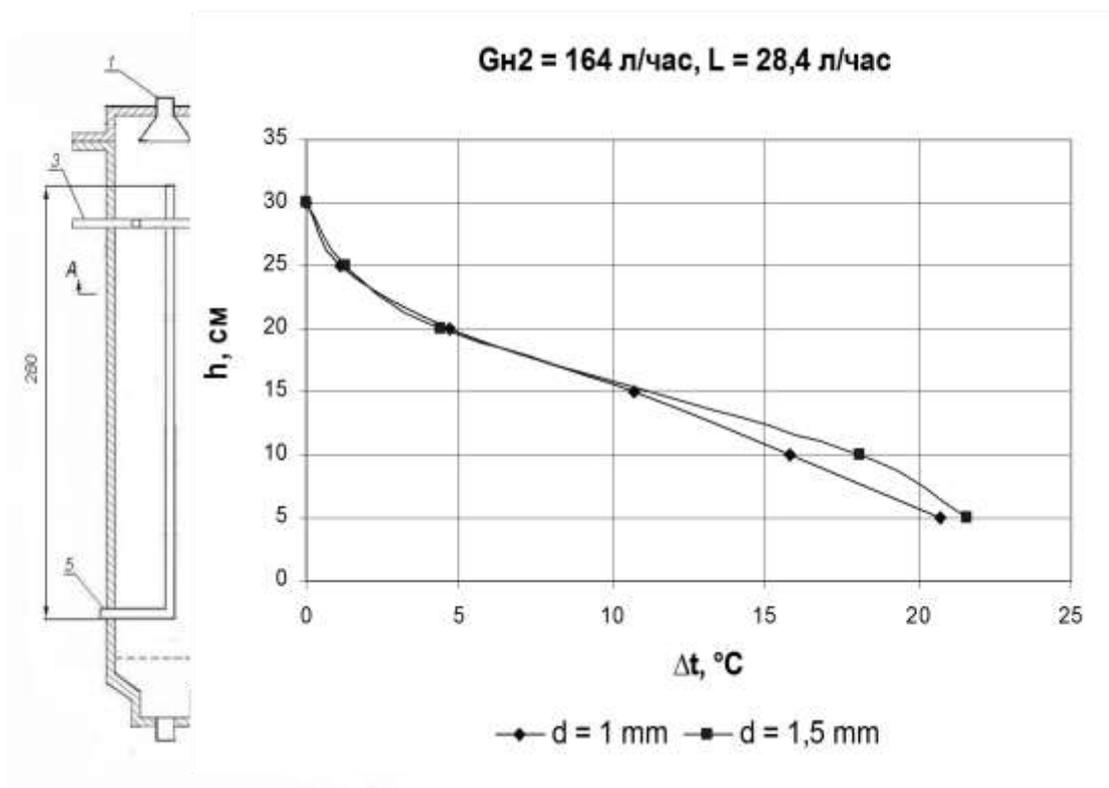


Рисунок 3.1. Температурные профили по высоте конвертора при различной линейной скорости водорода.

**Влияние сверх стехиометрического избытка кислорода.** Опыты были проведены при избытке кислорода в диапазоне до 20%. В качестве дополнительного источника кислорода использовался электролизер с твердо-полимерным электролитом максимальной производительностью по кислороду 3,5 норм. л/ч.

Ранее на кафедре проводились эксперименты, которые выявили наличие узкой зоны окисления водорода при избытке кислорода в системе [96-97]. Однако эти результаты не подтвердились. Графики, представленные на рис. 3.2, показывают, что влияние кислорода на распределение температуры незначительно и сводится к неравномерному распределению кислородно-водородной смеси по высоте реактора.

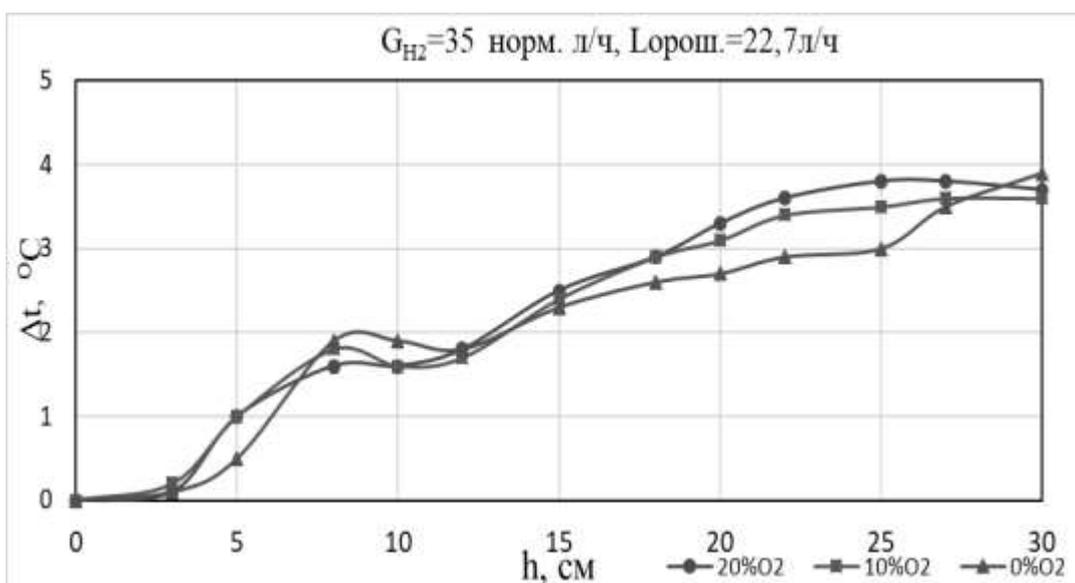


Рисунок 3.2. Зависимость изменения температуры по высоте конвертора от избытка кислорода в системе.

### Исследование эффекта масштабирования для низкотемпературного конвертора

Таблица 3.1.

Максимальная производительность по водороду для конверторов различных диаметров

| № | Диаметр конвертора, мм | Объем загруженного катализатора, см <sup>3</sup> | Максимальная производительность по водороду, норм. л/час | Удельная нагрузка, норм. лН <sub>2</sub> /(ч·см <sup>3</sup> <sub>кат</sub> ) |
|---|------------------------|--------------------------------------------------|----------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------|
| 1 | 30                     | 32                                               | 105,3                                                    | 3,3                                                                           |
| 2 | 50                     | 92                                               | 175,5                                                    | 1,9                                                                           |
| 3 | 72                     | 160                                              | 163,8                                                    | 1,0                                                                           |

В таблице 3.1 представлены данные по удельной нагрузке для конверторов различного диаметра. С увеличением диаметра конвертора наблюдается уменьшение удельной производительности по водороду.

Увеличение диаметра конвертора приводит к неравномерному распределению газов и воды в аппарате и росту влияния продольного перемешивания на характеристики процесса. Это нужно учитывать при проектировании и создании конверторов большого диаметра.

**Определение оптимального потока орошающей воды в конверторе.** Снятие тепла, выделяемого в процессе окисления водорода, осуществляется потоком воды. Для определения необходимого расхода орошающей воды была проведена серия экспериментов, в ходе которых отмечалось изменение температуры воды на входящем и отходящем патрубках конвертора.

На рис. 3.3 представлена зависимость изменения температуры орошающей воды в зависимости от величины потока.

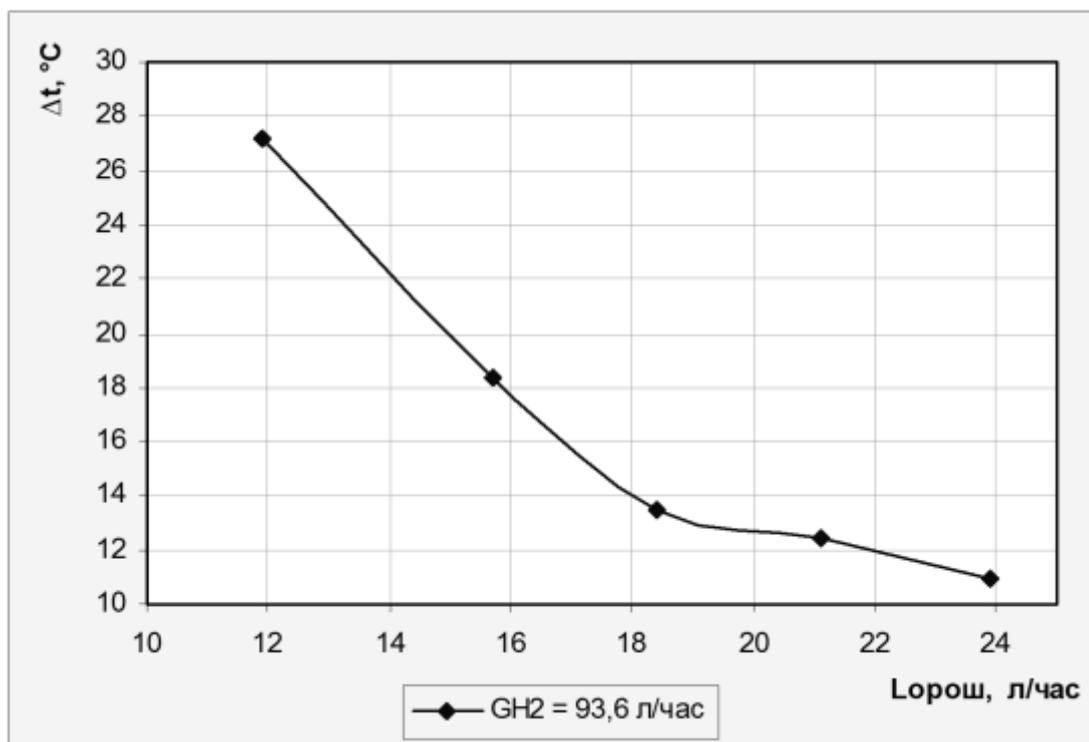


Рисунок 3.3. Зависимость изменения температуры от потока орошающей воды

При изменении потока с 12 до 18 л/час наблюдается резкое снижение изменения температуры ( $\sim 2$  раза); а при дальнейшем увеличении потока орошающей воды изменение температуры происходит более постепенно.

Следует отметить, что при больших значениях  $L_{орш}$  возможен физический унос водорода с потоком воды, что, в свою очередь, приводит к неполному окислению водорода и нестабильной работе всей системы.

В табл. 3.2 приведены результаты расчёта теплового баланса для данной серии экспериментов. Расчёт количества выделяемого и отводимого тепла произведён в соответствии с формулами, представленными в главе 2.

Таблица 3.2.

Результаты расчёта теплового баланса (для  $G_{H_2} = 93,6$  норм. л/час)

| $L_{\text{орош}}, \text{ л/час}$ | $\Delta t, \text{ }^\circ\text{C}$ | $Q_{\text{выд}}, \text{ кВт}$ | $Q_{\text{отв}}, \text{ кВт}$ | $\delta, \%$ |
|----------------------------------|------------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|--------------|
| 11,9                             | 23,3                               | 0,332                         | 0,325                         | 2,1          |
| 15,7                             | 17,2                               | 0,332                         | 0,316                         | 4,8          |
| 18,4                             | 13,5                               | 0,332                         | 0,291                         | 12,4         |
| 21,1                             | 12,4                               | 0,332                         | 0,307                         | 7,5          |
| 23,9                             | 10,9                               | 0,332                         | 0,305                         | 8,1          |

Наилучшая сходимость теплового баланса наблюдается при потоке орошающей воды, равном 11,9 л/час. Снижение расчётного значения отводимого тепла связано с тем, что с увеличением потока воды ламинарный слой вдоль стенок конвертора уменьшается, а значит, увеличиваются потери тепла в окружающую среду и увеличивается погрешность при сведении теплового баланса. Также снижается эффективность отвода тепла от зерен катализатора.

Температура воды, подаваемой на орошение конвертора, играет немаловажную роль. В ходе проведённых экспериментов выяснилось, что при температуре входящего потока ниже  $40^\circ\text{C}$  наблюдается снижение эффективности работы конвертора. Что можно объяснить понижением активности катализатора в данном температурном диапазоне.

### 3.2. РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕПЛОВОЙ НАГРУЗКИ НА КАТАЛИЗАТОР ПО ВЫСОТЕ КАТАЛИТИЧЕСКОГО КОНВЕРТОРА

Поскольку удельный вес водорода заметно отличается от кислорода, их распределение в диффузионном режиме горения, как правило, неоднородно [21-22]. При низкой температуре окисления происходит снижение общей эффективности горения из-за появления участков локального охлаждения, что отражается на стабильности и безопасности работы конвертора. Опытным путем была установлена необходимость предварительного прогрева конвертора до  $40^\circ\text{C}$  и поддержания температуры входящего потока орошающей воды в диапазоне  $42-45^\circ\text{C}$ , что является

достаточным значением для достижения катализатором необходимой для эффективного окисления водорода активности.

Равномерное возрастание температуры по высоте конвертора является необходимым условием для обеспечения эффективного режима горения. Равномерное распределение тепловой нагрузки во всем объеме насадочно-каталитического слоя свидетельствует об эффективной работе всего объема катализатора. Результаты измерения температурной зоны реакции представлены на рис. 3.4.

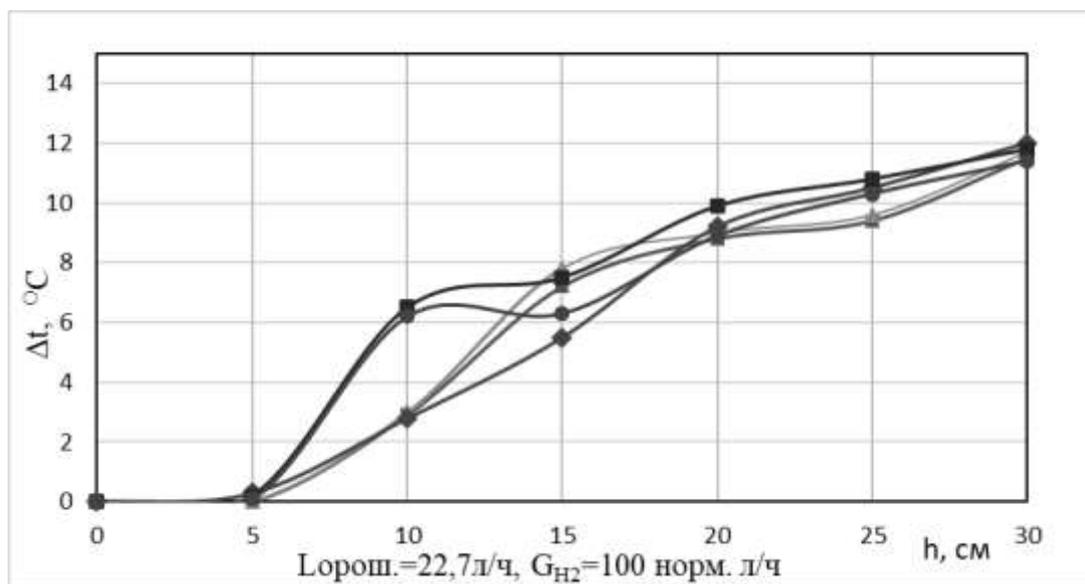


Рисунок 3.4. Зависимость изменения температуры каталитического слоя по высоте конвертора.

Несмотря на значительную неравномерность в распределении водорода и тепла по высоте конвертора, наибольшую нагрузку испытывают первые 15-20 см насадочно-каталитического слоя, хотя окисление продолжается и в нижней части аппарата. Так как подача газов осуществляется сверху, основной поток водорода приходится на верхнюю часть каталитического слоя и падает к днищу аппарата. При длительной эксплуатации такое неравномерное распределение нагрузки приведет к потере активности катализатора в верхней части конвертора из-за значительного перегрева его зерен и, вследствие этого, к нестабильному и небезопасному протеканию процесса каталитического окисления.

На рисунке 3.5 представлен график распределения тепловой нагрузки на катализатор по высоте конвертора. Скачкообразный характер температурной кривой

говорит о локальных перегрузках катализатора в зоне пиковых нагрузок, приводящих к его выгоранию и преждевременному снижению активности.

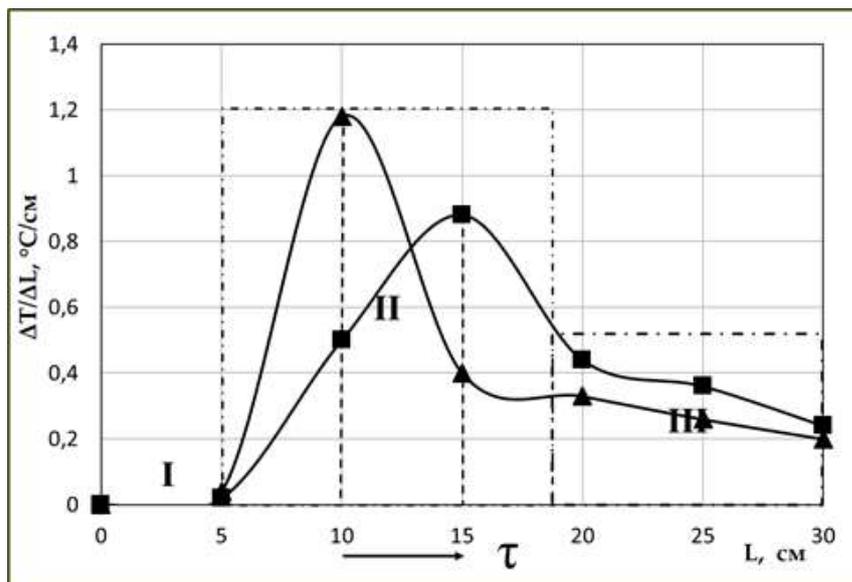


Рисунок 3.5. Распределение тепловой нагрузки по высоте конвертора: поток орошающей воды 22,7 л/ч, поток водорода 100 дм<sup>3</sup>/ч: после окисления 100 дм<sup>3</sup> водорода – треугольники; после окисления 4000 дм<sup>3</sup> водорода - квадраты. На оси ординат ΔT – разница температур в двух ближайших точках измерения профиля распределения температуры, ΔL – расстояние между этими точками.

Представленную зависимость тепловой нагрузки можно условно разделить на три области. Низкая скорость окисления водорода в первой области (рис. 3.5, I) связана с отсутствием предварительного смешивания газовых потоков вне реактора. Поток кислорода вводится в крышку аппарата, в то время как поток водорода поступает через полое кольцо, расположенное в 2 см от крышки. Следовательно, верхние 5 см конвертора используются для ввода газов и их дальнейшего диффузионного перемешивания в объеме катализатора и практически не участвуют в реакции окисления.

Вторая область (рис. 3.5, II) – зона непосредственного протекания реакции, характеризующаяся быстрым возрастанием температуры (за счет теплового эффекта при горении водорода) до характерного максимума, а, затем, падением скорости окисления, связанным с истощением топливного потока. Именно на эту область приходится основной поток газов и основная тепловая нагрузка. Это приводит к значительным локальным перегревам, деформации органического носителя, как

следствие, снижению каталитической активности, а, значит, уменьшению ресурса работы реактора. Смещение температурного максимума с ростом количества окисленного водорода от 100 дм<sup>3</sup> водорода (треугольники) до 4000 дм<sup>3</sup> (квадраты) за время проведения эксперимента ( $\tau$  на графике) свидетельствует о постепенной дезактивации катализатора в верхней части аппарата и падении его активности в течение срока испытаний, что приводит к снижению эффективности его работы и падению степени конверсии водорода.

Для третьей области (рис. 3.5, III) характерно небольшое постоянное значение скорости реакции, связанное с окислением остаточных количеств водорода.

Таким образом, основная тепловая нагрузка, составляющая 1,2 °C/см в максимуме по сравнению со средним значением, равным около 0,3 °C/см, приходится на первых 10 см каталитического слоя. При длительной эксплуатации такое неравномерное распределение тепловой нагрузки приведет к быстрой потере активности катализатора и нестабильному и низкоэффективному протеканию процесса каталитического окисления (возможному возникновению проскоков, хлопков и микровзрывов), уменьшению ресурса работы всей установки.

Результаты данных исследований отражены в работах [166-170].

**Влияние состава каталитического слоя и способа загрузки каталитического конвертора** на распределение тепловой нагрузки по высоте конвертора было также изучено.

Для проведения данной серии экспериментов загрузка осуществлялась несколькими способами:

1. нижняя половина заполнялась смесью катализатора и насадки в соотношении 1:4, верхняя половина – 1:2 (1 способ);
2. нижняя половина заполнялась смесью катализатора и насадки в соотношении 1:4, верхняя половина – 1:8 (2 способ);
3. весь объем аппарата заполнялся смесью катализатора и насадки в соотношении 1:4 (3 способ).

Опыты были проведены при стехиометрическом соотношении водорода и кислорода. Первая серия экспериментов была проведена на загрузке 1 способом. Это

связано с тем, что при прохождении конвертора поток водорода и кислорода уменьшается, увеличивается время контакта, а, следовательно, необходимо меньше катализатора для окисления остатков водорода в нижней части аппарата. Зависимость изменения температуры по высоте конвертора при загрузке 1 способом представлена на рис. 3.6 (квадраты).

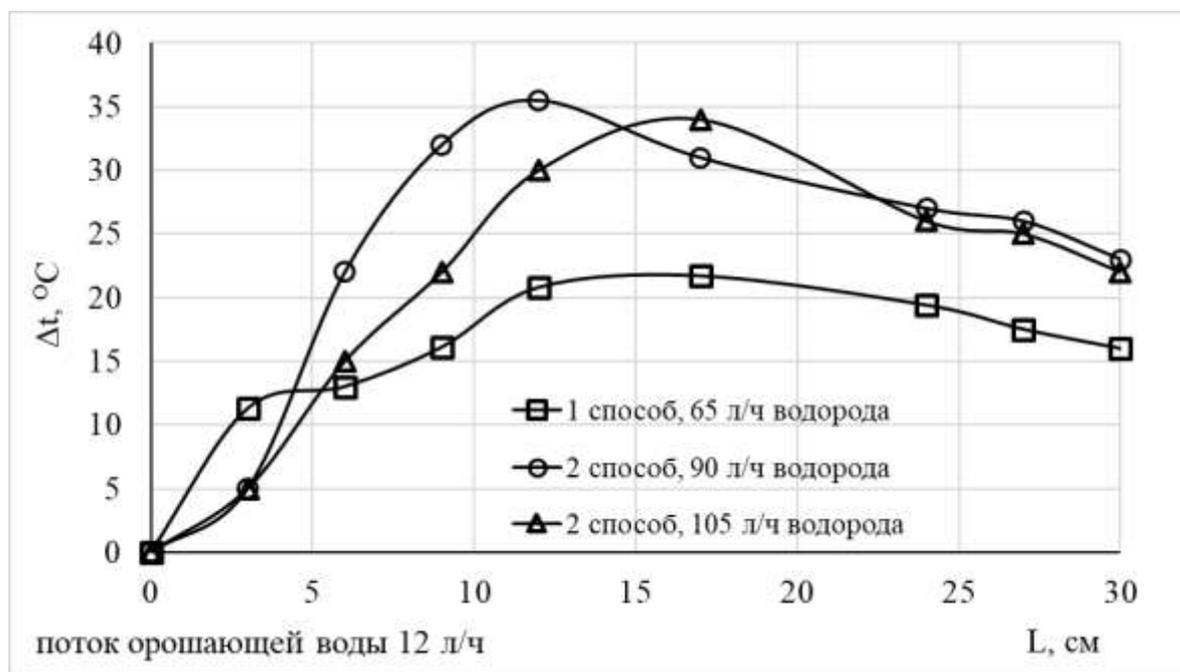


Рисунок 3.6. Зависимость изменения температуры по высоте конвертора при загрузке 1 и 2 способом.

Видно, что основная тепловая нагрузка по водороду приходится на верхние 10 см насадочно-каталитического слоя. Такой результат объясняется высокой активностью катализатора, объема которого в верхней части конвертора достаточно для окисления всего потока водорода.

Основываясь на результатах предыдущих экспериментов, для увеличения зоны реакции было решено применить загрузку 2 способом. Количество катализатора в верхней части конвертора было уменьшено в 4 раза для снижения эффективности окисления, в то время как в нижней части конвертора нагрузка по водороду должна была увеличиться. Зависимость изменения температуры по высоте конвертора при загрузке 2 способом показана на рисунке 3.6 (треугольники и круги).

Несмотря на предпринятые меры, основная нагрузка по водороду по-прежнему приходится на первую половину конвертора, а активность катализатора так высока,

что даже небольшого его количества достаточно для окисления всего потока водорода. Видно, что при увеличении потока водорода с 88 до 105 л/час высота насадочно-каталитического слоя, принимающего участие в реакции, увеличилась с 12 см до 18 см. Следует также отметить, что из-за уменьшения объема катализатора, при той же нагрузке по водороду, тепловая нагрузка распределяется на меньшее количество катализатора, что, аналогично первому результату, приведет к нестабильной и небезопасной работе системы, уменьшению ресурса работы.

Для уменьшения нагрузки на зерна катализатора было решено увеличить его объем в верхней части конвертора и применить 3 способ загрузки. Результаты измерения температурной зоны реакции показаны на рисунке 3.7.

В качестве основных параметров следует отметить значительную неравномерность в распределении водорода. Температурная зона реакции составила 10-15 см насадочно-каталитического слоя.

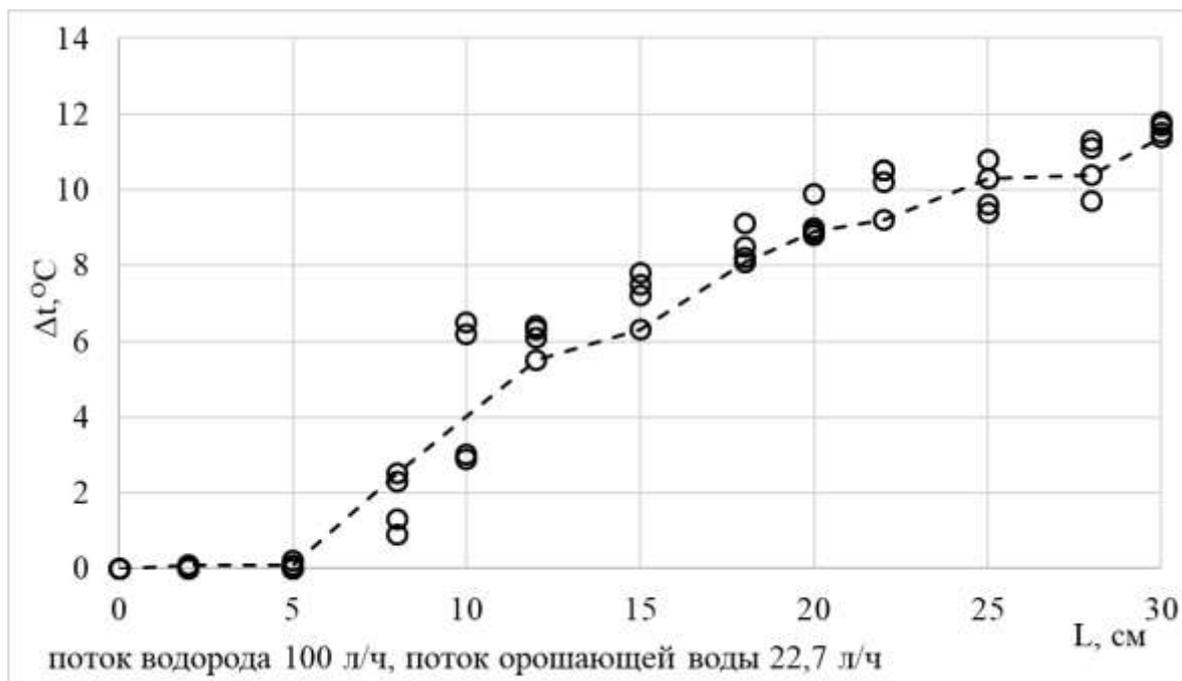


Рисунок 3.7. Зависимость изменения температуры по высоте конвертора при загрузке 3 способом.

Исходя из проведенной серии экспериментов, следует, что способ загрузки аппарата не оказывает существенного влияния на распределение тепловой нагрузки по объему каталитического слоя в силу высокой каталитической активности используемого катализатора марки РХТУ-3СМ.

Однако тепловую нагрузку на катализатор в верхней части конвертора следует уменьшить для достижения стабильной и безопасной работы системы и увеличения ресурса работы. Этого можно добиться за счет уменьшения активности самого катализатора. Низкая активность катализатора в верхней части приведет к уменьшению количества окисленного водорода при сохранении исходного времени контакта, а значит уменьшит тепловую нагрузку, одновременно с этим нагрузка на нижнюю часть конвертора увеличится. Это приведет к более равномерному распределению тепловой нагрузки по высоте аппарата.

### 3.3. ВЛИЯНИЕ ТЕПЛОВОЙ НАГРУЗКИ НА СТАБИЛЬНОСТЬ ОСНОВНЫХ СВОЙСТВ КАТАЛИЗАТОРА

Для установления влияния тепловой перегрузки на катализатор в верхней части конвертора на его стабильность и долговечность было проведено ускоренное «старт-стоп» стресс-тестирование и определено изменение каталитической активности загруженного катализатора после проведения испытаний по окислению водорода. Тестирование было проведено в следующих условиях: поток орошающей воды составлял 11,9 л/час; температура подаваемой в конвертор воды составляла 40°C. В течение 50 циклов стресс-тестирования катализатора марки РХТУ-3СМ в конверторе было окислено 4,106 м<sup>3</sup> Н<sub>2</sub>. После чего катализатор был выгружен и исследован на предмет изменения его каталитической активности и других свойств методами, представленными в главе 2 настоящей работы.

В табл. 3.3 представлены полученные результаты. Наблюдается падение активности выгруженного катализатора (рис. 3.5, II обл.) по сравнению с исходным образцом примерно в 3 раза, причем прямо пропорционально связанное с концентрацией водорода на входе.

При рассмотрении активностей катализаторов в отношении реакции окисления микроконцентраций водорода отмечается падение активности выгруженного катализатора примерно в 3 раза, причем с понижением подаваемой на окисление концентрации водорода происходит снижение активности. Для исходного образца данная зависимость отсутствует, константа скорости постоянна. Для выгруженного

образца (III обл.) данная зависимость отсутствует, константа скорости постоянна и сравнима со значениями для исходного катализатора.

Таблица 3.3.

Каталитическая активность образцов катализатора.

| Марка катализатора      | Образец     | $t_p, ^\circ\text{C}$ | $[\text{H}_2]_{\text{вх}}, \text{ppm}$ | $[\text{H}_2]_{\text{вых}}, \text{ppm}$ | $k_3, \text{c}^{-1}$ |
|-------------------------|-------------|-----------------------|----------------------------------------|-----------------------------------------|----------------------|
| РХТУ-3СМ                | исходный    | 59,8                  | 799                                    | 361                                     | $5,4 \pm 0,3$        |
|                         | исходный    | 61,7                  | 400                                    | 186                                     | $5,2 \pm 0,3$        |
|                         | исходный    | 60,5                  | 200                                    | 91                                      | $5,4 \pm 0,2$        |
| выгруженный<br>РХТУ-3СМ | II область  | 60,7                  | 799                                    | 621                                     | $1,9 \pm 0,4$        |
|                         | II область  | 63,5                  | 400                                    | 334                                     | $1,4 \pm 0,4$        |
|                         | III область | 60,5                  | 799                                    | 352                                     | $5,6 \pm 0,2$        |
|                         | III область | 56,3                  | 400                                    | 259                                     | $5,1 \pm 0,3$        |

Области соответствуют представленным на рисунке 3.5.

Разница в активностях между катализаторами, выгруженными из верхней и нижней части конвертора, объясняется повышенной тепловой нагрузкой на верхние слои катализатора. Основными причинами снижения активности являются тепловая деформация зерен полимерного носителя катализатора, частичное разрушение носителя до простых компонентов, приводящее к постепенному зауглероживанию катализатора и снижение его гидрофобности, приводящее к сорбции паров воды на активных центрах, а также агломерация частиц платины.

Для изучения свойств катализатора были также проведены дополнительные исследования. Фотографии поверхности образцов катализатора были получены на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ). Разброс гранул катализатора по размерам составил 0,2-0,6 мм.

Для получения информации о структуре поверхности использовались вторичные и обратно-отражённые электроны. Контраст во вторичных электронах (режим SEI) сильнее всего зависит от рельефа поверхности, тогда как отражённые электроны (режим ВЕС) несут информацию о распределении электронной плотности. На рис. 3.8 представлен внешний вид зерен катализатора. С увеличением тепловой нагрузки на

катализатор изменилось его внешнее состояние (рис. 3.8). Образец из верхней части конвертора содержит в себе большее количество разрушенного катализатора, чем исходный катализатор. В катализаторе, выгруженном из верхней части аппарата, можно отметить зерна с вдавленной поверхностью, как на рис. 3.8.

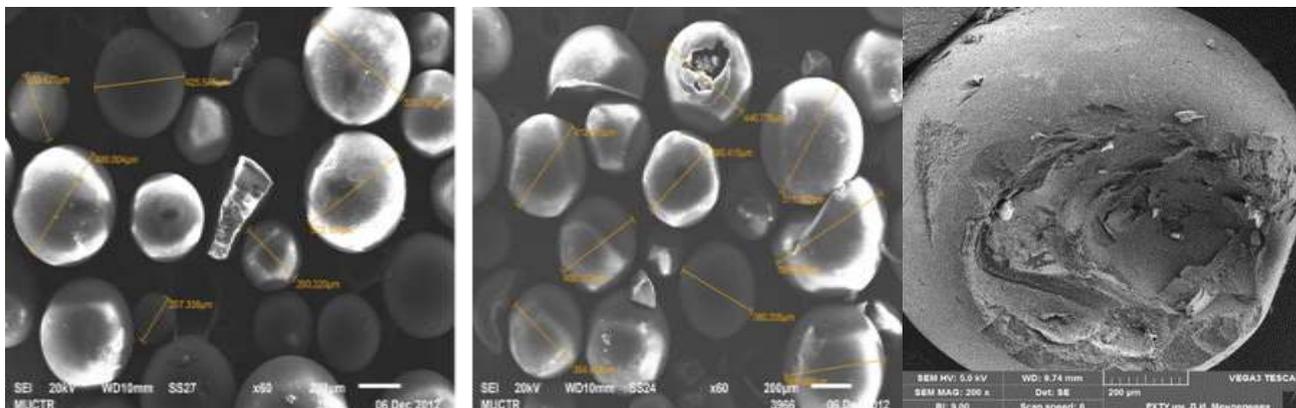


Рисунок 3.8. Внешний вид зерен катализатора (слева – до загрузки; справа – после испытаний, крупно зерно катализатора после испытаний).

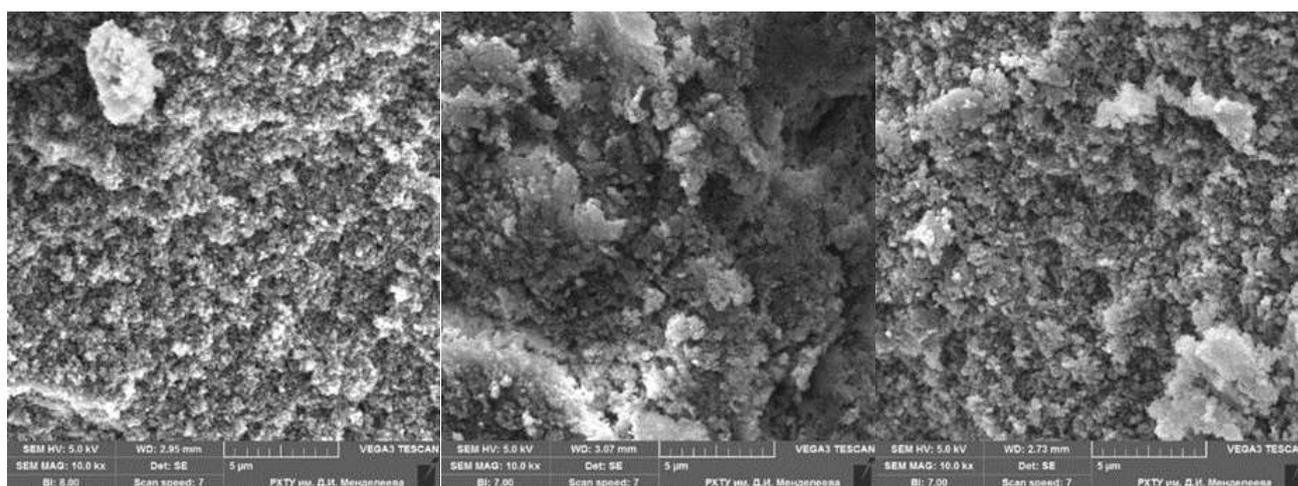


Рисунок 3.9. Внутренняя структура поверхности катализатора:  
слева - исходного;  
в центре - выгруженного из нижней части конвертора;  
справа - выгруженного из верхней части конвертора;  
(Шкала бар 5  $\mu$ ).

При рассмотрении внутренней поверхности катализаторов (рис. 3.9) можно сделать вывод о том, что исходный катализатор и выгруженный из нижней части конвертора имеют практически идентичную структуру поверхности. Поверхность образца, выгруженного из верхней части аппарата, имеет более выраженный рельефный рисунок. Поверхность неоднородна, поры более объемные, структура

укрупнена, наблюдается некоторое сплавление полимерного носителя, образование агломератов в глубине зерен.

Были также определены структурные характеристики поверхности катализатора. Сравнительные характеристики образцов катализатора представлены в табл. 3.4. Из представленных результатов видно, что различия между значениями среднего диаметра пор, удельной площади поверхности и удельного суммарного объема пор у образцов отработанного и исходного катализатора не существенны. Однако существенным недостатком является постепенная деструкция катализатора и зауглероживание активных центров.

Таблица 3.4.

Сравнительные характеристики образцов катализатора.

| Катализатор РХТУ-3СМ    | Средний диаметр пор, нм | Удельная площадь поверхности, м <sup>2</sup> /г | Удельный объем пор, см <sup>3</sup> /г |
|-------------------------|-------------------------|-------------------------------------------------|----------------------------------------|
| исходный                | 26,02                   | 85,30                                           | 0,54                                   |
| отработанный (II обл.)  | 26,23                   | 87,63                                           | 0,50                                   |
| отработанный (III обл.) | 25,86                   | 88,39                                           | 0,59                                   |

Области соответствуют представленным на рис. 3.5.

Таким образом, снижение каталитической активности РХТУ-3СМ в процессе работы в каталитическом конверторе водорода наблюдается из-за:

- локального перегрева зерен, что приводит к нарушению поверхностной структуры катализатора, термическому разложению носителя, в силу низкой термостабильности (не более 130 °С) и теплопроводности полимера;
- агломерации частиц платины;
- сорбции паров воды в порах носителя и на поверхности активных центров;
- разрушения зёрен катализатора в процессе резкого увеличения давления внутри пор, создаваемого перегретым водяным паром из-за затруднений при отводе продуктов реакции в силу неразвитой внешней поверхности носителя.

Полученные результаты представлены в работах [164, 166-171].

### 3.4. ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА КАТАЛИТИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ ПРИМЕСЕЙ ВОДОРОДА В КОНВЕРТОРЕ

**Окисление примесей водорода в потоке кислорода.** Окисление низких концентраций водорода в конверторе на основе гидрофобного платинового катализатора РХТУ-3СМ можно считать более перспективным, так как уменьшение потока водорода на входе снимает вопрос о возможных локальных перегревах катализатора. Для того, чтобы оценить эффективность процесса каталитического окисления в заданных условиях, была проведена серия экспериментов с использованием в качестве окислителя потока кислорода, получаемого на электролизере.

Таблица 3.5.

Эффективность (F) каталитического окисления низких концентраций водорода в потоке кислорода.

| $C_{H_2}$ , ppm  | F, % | вход  | выход           | вход  | выход           |
|------------------|------|-------|-----------------|-------|-----------------|
| $G_{O_2}$ , л/ч  |      | 3     |                 | 6     |                 |
| T=28 °C          |      | 3000  | 1±5<br>99,9±0,1 | 1500  | 1±5<br>99,9±0,1 |
|                  |      | 6000  |                 | 3000  |                 |
|                  |      | 10000 |                 | 6000  |                 |
|                  |      | 20000 |                 | 10000 |                 |
| $L_{H_2O}$ , л/ч |      | 2,8   |                 | 2,8   |                 |

Результаты экспериментов представлены в таб. 3.5. Из полученных данных видно, что высокие значения эффективности окисления были достигнуты для потоков кислорода в диапазоне концентраций водорода от 1500 до 20000 ppm. При этом предварительный прогрев реактора составил 28 °C. Орошение и подогрев реактора проводились потоком циркулирующей воды.

**Окисление примесей водорода в потоках воздуха.** Основываясь на высоких значениях эффективности окисления водорода в потоке кислорода, было принято решение продолжить исследования, используя в качестве окислителя кислород воздуха. Основные трудности в проведении данного процесса связаны с низкой

концентрацией кислорода в потоке, что уменьшает время контакта реагентов с катализатором, и инертностью составляющего основную часть потока азота.

Эксперименты были проведены в два этапа: первая серия – с предварительным прогревом, но без текущего подогрева реактора орошающей водой (таб. 3.6), вторая серия – с предварительным прогревом и текущим подогревом реактора орошающей водой (таб. 3.7).

Из результатов, представленных в таб. 3.6, видно, что высокая эффективность окисления получена для потоков воздуха в широком диапазоне концентраций водорода, минимальная из которых составляет 750 ppm на входе в конвертор. Температура реактора во время прогрева равна 30 °С, после охлаждения составляет 25 °С. По сравнению с описанным выше, из данных, полученных во второй серии экспериментов (таб. 3.7) можно сделать вывод о падении эффективности окисления в потоках воздуха более 6 л/ч, несмотря на повышение температуры процесса за счет постоянного подогрева реактора циркулирующей водой.

Таблица 3.6.

Эффективность окисления водорода в потоке воздуха без текущего подогрева потоком орошающей воды.

|                                          | C <sub>H2</sub> , ppm; |       |       |       |      |       |      |       |
|------------------------------------------|------------------------|-------|-------|-------|------|-------|------|-------|
|                                          | ВХОД                   | ВЫХОД | ВХОД  | ВЫХОД | ВХОД | ВЫХОД | ВХОД | ВЫХОД |
| G <sub>воз</sub> ,<br>дм <sup>3</sup> /ч | 3                      |       | 6     |       | 9    |       | 12   |       |
| T=25 °С                                  | 3000                   | 1±5   | 1500  | 1±5   | 1000 | 1±5   | 750  | 1±5   |
|                                          | 6000                   |       | 3000  |       | 1500 |       | 1000 |       |
|                                          | 10000                  |       | 6000  |       | 2000 |       | 1500 |       |
|                                          | 20000                  |       | 10000 |       | 5000 |       | 2000 |       |
| F, %                                     | 99,9±0,1               |       |       |       |      |       |      |       |

Присутствие остаточного водорода в потоке отходящих газов связано, прежде всего, с его физическим уносом потоком орошающей воды, что, при низких значениях времени контакта реагентов с катализатором, оказывает существенное влияние на значение общей эффективности окисления.

Следует отметить, что проведение процесса с постоянным орошением насадочно-каталитического слоя, является более предпочтительным. Данная методика позволяет не только окислить присутствующий в воздухе водород до водяного пара, но и локализовать его в жидкой фазе в форме воды.

Проведение процесса при сравнительно низкой температуре предотвращает возможность окисления азота и образования ядовитых окислов, что также относится к достоинствам данного процесса.

Исходя из результатов серии предварительных экспериментов, для более детального анализа были выбраны следующие условия проведения процесса: поток воздуха  $G_{\text{ВОЗ}}=6$  л/ч (поток кислорода в его составе  $G_{\text{O}_2}=1,2$  л/ч), температура реактора  $T=30^\circ\text{C}$ , поток орошающей воды  $L_{\text{H}_2\text{O}}=2,8$  л/ч, температура орошающей воды  $T_{\text{H}_2\text{O}}=30^\circ\text{C}$ .

Таблица 3.7.

Эффективность окисления водорода в потоке воздуха с текущим подогревом потоком орошающей воды.

|                                                             | $\text{C}_{\text{H}_2}$ , ppm |       |      |       |        |       |      |       |
|-------------------------------------------------------------|-------------------------------|-------|------|-------|--------|-------|------|-------|
|                                                             | ВХОД                          | ВЫХОД | ВХОД | ВЫХОД | ВХОД   | ВЫХОД | ВХОД | ВЫХОД |
| $G_{\text{ВОЗ}}$ , дм <sup>3</sup> /ч                       | 3                             |       | 6    |       | 9      |       | 12   |       |
| $T=30^\circ\text{C}$<br>$L_{\text{H}_2\text{O}}=2,8$<br>л/ч | 2000                          | 1±5   | 1500 | 1±5   | 1000   | 6±5   | 750  | 21±5  |
|                                                             | 3000                          |       | 2000 |       | 1500   |       | 1000 | 11±5  |
|                                                             | 6000                          |       | 3000 |       | 2000   | 1±5   | 1500 | 6±5   |
|                                                             | 10000                         |       | 5000 |       | 5000   |       | 2000 | 1±5   |
| F, %                                                        | 99,9±0,1                      |       |      |       | < 99,9 |       |      |       |

Целью данных испытаний являлось, сохраняя высокую эффективность окисления, добиться как можно более низких значений концентрации водорода на входе в конвертор.

Из графика, представленного на рис. 3.10, видно, что изменение концентрации водорода в питающем потоке никак не влияет на эффективность окисления. При этом нет необходимости в изменении параметров работы конвертора или предварительной

подготовке газового потока. Удалось добиться сохранения значений концентрации в потоке отходящих газов на уровне предела обнаружения датчика, в то время как концентрация водорода на входе составляла от 10000 до менее 1000 ppm.

Данный эксперимент показывает возможность удаления радиологического водорода из потока воздуха рабочей зоны как при его постоянных низких значениях, так и при потенциально возможных аварийных скачках концентрации без изменения рабочих параметров аппарата. Образующаяся вода, в свою очередь, локализуется в реакционном объеме, а затем должна быть переработана с целью концентрирования и уменьшения объема радиоактивных отходов.

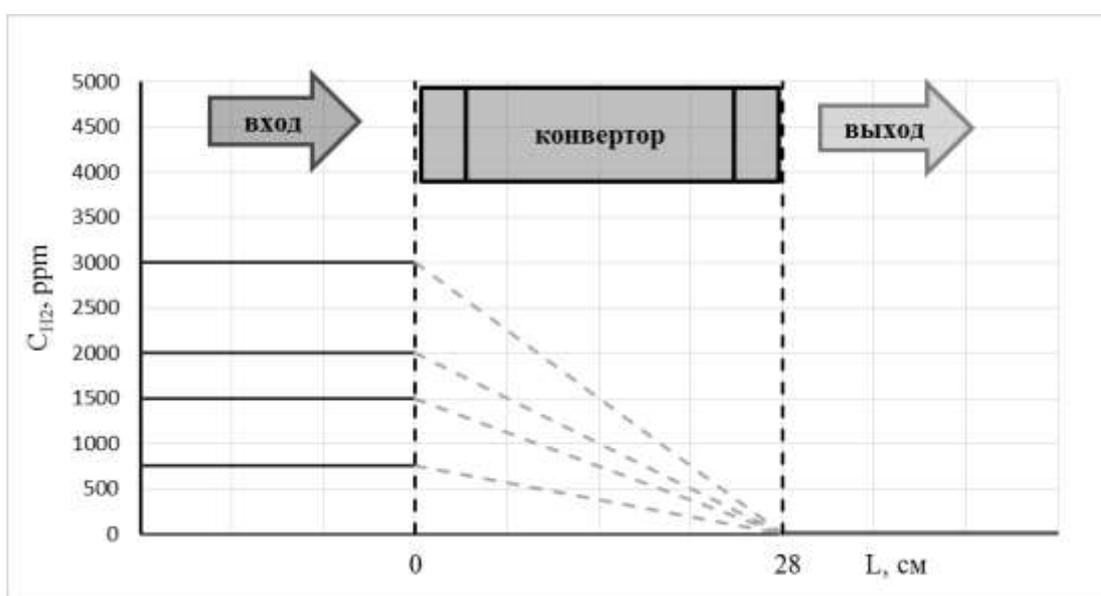


Рисунок 3.10. Влияние изменения диапазона концентраций водорода на входе в конвертор на эффективность окисления ( $G_{ВОЗ}=6$  л/ч,  $T=30^{\circ}C$ ,  $L_{H_2O}=2,8$  л/ч).

Представленная технология позволяет не только окислять микропримеси водорода в воздухе с высокой степенью эффективности, предотвращает образование окислов азота, но и локализует образовавшийся водяной пар в жидкой фазе, предотвращая возврат потенциально содержащегося в водороде радиоактивного изотопа (третия) в атмосферу.

## ГЛАВА 4. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ. РАЗРАБОТКА ТЕРМОСТОЙКОГО ГИДРОФОБНОГО КАТАЛИЗАТОРА НА ОСНОВЕ НЕОРГАНИЧЕСКОГО НОСИТЕЛЯ

### 4.1. ПОДБОР И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ИСХОДНЫХ НЕОРГАНИЧЕСКИХ НОСИТЕЛЕЙ

Процесс каталитического окисления водорода в настоящее время широко и в достаточной мере изучен, что дает основания полагаться на литературные данные при выборе состава и свойств подложки для катализатора, а также применяемого в качестве активных центров металла [78-112].

Авторы работы [158] указывают, что наиболее высокую активность в реакции окисления водорода проявляют такие металлы как платина и палладий, причем достаточно даже небольшой массовой концентрации Pt, нанесенной на поверхность, для достижения высоких значений наблюдаемой константы скорости окисления водорода.

Однако каталитическая активность в значительной степени зависит не только от типа металла, но и от его равномерного и дисперсного нанесения на поверхность подложки, что определяется свойствами самого носителя.

Существует целый ряд характеристик, которым должны удовлетворять носители и непосредственно катализаторы, подробно изложенных в работе [62]. Автором отмечается, что оксиды алюминия, особенно  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , соответствуют требованиям и успешно применяются в качестве подложки для Pt катализаторов, хотя и могут образовывать химические соединения с нанесенным металлом, что значительно снижает каталитическую активность образцов. Следует отметить также, что для подавляющего большинства современных российских и зарубежных гидрофильных платиновых катализаторов применяется  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  [159].

В результате для проведения исследований были подобраны неорганические носители, основную фазу которых составляет  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  трех марок, а именно НП-1 и

TL (производство ЗАО «ПКЗ», РФ) и SG (производство Sorbis Group, Гон-Конг). На рисунке 4.1 представлен внешний вид образцов носителей.

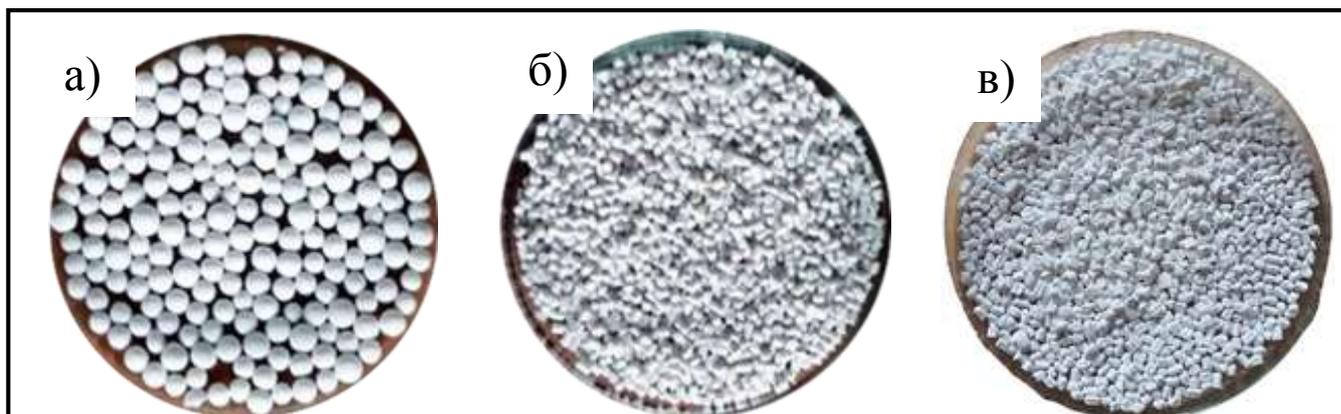


Рисунок 4.1. Внешний вид носителей выбранных марок:  
а) – SG, б) – НП-1, в) – TL.

Образцы были исследованы методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), также был проведен анализ для определения удельной поверхности, пористости и среднего диаметра пор образцов. Основные свойства образцов носителя представлены в таблице 4.1, где также приведены обобщенные литературные данные для подобных носителей катализаторов окисления водорода, на основе работ [78-80, 86, 115, 123-124, 129-130, 137].

Таблица 4.1.  
Свойства исследуемых образцов носителей.

| Марка носителя                          | $\Omega_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ , масс. % | Форма, размер              | $\gamma$ , г/см <sup>3</sup> | $S^*_{\text{уд}}$ , м <sup>2</sup> /г | Пористость*, см <sup>3</sup> /г | Средний диаметр пор*, нм | Термостойкость, °С |
|-----------------------------------------|--------------------------------------------|----------------------------|------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------|--------------------------|--------------------|
| <b>НП-1</b>                             | 90%                                        | цилиндры<br>2,0×3,0 мм     | 0,7±0,1                      | 206±10                                | 0,45±0,05                       | 9,2±0,5                  | 500                |
| <b>SG</b>                               | 99%                                        | гранулы<br>d=3,0-5,0 мм    | 0,7±0,1                      | 340±20                                | 0,45±0,05                       | 5,2±0,5                  | 500-600            |
| <b>TL</b>                               | 99,99%                                     | цилиндры<br>2,0×2,0-4,0 мм | 0,6±0,1                      | 200±10                                | 0,70±0,05                       | 10,7±0,5                 | 500                |
| [78-80, 86, 115, 123-124, 129-130, 137] | не менее 90%                               | d≤8,0 мм                   | не более 1                   | не менее 200                          | не менее 0,40                   | мезопоры                 | не менее 500       |

\* - анализ проведен в ЦКП им. Д.И. Менделеева, метод исследования ASAP

Полученные микрофотографии (рисунок 4.2) дают представление о рельефе поверхности исходных образцов и характере пор. Так как реакция окисления водорода протекает в основном на поверхности катализаторов и в приповерхностных порах, то наибольший интерес представляет именно внешняя поверхность исследуемых носителей. Представленные снимки показывают, что выбранные образцы являются материалами с высокоразвитой удельной поверхностью и характеризуются развитыми приповерхностными порами. Таким образом были подобраны марки носителей и исследованы их исходные свойства.

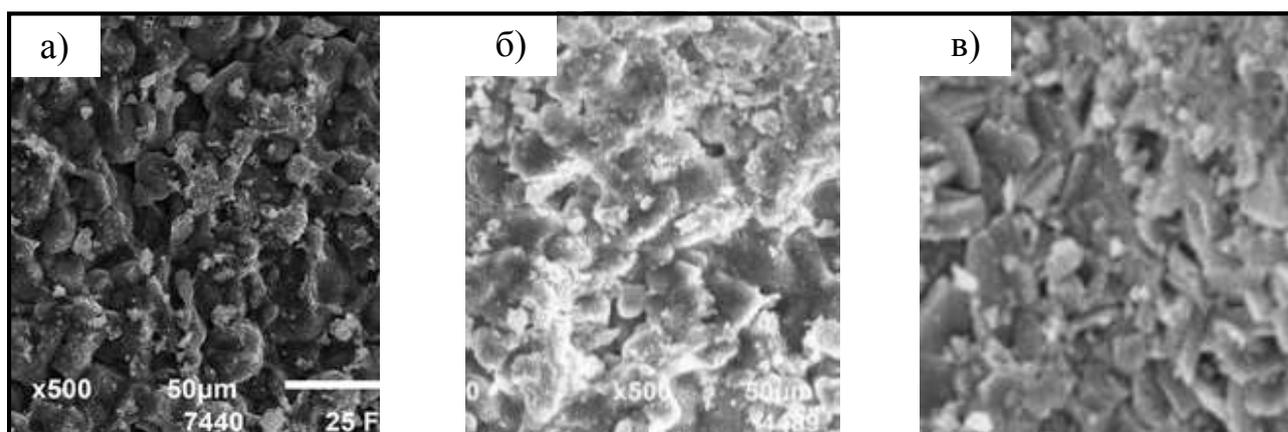


Рисунок 4.2. Внешняя поверхность образцов носителей марок: а) – SG, б) – НП-1, в) – TL; шкала бар 50 μ.

#### 4.2. ПОДБОР И ИССЛЕДОВАНИЕ МОДИФИКАТОРОВ ПОВЕРХНОСТИ НЕОРГАНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

Неорганические катализаторы (подложка  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) обладают достаточно высокими значениями термостойкости [62], однако в силу гидрофильности их поверхности применяются только при рабочих температурах выше температуры кипения воды во избежание падения их активности при образовании на поверхности активных центров катализатора пленки воды, препятствующей контакту реакционных газов с катализатором. Снижение рабочей температуры системы, которое приведет к образованию в реакционном объеме аппарата сконденсированной фазы, требует модификации поверхности неорганических катализаторов с целью придания ей гидрофобных свойств (для защиты активных центров от образования на их поверхности пленки воды).

К используемым модификаторам предъявляются следующие требования [106]: слой привитого вещества должен препятствовать непосредственному контакту между водой и носителем, не должен влиять на характеристики носителя; покрытие должно быть равномерным, несмываемым, термически и химически стабильным; а процесс модификации не должен ухудшать селективность катализатора и должен быть экономически выгодным.

В настоящее время существует целый ряд модификаторов поверхности, широко представленный в работах [103-105].

В рамках исследования были подобраны следующие модификаторы поверхности: эмульсия на основе кремнийорганических соединений (полиалкилсилоксанов – ПАС) и высокодисперсный порошок гидрофобных частиц диоксида кремния  $\text{SiO}_2^*$ ; что, прежде всего, связано с простотой данных способов модификации и заявлено высокими значениями контактных углов смачивания получаемых модифицированных поверхностей.

Свойства выбранных модификаторов и химические основы методов модификации представлены в таблице 4.2.

Метод модификации кремнийорганическими соединениями является методологически простым, модифицированный слой характеризуется рыхлой структурой, способствующей проникновению одиночных молекул, в том числе газов и паров воды. Достоинством является также сохранение структуры исходного носителя. Температура деформации модифицированного слоя номинально составляет более 200 °С.

Достоинствами метода модификации поверхности гидрофобными частицами высокодисперсного кремнезёма являются: более высокая термостойкость (до 500 °С) модифицированного слоя, простая методика нанесения, стабильность частиц  $\text{SiO}_2^*$  во времени. К основным недостаткам метода можно отнести зависимость свойств модифицированного слоя от концентрации частиц в исходном растворе, а также постепенное разрушение (старение) покрытия, которое со временем приводит к падению гидрофобных свойств носителя.

## Свойства модификаторов и основы процессов модификации.

| Тип модификатора                                             | Состав и свойства                                                                                                                                                    | Описание процесса модификации                                                                                                                                                                                                                                            |
|--------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| эмульсия на основе кремнийорганических соединений            | Эмульсии ПолиАлкилСилоксанов (ПАС) (3-15% сухих веществ) в органическом растворителе (смесь спиртов и воды)                                                          | осуществляется методом химической прививки, основанном на взаимодействии модификатора с гидроксильными группами поверхности (в щелочной среде) и ориентации метильных (гидрофобных) групп ПАС против поверхности                                                         |
| высокодисперсный порошок гидрофобных частиц диоксида кремния | Порошок гидрофобного $\text{SiO}_2^*$ , размер частиц 5-40нм<br>$T_{\text{плавления}}=1726\text{ }^\circ\text{C}$<br>$T_{\text{кипения}}=2230\text{ }^\circ\text{C}$ | происходит за счёт создания нанорельефа при адсорбции частиц $\text{SiO}_2$ поверхностью исходного гидрофильного носителя, при этом возникает система гидрофобных структур и поверхностных капилляров, которые в комплексе придают поверхности супергидрофобные свойства |

#### 4.3. РАЗРАБОТКА МЕТОДИК МОДИФИКАЦИИ ПОВЕРХНОСТИ НОСИТЕЛЕЙ С ЦЕЛЬЮ ПРИДАНИЯ ЕЙ ГИДРОФОБНЫХ СВОЙСТВ

**Предварительные исследования кремнийорганических пропиток в качестве модификатора.** Гидрофобизация носителей силоксановыми эмульсиями проводилась методом объемной пропитки. Первоначально применялась следующая методика: носитель предварительно пропитывался растворителем (ацетоном) в течение 48 часов при комнатной температуре. В данном случае предварительная пропитка ацетоном позволяет улучшить проникновение гидрофобизатора внутрь частиц носителя. Затем добавлялась гидрофобизирующая эмульсия в соотношении 1:5 (объем эмульсии: объем сухого носителя), причем общий объем пропитывающего раствора был равен объему сухого носителя, чего добивались путем разбавления эмульсии растворителем. Следует отметить, что для установления оптимального количества реагента, необходимого для пропитки, были изготовлены образцы

гидрофобного носителя НП-1 + ISOMAT PS-20 с различным соотношением объема сухого носителя к объему гидрофобизатора, а именно, 1:1, 2:3, 1:4, 1:5 и 1:6. При нанесении избыточных количеств гидрофобизатора, он образует на поверхности носителя многослойную пленку, которая блокирует внутренние поры и снижает стабильность получаемого гидрофобного слоя, чего необходимо избежать. Полученные по данным методикам образцы прокаливались при  $T=573\text{K}$ , и происходила фиксация потери ими массы при условии сохранения гидрофобных свойств. При прокаливании внешние избыточные слои выгорали, оставляя на поверхности тонкий приповерхностный модифицированный слой. Было установлено, что все образцы сохранили гидрофобные свойства, причем для модификационного соотношения 1:5 потери массы были минимальными. При прокаливании образца, полученного при модификационном соотношении 1:6, потерь массы не наблюдалось, с другой стороны, его поверхность характеризовалась менее выраженными гидрофобными свойствами. Таким образом оптимальным было определено соотношение 1:5. Пропитка носителя длилась 24 часа при комнатной температуре; далее носитель выдерживался 3 часа в сушильном шкафу при температуре  $175^{\circ}\text{C}$ . Контроль степени просушки осуществлялся по изменению массы, которое должно было составлять не более 0,5 г после последнего цикла сушки длиной 30 мин.

Первая серия экспериментов проводилась для установления термостойкости гидрофобного покрытия. Для этого использовался носитель НП-1 и силоксановые эмульсии марок ISOMAT PS-20 и SILRES BS 5137 на основе полиалкилсилоксанов (ПАС) со средней длиной цепи. Образцы были модифицированы, а затем последовательно выдерживались при различной температуре и проверялись на наличие гидрофобных свойств. Результаты исследований представлены в таблице 4.3.

Более термостабильным оказалось покрытие ISOMAT PS-20, способное выдерживать температуры не менее  $623\text{K}$ .

Для проверки долговечности гидрофобного покрытия образец НП-1 + ISOMAT PS-20 был помещен в герметичные пробирки с водой и выдержан 148 часов при температуре  $353\text{K}$ . По истечении этого времени было установлено, что образец сохранил свои гидрофобные свойства в течение испытания.

Таблица 4.3.

Проверка термостойкости полученных гидрофобных покрытий.

| Температура выдержки, К | 373                         | 523 | 623 |
|-------------------------|-----------------------------|-----|-----|
| Время выдержки, ч       | 1                           | 1   | 1,5 |
|                         | Наличие гидрофобных свойств |     |     |
| НП-1 + ISOMAT PS-20     | +                           | +   | ±   |
| НП-1 + SILRES BS 5137   | +                           | ±   | –   |

«+» - наличие гидрофобных свойств;

«±» - потеря гидрофобных свойств относительно первоначальных значений;

«–» отсутствие гидрофобных свойств.

Таким образом гидрофобное покрытие ISOMAT PS-20 является достаточно термостабильным, стойким во времени, и устойчивым к воздействию реакционной среды процесса, что привело к его использованию в дальнейших экспериментах.

**Предварительные исследования гидрофобного кремнезема в качестве модификатора.** В качестве применяемого модификатора был выбран высокодисперсный гидрофобный кремнезем  $\text{SiO}_2^*$  марки ОРИСИЛ М300, внешний вид частиц представлен на рисунке 4.3.

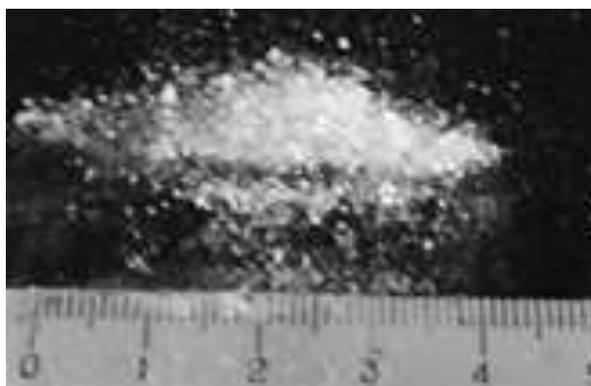


Рисунок 4.3. Внешний вид частиц модификатора ОРИСИЛ М300.

Гидрофобизация образцов проводилась методом объёмной пропитки гранул коллоидным раствором частиц  $\text{SiO}_2^*$  в растворителе (в качестве растворителя был выбран ацетон). Так как свойства полученных модифицированных образцов в сильной степени зависят от концентрации частиц в исходном растворе, то предварительные эксперименты были связаны с определением оптимальной концентрации частиц в растворителе, критерием оптимизации было выбрано

наибольшее значение краевого угла смачивания модифицированных поверхностей водой (большая гидрофобность). Полученные данные представлены в таблице 4.4.

Из представленных данных видно, что наибольшей гидрофобности удается добиться при двукратной обработке поверхности коллоидным раствором частиц с соотношением  $\text{SiO}_2^*$ : носитель: ацетон как 1:1:1, значение краевого угла такой модифицированной поверхности составляет не менее  $135^\circ$ . Это объясняется тем, что достаточное количество частиц образуют на поверхности образца гидрофобных микрорельеф, который препятствует адсорбции воды, обеспечивая тем самым гидрофобность. Повторная обработка делает структуру микрорельефа, как и систему гидрофобных капилляров, более развитой, что усиливает необходимые свойства.

Таблица 4.4.

Исследование влияния концентрации частиц модификатора в исходном пропитывающем растворе на гидрофобные свойства поверхности.

| Проба                                                | 1                                                                                   | 2           | 3     | 4     | 5                 |
|------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|-------------|-------|-------|-------------------|
| Растворитель                                         | ацетон                                                                              |             |       |       |                   |
| Объем растворителя, мл                               | 30                                                                                  | 30          | 30    | 20    | 20                |
| Основное вещество                                    | высокодисперсный гидрофобный диоксид кремния – кремнезем, насыпная плотность 45 г/л |             |       |       |                   |
| Объем $\text{SiO}_2^*$ , мл                          | 10                                                                                  | 20          | 30    | 20    | 20                |
| Концентрация частиц $\text{SiO}_2^*$ в растворе, г/л | 15                                                                                  | 30          | 45    | 45    | 45                |
| Модифицируемый носитель                              | НП-1 ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ )                                             |             |       |       |                   |
| Объем носителя, мл                                   | 20                                                                                  | 20          | 20    | 20    | 20                |
| Соотношение $\text{SiO}_2^*$ :носитель:ацетон        | 1:2:3                                                                               | 2:2:3       | 2:3:3 | 1:1:1 | 1:1:1             |
| Обработка носителя                                   | однократная                                                                         |             |       |       | двукратная        |
| Угол смачивания $\Theta,^\circ$                      | $\leq 90$                                                                           | 105         | 125   | 125   | 135               |
| Свойства поверхности                                 | гидрофильная                                                                        | гидрофобная |       |       | супер гидрофобная |

На основе полученных данных была разработана методика модификации образцов носителя, которая состоит из трех основных этапов:

1. первый этап – подготовка пропитывающего раствора в необходимом соотношении ( $\text{SiO}_2^*$ :носитель: ацетон как 1:1:1);
2. второй этап – пропитка образцов, которая проводится при комнатной температуре в течение 4-5 суток при постоянном перемешивании гранул носителя, с целью предотвращения оседания частиц модификатора и наиболее равномерной гидрофобизации всей поверхности носителя;
3. третий этап – сушка образцов, проводится в четыре стадии, а именно в течение четырех часов при 383 К для удаления избытка ацетона, в течение часа при 423 К для удаления ацетона из внутренних пор носителя, затем прокаливание образцов в течение часа при 673 К и при 723 К также в течение часа с целью закрепления частиц на поверхности носителя.

В рамках первого этапа работы носители были модифицированы при помощи вышеописанных методов. Для предотвращения старения модифицированного слоя, образованного микрорельефом наночастиц кремнезёма, был предложен третий метод модификации, а именно комбинированная модификация при помощи описанных выше методик. В данном случае проводится модификация при помощи адсорбции наночастиц, а затем модифицированный слой полученного образца закрепляется на поверхности при помощи кремнийорганических эмульсий. Данная методика позволила предотвратить старение модифицированного слоя образцов с течением времени и одновременно повысила их термостойкость.

**Методики модификации носителей.** Модификация всех образцов независимо от используемого гидрофобизатора проводилась в три этапа: подготовка пропитывающего раствора, объемная пропитка носителя, сушка. Параметры и условия модификации в свою очередь зависят от марки модификатора и представлены в таблице 4.5.

Из таблицы 4.5 видно, что модификация частицами кремнезёма более длительный и трудоёмкий процесс, в сравнении с модификацией кремнийорганическими эмульсиями, поскольку требует предварительного перевода порошка в псевдоколлоидный раствор и закрепления образованного рельефа частиц на

поверхности подложки (в данном случае методом прокаливания). Для формирования устойчивого микрорельефа данная обработка проводится повторно.

Метод комбинированной обработки образцов предполагает последовательное нанесение частиц гидрофобного кремнезёма, а затем обработку поверхности кремнийорганическими эмульсиями по методикам, представленным в таблице 4.5. В данном случае закрепление частиц на поверхности происходит не только за счет прокаливания образцов, но и дополнительно за счет пленки органического вещества, нанесенного на поверхность.

Таблица 4.5.

Условия проведения процесса модификации в зависимости от типа модификатора.

| Модификатор                                       | I подготовка раствора                                                                                                                                                                                                               | II пропитка                                                                          | III сушка                                                                                                                                     |
|---------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| ПАС                                               | $V_{PS-20}:V_{\text{ацетон}}:V_{\text{носитель}}$<br>как 1:4:5                                                                                                                                                                      | $\tau^*=24$ часа<br>$T^*=293\text{K}$                                                | $\tau=3$ часа<br>$T=393\text{K}$                                                                                                              |
| $\text{SiO}_2^*$<br>(обработка проводится дважды) | $V_{\text{ОРИСЛ}}:V_{\text{ацетон}}:V_{\text{носитель}}$<br>как 1:1:1                                                                                                                                                               | $\tau=120$ часов,<br>$T=293\text{K}$<br>первые 4 часа<br>постоянное<br>перемешивание | 1. $\tau=4$ часа, $T=383\text{K}$<br>2. $\tau=1$ час, $T=423\text{K}$<br>3. $\tau=1$ час, $T=673\text{K}$<br>4. $\tau=1$ час, $T=723\text{K}$ |
| ПАС + $\text{SiO}_2^* =$<br>combo                 | проводится модификация при помощи адсорбции наночастиц по методике для $\text{SiO}_2^*$ , а затем модифицированный слой полученного образца закрепляется на поверхности при помощи кремнийорганических эмульсий по методике для ПАС |                                                                                      |                                                                                                                                               |

\*здесь,  $\tau$  – время,  $T$  – температура.

#### 4.4. ИССЛЕДОВАНИЕ ОБРАЗЦОВ МОДИФИЦИРОВАННЫХ НОСИТЕЛЕЙ

**Структурные исследования образцов.** В результате проведения модификации носителей были получены 9 различных модифицированных образцов, представленных в таблице 4.6. Для удобства образцам были присвоены названия.

Модифицированные образцы были также исследованы, свойства образцов представлены в таблице 4.7. По полученным данным можно сделать выводы о том, что нанесение модификаторов на поверхность практически не изменяет ее свойств

(различия величин соотносимы с погрешностью их определения). Исключением являются комбинированные образцы, для которых наблюдается сильный прирост в насыпной плотности и падение пористости, что связано с применением одновременно нескольких модификаторов и утолщением модифицированного слоя.

Таблица 4.6.

Состав полученных модифицированных образцов.

| наименование | носитель | модификатор        |
|--------------|----------|--------------------|
| WPC-PAL-NP   | НП-1     | combo              |
| WPS-PAL-NP   |          | SiO <sub>2</sub> * |
| WPO-PAL-NP   |          | ПАС                |
| WPO-PAL-TL   | TL       | ПАС                |
| WPC-PAL-TL   |          | combo              |
| WPS-PAL-TL   |          | SiO <sub>2</sub> * |
| WPO-PAL-SG   | SG       | ПАС                |
| WPS-PAL-SG   |          | SiO <sub>2</sub> * |
| WPC-PAL-SG   |          | combo              |

Таблица 4.7.

Свойства образцов модифицированных носителей.

| Марка носителя | Насыпная плотность, $\gamma$ , г/см <sup>3</sup> | Удельная поверхность, $S^*_{уд}$ , м <sup>2</sup> /г | Пористость* (микропоры), $\epsilon$ , см <sup>3</sup> /г | Средний диаметр пор*, d, нм |
|----------------|--------------------------------------------------|------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------|-----------------------------|
| WPO-PAL-NP     | 0,8±0,1                                          | 170±10                                               | 0,42±0,05                                                | 8,7±0,5                     |
| WPS-PAL-NP     | 0,7±0,1                                          | 185±10                                               | 0,45±0,05 (0,004)                                        | 9,0±0,5                     |
| WPC-PAL-NP     | 0,9±0,1                                          | 165±10                                               | 0,41±0,05                                                | 8,7±0,5                     |
| WPO-PAL-SG     | 0,7±0,1                                          | 300±20                                               | 0,40±0,05                                                | 4,5±0,5                     |
| WPS-PAL-SG     | 0,7±0,1                                          | 320±20                                               | 0,43±0,05 (0,004)                                        | 5,1±0,5                     |
| WPC-PAL-SG     | 0,8±0,1                                          | 260±20                                               | 0,35±0,05                                                | 4,0±0,5                     |
| WPO-PAL-TL     | 0,6±0,1                                          | 198±10                                               | 0,65±0,05                                                | 10,5±0,5                    |
| WPS-PAL-TL     | 0,6±0,1                                          | 200±10                                               | 0,68±0,05 (0,005)                                        | 11,0±0,5                    |
| WPC-PAL-TL     | 0,7±0,1                                          | 195±10                                               | 0,61±0,05                                                | 9,5±0,5                     |

\* - анализ проведен в ЦКП им. Д.И. Менделеева, метод исследования ASAP

При исследовании поверхности образцов, модифицированных частицами кремнезема, были обнаружены микропоры, образованные непосредственно частицами SiO<sub>2</sub>, что подтверждает формирование модифицированного слоя на

поверхности подложки. Следует также отметить, что влияние способа модификации на свойства образцов носителей симметрично, что говорит об определяющей роли в данных процессах типа модификатора, однако природу носителя также необходимо учесть.

Для более детального изучения, образовавшегося на поверхности подложки модифицированного слоя, внешняя поверхность образцов была также исследована методом СЭМ, был проведен элементный анализ поверхности образцов. В данной работе проводилась поверхностная модификация образцов, поэтому их внутренняя поверхность не подвергается изменению. На рисунке 4.4 представлены фотографии образца НП-1 до модификации и модифицированного (ПАС), коэффициент увеличения снимков составляет 500. При сравнении образцов зрительно заметно сглаживание поверхности и уменьшение рельефа модифицированного образца, на представленном спектре четко выраженный пик Si ( $6,9 \pm 0,1$  масс. %) свидетельствует о формировании модифицированного слоя.

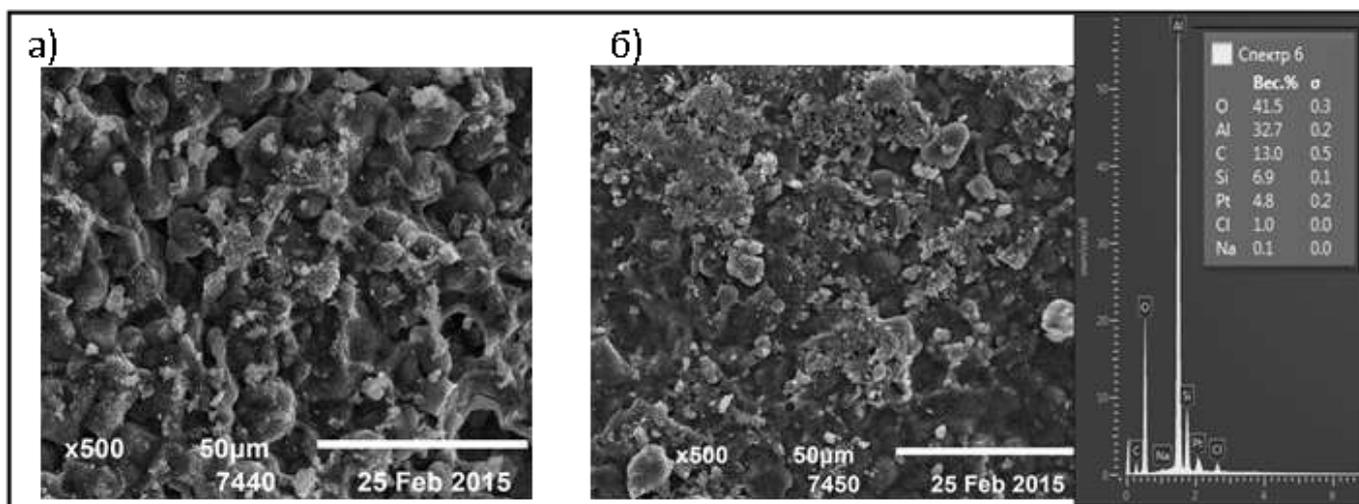


Рисунок 4.4. Внешняя поверхность образца НП-1 исходного (а) и модифицированного кремнийорганической эмульсией (б) со спектром элементного анализа.

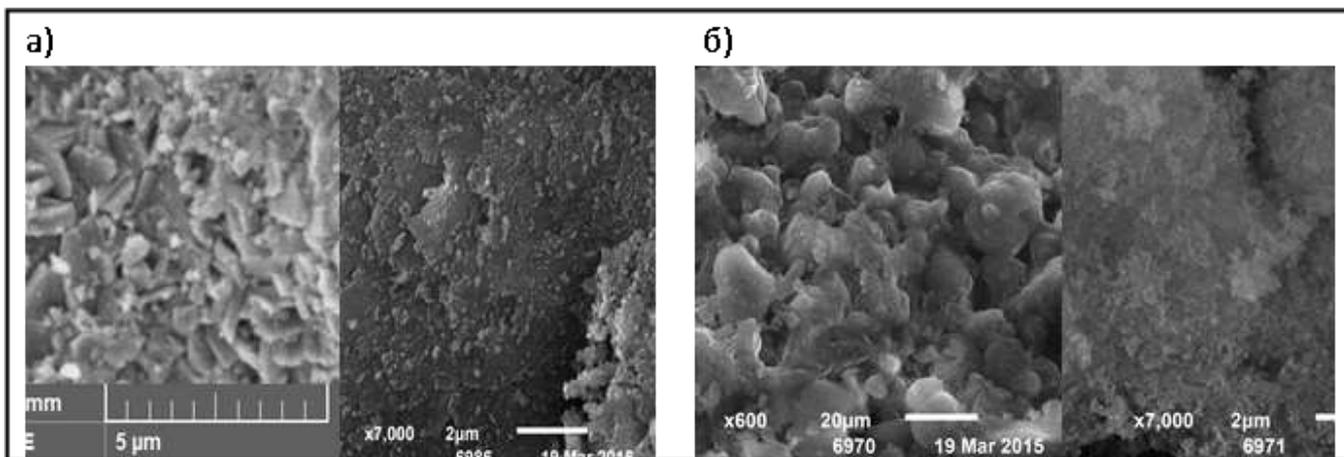


Рисунок 4.5. Внешняя поверхность образца SG исходного (а) и модифицированного частицами кремнезема (б).

На рисунке 4.6 представлены фотографии образца TL до модификации и модифицированного комбинацией модификаторов, коэффициент увеличения составил 500 и 5000 раз соответственно для левого и правого снимков. При сравнении изображений на микроснимках слева зрительно заметно сглаживание поверхности и уменьшение рельефа модифицированного образца, как и для образцов, представленных на рисунок 4.5. На правом снимке модифицированного образца четко выражен микрорельеф частиц гидрофобного кремнезема, аналогично рисунку 4.6. Таким образом сформированный модифицированный слой представлен одновременно и нанорельефом частиц кремнезема и полимерной пленкой.

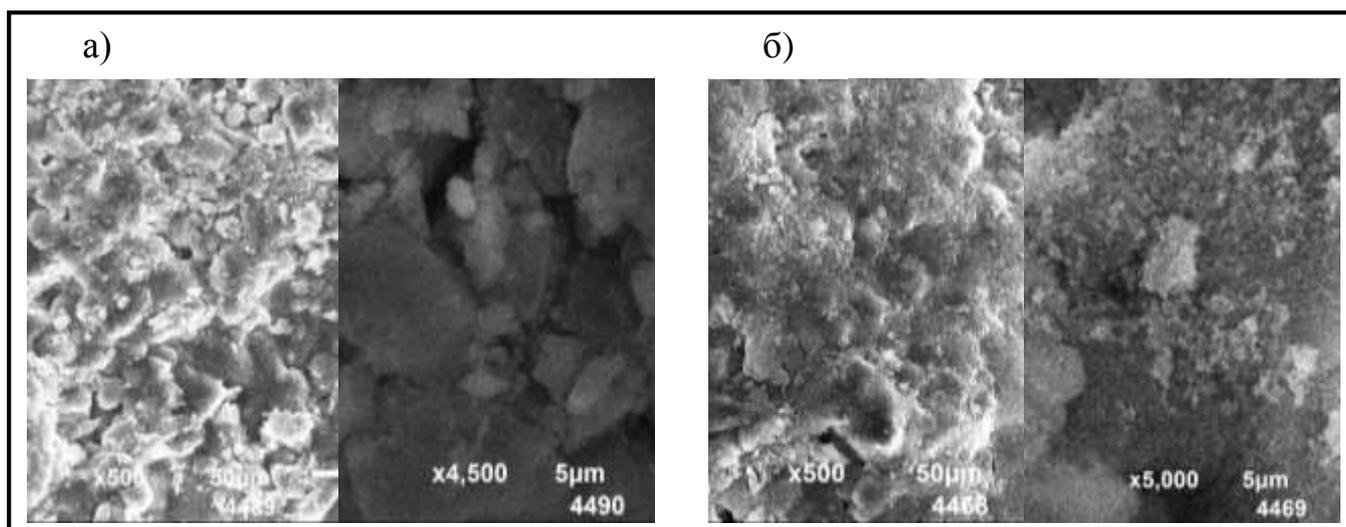


Рисунок 4.6. Внешняя поверхность образца TL исходного (а) и модифицированного по комбинированной методике (б).

На рисунке 4.5 представлены фотографии образца SG до модификации и модифицированного ( $\text{SiO}_2^*$ ), коэффициент увеличения составил 600 и 7000 раз соответственно для левого и правого снимков. На правом снимке модифицированного образца четко выражен микрорельеф частиц гидрофобного кремнезема, что, совместно с результатами исследования пористости (таб. 4.7), подтверждает наличие модифицированного слоя.

**Физико-химические исследования образцов.** Было также проведено исследование модифицированных образцов с целью определения значения краевого угла смачивания поверхности водой (характеризует гидрофобность поверхности) и температуры деформации модифицированного слоя.

Определение температуры деформации модифицированного слоя проводилось прокаливанием неподвижного слоя носителя в печи сопротивления шахтного типа, в диапазоне температур 473-773 К. Критерием деформации и температурного старения слоя считался переход поверхности от гидрофобной к гидрофильной. Результаты, полученные для всех модифицированных образцов, показаны в таблице 4.8.

Из представленных данных следует, что характеристики гидрофобного модифицированного слоя практически не зависят от марки носителя и определяются в большей степени природой модификатора и способом модификации. Гидрофобные свойства выражены симметрично у всех образцов в пределах погрешности измерения. Исключение составляет образец WPS-PAL-SG, что связано с недостаточно сформированным модифицированным слоем из-за низкого содержания частиц в исходном растворе.

Полученные значения температуры деформации модифицированного слоя, иначе температура полной потери поверхностью гидрофобных свойств, превышают 573 К, что более чем в два раза превышает данное значение для полимерных катализаторов, например, РХТУ-3СМ, свойства которого подробно изучены выше. Образцы, модифицированные с помощью гидрофобных частиц кремнезёма, обладают большими значениями температуры деформации слоя, однако старение сформированного слоя нивелирует данное преимущество.

Таблица 4.8.

Значения углов смачивания и температуры деформации модифицированного слоя исследованных образцов.

| Марка носителя | Угол смачивания, $Q, ^\circ$ | T деформации модифицированного слоя, K |
|----------------|------------------------------|----------------------------------------|
| WPO-PAL-NP     | 145±5                        | не менее 573                           |
| WPS-PAL-NP     | 140±5                        | не менее 723                           |
| WPC-PAL-NP     | 140±5                        | не менее 623                           |
| WPO-PAL-SG     | 150±5                        | не менее 573                           |
| WPS-PAL-SG     | 125±5                        | не менее 723                           |
| WPC-PAL-SG     | 140±5                        | не менее 673                           |
| WPO-PAL-TL     | 130±5                        | не менее 573                           |
| WPS-PAL-TL     | 140±5                        | не менее 723                           |
| WPC-PAL-TL     | 145±5                        | не менее 723                           |

Особое внимание следует уделить образцам, модифицированным по комбинированной методике. Температуры деформации модифицированного слоя данных образцов выше, чем у образцов, модификатором которых была исключительно кремнийорганическая пропитка, что позволяет говорить о положительном эффекте данного способа.

Более низкие значения характерны для образцов WPC-PAL-NP и WPC-PAL-SG и связаны с нарушением микрорельефа поверхности при выгорании органического слоя. В отличие от перечисленных выше, образец WPC-PAL-TL обладает максимальной температурой деформации слоя, равной температурам деформации слоёв, образованных наночастицами кремнезёма, и с исходными характеристиками гидрофильного образца. Такой результат связан с сохранением гидрофобного рельефа поверхности при полном выгорании органических веществ (при температурах выше 673 K).

Разработанные методики успешно применялись для придания гидрофобных свойств поверхности неорганического носителя  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , при этом были достигнуты значения термостойкости не менее 573 K и гидрофобности не менее  $125^\circ$ , а также сохранены структура поверхности исходных носителей.

#### 4.5. СИНТЕЗ ПЛАТИНОВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ ПОЛУЧЕННЫХ ОБРАЗЦОВ НОСИТЕЛЕЙ

На основе полученных гидрофобных образцов носителей были синтезированы Pt катализаторы. Платину наносили на поверхность носителей методом объемной пропитки с использованием в качестве прекурсора раствора хлорплатиновой кислоты  $H_2 [PtCl_6]$  в ацетоне. Пропитка осуществлялась в течение 3 суток при комнатной температуре. Затем проводилась сушка носителя при температуре 403 К в течение 6 часов потоком сухого азота. Восстановление платины проводилось потоком влажного водорода при температуре 403 К в течение 6-8 часов.

Количество раствора для пропитки носителя рассчитывалось таким образом, чтобы содержание металлической платины в готовом образце катализатора составило 0,25-0,5 масс. %. В процессе работы было синтезировано 11 различных катализаторов, зависящих от марки исходного носителя и применяемой методики модификации, катализаторам были присвоены названия. Марки синтезированных катализаторов и их характеристики представлены в таблице 4.9.

Таблица 4.9.

Наименования и характеристики синтезированных катализаторов.

| наименование  | носитель   | модификатор        | масс. доля Pt, % | №  |
|---------------|------------|--------------------|------------------|----|
| WPC-PAL-5-NP  | НП-1       | Combo              | 0,5              | 1  |
| WPS-PAL-5-NP  |            | SiO <sub>2</sub> * | 0,5              | 2  |
| WPS-PAL-25-NP |            |                    | 0,25             | 3  |
| WPO-PAL-5-NP  |            | ПолиАлкилСилоксаны | 0,5              | 4  |
| WPO-PAL-5-TL  | трилистник | ПАС                | 0,5              | 5  |
| WPC-PAL-5-TL  |            | Combo              | 0,5              | 6  |
| WPS-PAL-5-TL  |            | SiO <sub>2</sub> * | 0,5              | 7  |
| WPO-PAL-5-SG  | SG         | ПАС                | 0,5              | 8  |
| WPO-PAL-2-SG  |            |                    | 0,2              | 9  |
| WPS-PAL-5-SG  |            | SiO <sub>2</sub> * | 0,5              | 10 |
| WPC-PAL-5-SG  |            | Combo              | 0,5              | 11 |

#### 4.6. ВЛИЯНИЕ СОСТАВА МОДИФИКАТОРА И ТИПА МОДИФИКАЦИИ НА СВОЙСТВА СИНТЕЗИРОВАННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

**Физико-химические и структурные свойства.** Полученные катализаторы были изучены различными аналитическими методами. На рисунке 4.7 представлены снимки внешней поверхности образцов катализаторов WPO-PAL-5-TL, WPS-PAL-5-TL и WPC-PAL-5-TL, обозначения А), Б) и В) соответственно. Снимки представлены для качественной характеристики сформированного на поверхности катализаторов модифицированного слоя. Следует отметить образование пленки полимера на поверхности катализатора WPO-PAL-5-TL, четко выраженный микрорельеф на снимке катализатора WPS-PAL-5-TL. Структура модифицированного слоя, полученного комбинированной методикой, сочетает микрорельеф частиц кремнезема и пленку полимера, что можно наблюдать на снимке образца WPC-PAL-5-TL.

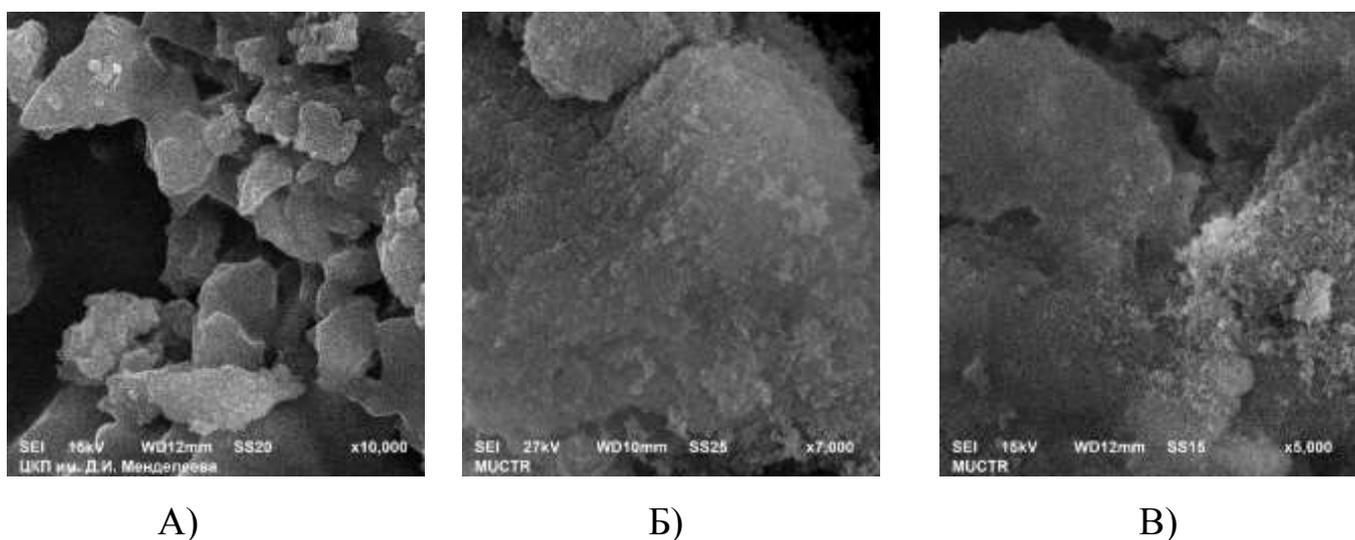


Рисунок 4.7. Снимки внешней поверхности катализаторов WPO-PAL-5-TL, WPS-PAL-5-TL и WPC-PAL-5-TL, обозначения А), Б) и В) соответственно.

На рисунке 4.8 представлены спектры элементного анализа внешней и внутренней поверхности образцов катализаторов WPO-PAL-5-SG (наверху слева), WPS-PAL-5-SG (наверху справа), WPC-PAL-5-SG (внизу), причем А)-внешняя поверхность образцов катализатора, Б)-внутренняя поверхность. Полученные данные позволяют сделать вывод о «корочковом» характере распределения платины в зерне катализатора (пик Pt на спектре состава внешней поверхности образцов), в то время как на внутренней поверхности платина отсутствует во всех катализаторах. Пик Si, который в данном случае характеризует распределение модифицирующего

компонента, зависит от типа модификатора и присутствует на внешней поверхности всех катализаторов и, хотя и в меньшем количестве, на внутренней поверхности катализаторов WPO-PAL-5-SG и WPC-PAL-5-SG. Это может быть связано с недостатком времени при модификации для равномерного распределения компонентов во всем объеме зерна катализатора. Отсутствие кремния при анализе внутренней поверхности катализатора WPS-PAL-5-SG свидетельствует о значительных затруднениях при диффузии частиц кремнезема в поры носителя, связанных с недостаточным размером пор. Аналогичные результаты получены для всех типов катализаторов независимо от природы исходного носителя.

Полученные в данной работе «корочковые» катализаторы обладают рядом достоинств при использовании в процессе окисления водорода, в первую очередь, из-за значительного теплового эффекта реакции. Распределение активных центров катализатора на поверхности зерна и вблизи приповерхностного слоя в значительной степени упрощает отвод тепла и продукта реакции, что повышает эффективность процесса и предотвращает перегрев зерен катализатора и возникновение в зерне температурного градиента.

На основе литературных данных [56-58], а также на основе данных элементного анализа было предложено схематическое изображение состава полученного катализатора, которое представлено на рисунке 4.9. Образованный на поверхности носителя модифицированный слой приводит к падению скорости диффузии прекурсора в глубину зерен, что, в сочетании с ограниченным временем пропитки, приводит к распределению активного компонента только по внешней поверхности зерна. Однако, полученные «корочковые» катализаторы имеют ряд преимуществ в процессе окисления водорода, связанные с ростом эффективности теплосъема и отвода продукта реакции из приповерхностных пор по сравнению с объемом внутренних пор.

Процесс окисления водорода будет происходить только в поверхностных слоях катализатора, поэтому поверхностную модификацию носителя можно считать достаточной.

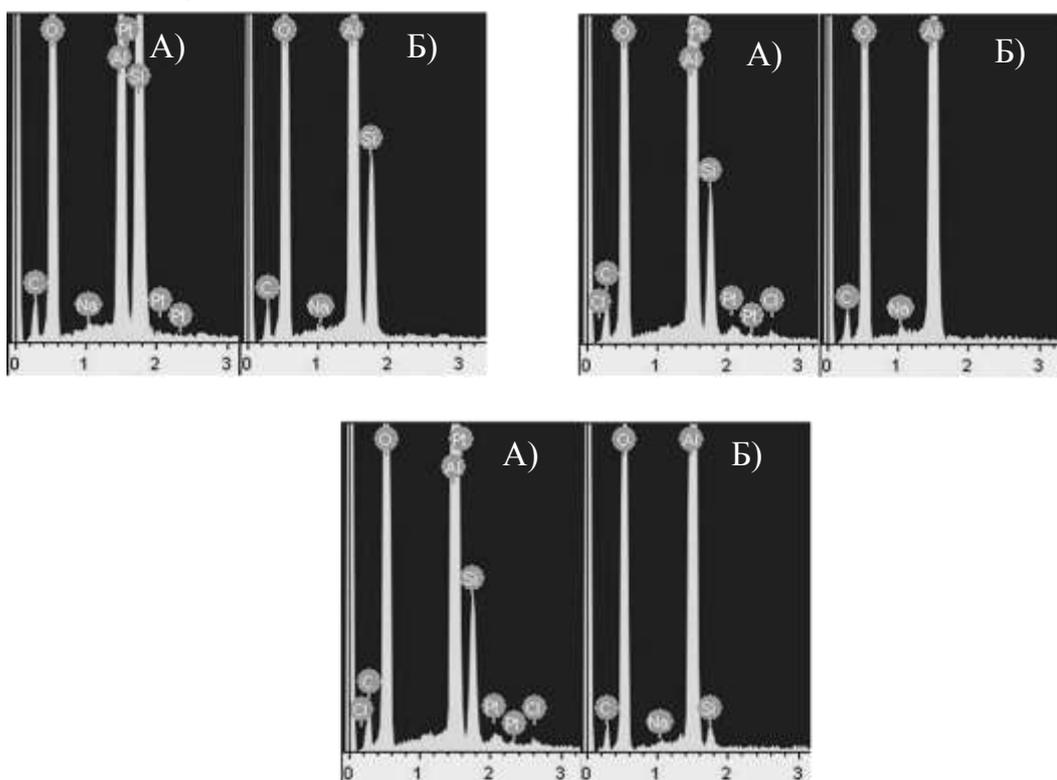


Рисунок 4.8. Спектры элементного анализа внешней и внутренней поверхности катализаторов WPO-PAL-5-SG (наверху слева), WPS-PAL-5-SG (наверху справа), WPC-PAL-5-SG (внизу), причем А)-внешняя поверхность образцов катализатора, Б)-внутренняя поверхность.

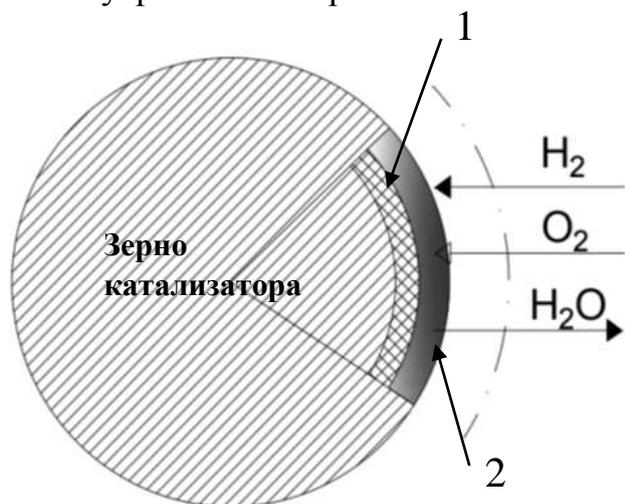


Рисунок 4.9. Схематичное изображение состава, полученного «корочкового» катализатора, где 1- поверхностное распределение Pt, 2- модифицированный слой.

**Каталитические свойства.** Кинетические характеристики для всех полученных образцов определялись в одинаковых условиях. Результаты, полученные после проведения опытов, были сгруппированы по марке неорганической матрицы в составе катализаторов. Погрешность измерения величин не превышала 5 %.

Таблица 4.10.

Каталитические характеристики образцов на основе неорганического носителя SG.

| Наименование | Степень конверсии, F |       |       | Константа скорости реакции окисления, К, с <sup>-1</sup> |         |         | Наблюдаемая энергия активации, E <sub>A</sub> , кДж/моль |
|--------------|----------------------|-------|-------|----------------------------------------------------------|---------|---------|----------------------------------------------------------|
|              | 303K                 | 333K  | 363K  | 303K                                                     | 333K    | 363K    |                                                          |
| WPO-PAL-5-SG | 0.0341               | 0.097 | 0.163 | 1.2±0.5                                                  | 4±0.3   | 6.3±0.3 | 31±1                                                     |
| WPS-PAL-5-SG | 0.05                 | 0.125 | 0.217 | 1.6±0.5                                                  | 4.4±0.3 | 8.6±0.2 | 35±1                                                     |
| WPC-PAL-5-SG | 0.0194               | 0.041 | 0.129 | 0.71±0.5                                                 | 1.6±0.5 | 4.9±0.3 | 40±1                                                     |

Таблица 4.11.

Каталитические характеристики образцов на основе неорганической подложки НП-1.

| Наименование | Степень конверсии, F |       |       | Константа скорости реакции окисления, К, с <sup>-1</sup> |         |          | Наблюдаемая энергия активации, E <sub>A</sub> , кДж/моль |
|--------------|----------------------|-------|-------|----------------------------------------------------------|---------|----------|----------------------------------------------------------|
|              | 303K                 | 333K  | 363K  | 303K                                                     | 333K    | 363K     |                                                          |
| WPO-PAL-5-NP | 0.037                | 0.114 | 0.205 | 1.1±0.5                                                  | 4.0±0.3 | 8.1±0.2  | 31±1                                                     |
| WPS-PAL-5-NP | 0.067                | 0.142 | 0.308 | 2.0±0.5                                                  | 5.1±0.3 | 13.0±0.1 | 29±1                                                     |
| WPC-PAL-5-NP | 0.063                | 0.101 | 0.187 | 1.9±0.5                                                  | 3.3±0.3 | 7.0±0.2  | 35±1                                                     |

Таблица 4.12.

Каталитические характеристики образцов на основе неорганической подложки TL.

| Наименование | Степень конверсии, F |       |       | Константа скорости реакции окисления, К, с <sup>-1</sup> |         |          | Наблюдаемая энергия активации, E <sub>A</sub> , кДж/моль |
|--------------|----------------------|-------|-------|----------------------------------------------------------|---------|----------|----------------------------------------------------------|
|              | 303K                 | 333K  | 363K  | 303K                                                     | 333K    | 363K     |                                                          |
| WPO-PAL-5-TL | 0.043                | 0.158 | 0.358 | 1.4±0.5                                                  | 5.7±0.3 | 16.1±0.2 | 45±1                                                     |
| WPS-PAL-5-TL | 0.123                | 0.221 | 0.421 | 4.5±0.3                                                  | 9.7±0.2 | 22.8±0.1 | 43±1                                                     |
| WPC-PAL-5-TL | 0.095                | 0.187 | 0.444 | 3.1±0.5                                                  | 6.9±0.3 | 20.8±0.1 | 40±1                                                     |

По данным, представленным в таблице 4.10, можно сделать следующие выводы: в образцах, синтезированных на подложке марки SG, наименьший вклад диффузионного торможения на кинетические свойства оказывает модификация носителя частицами кремнезема, значения констант скорости реакции максимальны.

Наибольший вклад вносит комбинированный метод, поскольку сформирован достаточно объемный модифицированный слой, сочетающий оба компонента. Для образцов, представленных в таблице 4.11, различие в значениях константы скорости реакции минимально. Однако при высоких температурах значение константы скорости реакции окисления максимальна для образца WPS-PAL-5-NP.

Наибольшие значения константы скорости реакции окисления, представленные в таблице 4.12, рассчитаны для образца WPS-PAL-5-TL. Наименьшие значения характерны для WPO-PAL-5-TL. Однако, ввиду старения модифицированного слоя частиц кремнезема, привлекательным становится изучение комбинированных образцов. Видно, что природа исходного неорганического носителя оказывает существенное влияние на каталитические свойства образцов. Наилучшими характеристиками обладают катализаторы на основе носителя TL. Также следует отметить наибольшее количественное влияние модификатора именно на данный тип катализаторов, что делает привлекательным их дальнейшие испытания с целью определения степени влияния на катализатор сформированного гидрофобного модифицированного слоя. Наименьший вклад в диффузионное торможение вносит модификация частицами кремнезема, поскольку сформированный частицами рельеф не значительно влияет на диффузию реакционных газов к активным центрам. Влияние органического модификатора на образцы зависит от размера пор исходного носителя. Для образцов на подложках SG и НП-1 наблюдается полное заполнение свободного объема пор, что приводит к падению каталитических свойств. Данное явление усиливается при использовании комбинированной методики. Такой тенденции не наблюдается для образцов на основе TL, что связано размером пор у исходного образца равным 10,7 нм (5,7 нм для носителя SG).

Для дальнейших исследований были выбраны катализаторы WPO-PAL-5-TL, WPS-PAL-5-TL, WPC-PAL-5-TL. Основываясь на полученных в результате исследований физико-химических и кинетических характеристиках синтезированных катализаторов, а также экономической составляющей работы, выраженной в стоимости исходных носителей и модификаторов, для дальнейших исследований были синтезированы большие объемы нескольких типов катализаторов.

## ГЛАВА 5. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ. ИССЛЕДОВАНИЕ НОВОГО ГИДРОФОБНОГО КАТАЛИЗАТОРА В ПРОЦЕССЕ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО ОКИСЛЕНИЯ ВОДОРОДА

### 5.1. ИСПЫТАНИЕ КАТАЛИЗАТОРОВ В НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОМ КОНВЕРТОРЕ ОКИСЛЕНИЯ ВОДОРОДА

#### Испытание катализаторов WPO-PAL-5-TL, WPS-PAL-5-TL и WPC-PAL-5-TL

Следующий этап работы был посвящен проведению экспериментов с целью испытания катализаторов в процессе низкотемпературного окисления водорода. Объем загружаемого в реактор катализатора составил 20 мл. Соотношение гидрофобного катализатора и гидрофильной насадки составило 1:2. Общий объем исследуемой загрузки равен 60 мл и помещен в верхнюю часть реактора. Нижняя часть аппарата заполнена гидрофильной насадкой.

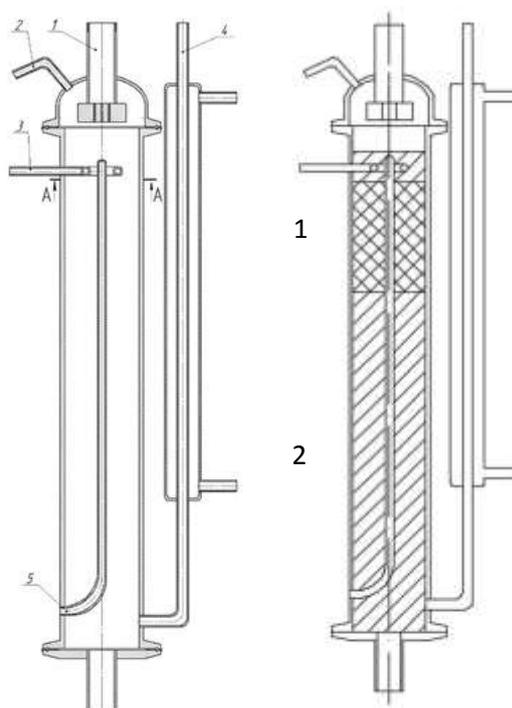


Рисунок 5.1. Эскиз конвертора (слева) и схематическое изображение загрузки слоя катализатора (справа): 1-слой смеси катализатора и насадки в соотношении 1:2, 2-слой насадки.

Полученные в результате данные представлены в таблицах 5.1-5.3. Ниже приведены таблицы с результатами испытаний для каждого катализатора.

Таблица 5.1.

## Результаты испытания катализатора WPC-PAL-5-TL.

|                                |       |       |       |       |
|--------------------------------|-------|-------|-------|-------|
| I, А                           | 2.5   | 5     | 7.3   | 9.8   |
| G <sub>H2</sub> , нл/час       | 15.63 | 31.25 | 45.63 | 61.25 |
| Q <sub>выд</sub> , Вт          | 55.3  | 110.5 | 161.2 | 216.2 |
| Q <sub>отв</sub> , Вт          | 51.7  | 105.5 | 154.7 | 209.6 |
| δQ, %                          | 6.6   | 4.5   | 4.0   | 3.1   |
| ΔT <sub>общ</sub> , °С         | 4.1   | 9.1   | 12.2  | 15.4  |
| ΔT <sub>слоя</sub> , °С        | 4.9   | 10    | 11    | 14.9  |
| P, нл/(мл <sub>кат</sub> •час) | 0.8   | 1.6   | 2.3   | 3.1   |
| C <sub>H2</sub> , ppm          | 0     | 0     | 0     | 2000  |

Таблица 5.2.

## Результаты испытания катализатора WPO-PAL-5-TL.

|                                |      |       |       |       |       |
|--------------------------------|------|-------|-------|-------|-------|
| I, А                           | 3.3  | 5.7   | 8.1   | 10.5  | 12    |
| G <sub>H2</sub> , нл/час       | 20.6 | 35.6  | 50.6  | 65.6  | 75    |
| Q <sub>выд</sub> , Вт          | 72.9 | 125.8 | 178.8 | 231.5 | 264.6 |
| Q <sub>отв</sub> , Вт          | 51.7 | 108.7 | 178.6 | 230.7 | 251.8 |
| δQ, %                          | 29.1 | 13.6  | 0.09  | 0.3   | 4.8   |
| ΔT <sub>общ</sub> , °С         | 4.5  | 10.8  | 13.4  | 16.6  | 17.8  |
| ΔT <sub>слоя</sub> , °С        | 4.9  | 10,3  | 12.7  | 16.4  | 17.9  |
| P, нл/(мл <sub>кат</sub> •час) | 1.03 | 1.78  | 2.5   | 3.3   | 3.8   |
| C <sub>H2</sub> , ppm          | 0    | 0     | 0     | 0     | 2000  |

Таблица 5.3.

## Результаты испытания катализатора WPS-PAL-5-TL.

|                                |      |       |       |
|--------------------------------|------|-------|-------|
| I, А                           | 3    | 6.3   | 9     |
| G <sub>H2</sub> , нл/час       | 18.8 | 39.4  | 60    |
| Q <sub>выд</sub> , Вт          | 66.3 | 138.9 | 212.0 |
| Q <sub>отв</sub> , Вт          | 54.9 | 135.0 | 189.9 |
| δQ, %                          | 17.2 | 2.7   | 10.3  |
| ΔT <sub>общ</sub> , °С         | 5.3  | 13    | 14.7  |
| ΔT <sub>слоя</sub> , °С        | 5.2  | 12.8  | 14.7  |
| P, нл/(мл <sub>кат</sub> •час) | 1.00 | 2.07  | 3.16  |
| C <sub>H2</sub> , ppm          | 5    | 0     | 2000  |

Обозначения соответствуют представленным в методической части глава 2. В таблицах 5.1-5.3 использованы обозначения: I -ток, А; G<sub>H2</sub> – поток водорода, нл/час,

$Q_{\text{выд}}$  – выделившееся тепло, Вт;  $Q_{\text{отв}}$  – отведенное тепло, Вт;  $\delta Q$  – относительная погрешность теплового баланса, %;  $\Delta T_{\text{общ}}$  – разность температур охлаждающей воды, °С;  $\Delta T_{\text{слоя}}$  – разность температур в слое катализатора, °С;  $C_{\text{H}_2}$  – остаточная концентрация водорода в потоке, ppm;  $P$  – удельная производительность аппарата по водороду, равная количеству водорода, окисленному на одном мл катализатора в течение одного часа, нл/(мл<sub>кат</sub>•час). Расчет теплового баланса реакции окисления водорода проводится по представленным в методической части формулам (2.17-2.22). Рассчитанные значения также приведены в таблицах 5.1-5.3.

В данных экспериментах об эффективности отвода тепла от зерен катализатора можно судить об изменении температуры орошающей воды  $\Delta T_{\text{общ}}$ , а также при определении изменения температуры непосредственно в слое катализатора  $\Delta T_{\text{слоя}}$ . Необходимо учитывать также потери тепла в окружающую среду, вычисление которых проводится по холостому эксперименту в аналогичных условиях как указано в методической части работы (раздел 2.4).

В результате испытаний наибольшее расхождение теплового баланса наблюдалось для экспериментов с низкой производительностью аппарата по водороду, что связано с близостью величины теплового эффекта реакции и потерь тепла в окружающую среду в данных условиях, а также неравномерностью распределения потоков газов и воды в аппарате, а, значит, низкой эффективностью теплоотвода от зерен катализатора. Для катализатора WPO-PAL-5-TL расхождение в тепловом балансе при потоке водорода 20 нл/ч составляет более 30%. Эффективность теплосъема повышается с ростом производительности аппарата. Наиболее эффективно осуществляется отвод тепла для катализаторов в диапазоне 30-70 нл/ч по водороду. Оптимальные условия для теплосъема характеризуются наименьшей разницей между подведенной и отведенной энергией, что соответствует расхождению теплового баланса, равному 0,09% у образца WPO-PAL-5-TL.

Основной характеристикой процесса теплопередачи является разница температур орошающей воды и каталитического слоя. Из представленных данных видно, что расхождение величин совпадает в пределах погрешности определения.

Проведенные эксперименты показали, что максимальная удельная производительность по водороду, которая составила 3,3 нл/мл<sub>кат</sub>•ч, в представленной серии экспериментов для аппарата была получена в случае загрузки конвертора образцом катализатора WPO-PAL-5-TL (таблица 5.2). В данном случае удельная производительность определяется как количество водорода, окисленное на одном мл катализатора в течение одного часа работы конвертора в условиях полного окисления водорода.

Данные результаты противоположны результатам, полученным при определении констант скорости реакции для данных катализаторов. В данном случае влияние различий в константах скорости реакции окисления водорода для катализаторов не оказывает заметного влияния на производительность аппарата, поскольку их значения высоки для всех образцов. Следует отметить, что в данном случае под величиной константы скорости химической реакции подразумевается аддитивная величина, которая учитывает не только непосредственно стадию химического превращения, но и влияние на диффузию реагентов и продуктов реакции модифицированного слоя при температуре процесса в условиях окисления микроконцентраций водорода. При окислении стехиометрической смеси водорода и кислорода в конверторе при достаточном значении константы скорости катализатора наибольшее влияние будут оказывать другие характеристики процесса, такие как время контакта, эффективность отвода тепла и гидрофобность образцов. Учитывая экспериментальные данные, в качестве основной причины возможно предположить структурные особенности и старение модифицированного слоя, а также снижение степени гидрофобности поверхности катализаторов в процессе их эксплуатации непосредственно в аппарате.

Для оценки стабильности свойств катализаторов были проведены повторные эксперименты для определения константы скорости реакции окисления образцов, выгруженных из аппарата после проведения стресс-тестирования по методике, описанной в разделе 2.4. На рисунке 5.2 представлена линеаризованная форма уравнения Аррениуса для величин констант скорости реакции окисления, причем все значения получены в идентичных условиях.

Значительное падение константы скорости для образца WPS-PAL-5-TL связано со старением модифицированного слоя, то есть потерей гидрофобных свойств в результате разрушения микрорельефа частиц. Для данного образца значение энергии активации после испытаний составило 55 кДж/моль, а до 43 кДж/моль. Разница в значениях констант скорости составляет  $3,0 \text{ с}^{-1}$  после испытания против  $9,5 \text{ с}^{-1}$  до испытания при 333К.

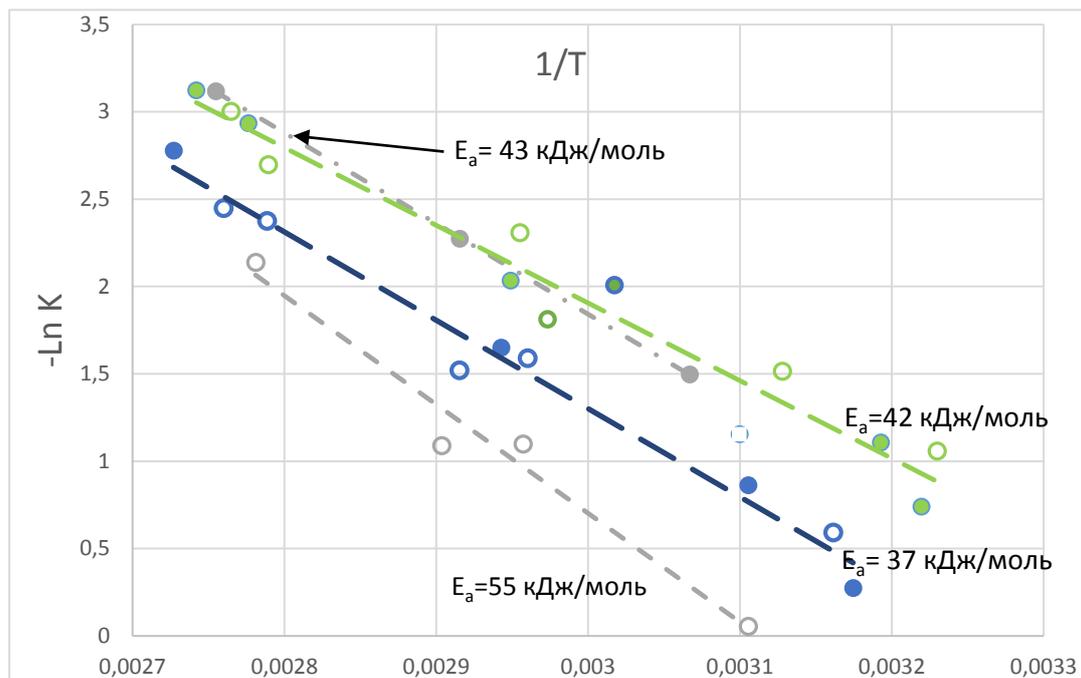


Рисунок 5.2. Графическое представление линейаризованной формы уравнения Аррениуса. (закрашенный круг – до испытания, не закрашенный - после испытания; синий - WP-PAL-5-TL, серый – WPS-PAL-5-TL, зеленый - WPC-PAL-5-TL)

Для образцов WPC-PAL-5-TL и WPO-PAL-5-TL полученные значения позволяют провести общие прямые для данных, соответствующих исходным образцам катализатора, и величин констант для выгруженных образцов. Таким образом, были определены экспериментальные значения энергии активации каждого из образцов, которые составили  $37 \pm 1$  кДж/моль и  $42 \pm 1$  кДж/моль соответственно. Эти значения совпадают с исходными величинами экспериментальной энергии активации и варьируют в пределах погрешности. Что свидетельствует о сохранении исходных кинетических свойств обоих образцов катализатора.

По результатам проведенных испытаний, можно сделать вывод, что наиболее предпочтительным для применения в каталитическом конверторе водорода является

образец модифицированный органической эмульсией. Несмотря на наименьшие значения константы скорости, он характеризуется высокой производительностью и стабильностью свойств, что, в сочетании с простотой синтеза и модификации, позволяет применять его в аппаратах низкотемпературного окисления.

Быстрое старение модифицированного слоя делает применение катализатора на основе частиц кремнезема невозможным в низкотемпературных конверторах. В силу высокой активности его стоит применять в реакторах окисления в газовой фазе для дожигания микроконцентраций водорода.

Комбинированный образец обладает достаточной производительностью и стабильностью свойств. Сложность модификации данного катализатора может стать целесообразной при сокращении количества применяемой платины в силу высоких значений констант скорости.

Полученные результаты применимы для всех образцов катализатора, модифицированных по предложенным методикам, не зависимо от марки исходного носителя.

### **Исследование катализатора WPS-PAL-25-NP**

Вторая часть экспериментальной работы была посвящена изучению процесса низкотемпературного окисления водорода в стехиометрической смеси с кислородом в конверторе на основе гидрофобных катализаторов. Для исследования процесса низкотемпературного окисления водорода использовался каталитический конвертор, аналогичный представленному на рисунке 5.1, однако диаметр аппарата составлял 30 мм. Опытным путем была установлена необходимость предварительного прогрева конвертора до 50 °С и поддержания температуры входящего потока орошающей воды в диапазоне 55 – 65 °С. Такой температурный режим устанавливается, поскольку именно при указанных температурах катализатор достигает значений активности необходимых и достаточных для проведения процесса окисления с заданной производительностью. Всего было загружено 35 мл катализатора в соотношении насадка: катализатор как 4:1. Испытания проводились с целью подтверждения и уточнения ранее полученных результатов.

Содержание платины в катализаторе WPS-PAL-25-NP составило 0,25 масс.%. Это связано с необходимостью равномерного распределения тепловой нагрузки по высоте аппарата для обеспечения эффективной работы установки. Эксперименты, представленные в разделе 3, показали, что высокие значения каталитической активности образцов позволяют добиться высокой производительности установки, однако зона реакции окисления составила всего 15-30 мм. В дальнейшем было принято решение снизить активность катализатора и увеличить зону непосредственного каталитического окисления в конверторе.

Так как реакция окисления водорода экзотермическая, а тепловой эффект значителен, то распределение тепловой нагрузки на катализатор по высоте конвертора характеризует распределение тепловой нагрузки с достаточной степенью точности. Равномерное возрастание температуры по высоте конвертора является необходимым условием для обеспечения эффективного режима горения. Поэтому для исследования процесса окисления водорода в реакторе было определено распределение температуры по высоте каталитического конвертора. График зависимости представлен на рисунке 5.3. Для достижения максимальной эффективности процесса окисления необходимо добиться равномерного распределения тепловой нагрузки во всем объеме каталитического слоя. Это позволит добиться длительной надежной работы системы.

График распределения тепловой нагрузки в насадочно-каталитическом слое по высоте конвертора представлен на рисунке 5.4.

Поскольку плотность водорода существенно отличается от кислорода, их распределение в диффузионном режиме горения, как правило, неоднородно. Несмотря на это, можно выделить некоторые общие закономерности протекания процесса. Представленную зависимость можно условно разделить на три области. Низкая скорость окисления водорода в первой области (рисунок 8, I) связана с отсутствием предварительного смешивания газовых потоков вне реактора. Поток кислорода вводится в крышку аппарата, в то время как поток водорода поступает через полое кольцо, расположенное в 2 см от крышки. Следовательно, верхние 3 см конвертора используются для ввода газов и их дальнейшего диффузионного

перемешивания в объеме катализатора и практически не участвуют в реакции окисления.

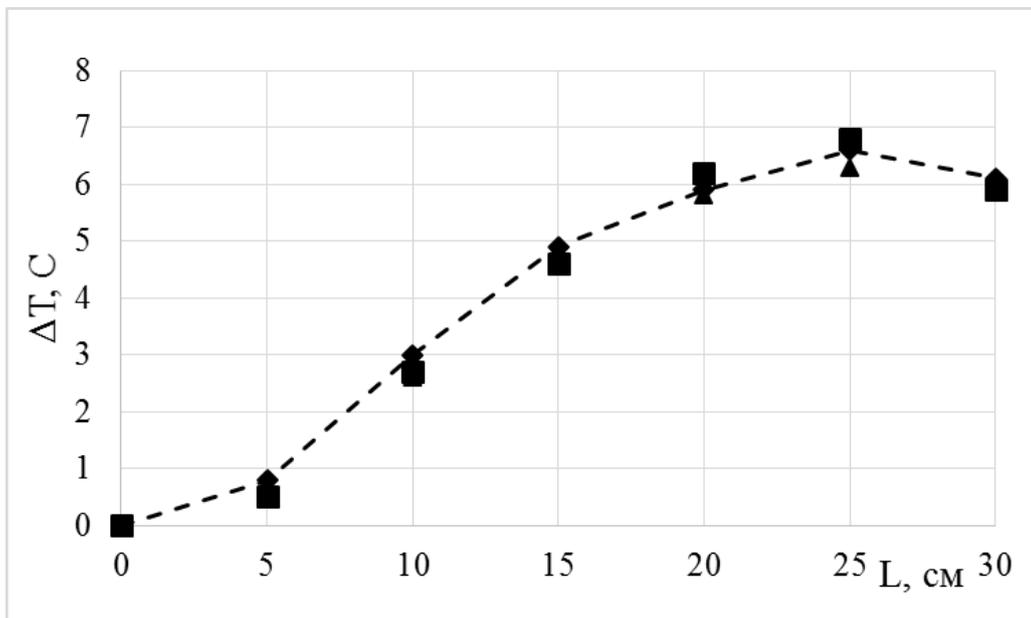


Рисунок 5.3. Распределение температуры по высоте конвертора для катализатора WPS-PAL-25-NP.

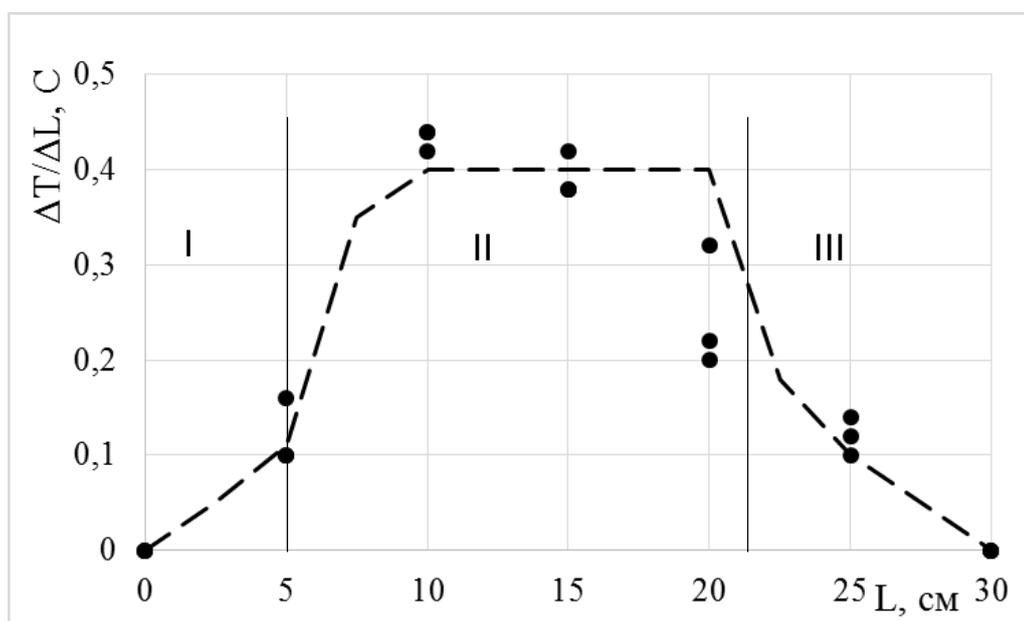


Рисунок 5.4. Распределение тепловой нагрузки на катализатор WPS-PAL-25-NP по высоте конвертора.

Вторая область (рисунок 8, II) – зона непосредственного протекания реакции, характеризующаяся плавным возрастанием температуры (за счет теплового эффекта при горении водорода) до характерного плато, где скорость окисления максимальна

и постоянна, а, затем, падением скорости окисления, связанным с истощением топливного потока.

Именно на эту область приходится основной поток газов и основная тепловая нагрузка. Для третьей области (рисунок 8, III) характерно медленное падение скорости реакции, связанное с окислением остаточных количеств водорода.

Таким образом, в реакции окисления реально задействованы около 18-22 см каталитического слоя. Расширения зоны окисления удастся добиться уменьшением активности используемого катализатора. Наличие плато на графике объясняется тем, что при данной температуре низкоактивный катализатор достигает предела скорости окисления, которая не меняется вплоть до снижения топливного потока, то есть истощения потока водорода.

Для установления времени надежной работы катализатора было проведено стресс-тестирование в режиме «старт-стоп», причем критерием надежности работы катализатора являлось сохранение им своих первоначальных свойств, важнейшие из которых гидрофобность и каталитическая активность. Катализатор после стресс-тестирования был выгружен из аппарата и исследован.

Испытания катализатора проводилось в течение 40 часов или 50 циклов стресс-тестирования, всего было окислено 0,8 нм<sup>3</sup> водорода. Условия испытания: удельная производительность 0,6 нлН<sub>2</sub>/ч; рабочая нагрузка составляла 80% от максимальной; диапазон температур 55-60 °С; поток орошающей воды 8,2 л/ч. Погрешности при расчете теплового баланса не превышали 5%.

По окончании заданного времени работы катализатор был выгружен и исследован. Было определено значение краевого угла смачивания образца (определена степень гидрофобности), который составил 100°, в то время как угол смачивания поверхности исходного катализатора составляет 135°.

В процессе испытаний произошло уменьшение гидрофобных свойств, что прежде всего связано с уменьшением модифицированного слоя частиц на поверхности катализатора, а именно потерей частиц при эксплуатации катализатора.

Также была определена каталитическая активность выгруженного катализатора в отношении реакции окисления, данные представлены в таблице 5.4.

Таблица 5.4.

Значения каталитической активности для катализатора WPS-PAL-25-NP после испытаний в каталитическом конверторе.

| Gair, л/мин | Cin, ppm | Cout, ppm | T, °C | F     | t     | k   |
|-------------|----------|-----------|-------|-------|-------|-----|
| 33,3        | 300      | 266       | 55    | 0,115 | 0,030 | 3,1 |
|             | 600      | 536       |       | 0,107 | 0,030 | 2,8 |
|             | 900      | 801       |       | 0,110 | 0,030 | 3,0 |

Каталитическая активность выгруженного образца катализатора сохранила свое значение по сравнению с исходным образцом. Некоторое увеличение активности может быть связано с потерей катализатором части модифицированного поверхностного слоя, ранее частично закрывавшего внутренние поры катализатора.

Таким образом катализатор WPS-PAL-25-NP при работе в каталитическом конверторе в течение 40 часов и 50 циклов стресс-тестирования сохранил исходные значения каталитической активности, однако произошла частичная потеря гидрофобных свойств катализатором.

Влияние снижения гидрофобности на каталитические свойства в данном случае не так выражены, как в случае с катализатором WPS-PAL-5-TL, в силу низких исходных значений константы скорости реакции окисления водорода. Однако падение гидрофобности катализатора, а в последствии, падение каталитической активности образцов и производительности аппарата делает применение данного типа гидрофобизированных катализаторов невозможным в процессе низкотемпературного окисления водорода.

### **Исследование катализаторов WPO-PAL-5-SG и WPO-PAL-2-SG**

Для исследования процесса низкотемпературного окисления водорода опытным путем была установлена необходимость предварительного прогрева конвертора до 60 °C и поддержания температуры входящего потока орошающей воды в диапазоне 60 – 65 °C. Такой температурный режим устанавливается, поскольку именно при данной температуре катализатор достигает значений активности необходимых и достаточных для проведения процесса окисления с заданной производительностью.

В данной работе загрузка конвертора была послойной, состоящая из 12 слоев: соотношение гидрофобного катализатора ( $V_{\text{кат}} = 96$  мл) и гидрофильного носителя ( $V_{\text{нос}} = 500$  мл) составляло 1:4. Схема загрузки и внешний вид аппарата представлен на рисунке 5.5. В качестве гидрофильного компонента в данном случае применяется гидрофильный исходный носитель марки SG, что, в силу равного размера и формы компонентов, обеспечивает более равномерную загрузку аппарата для испытаний.

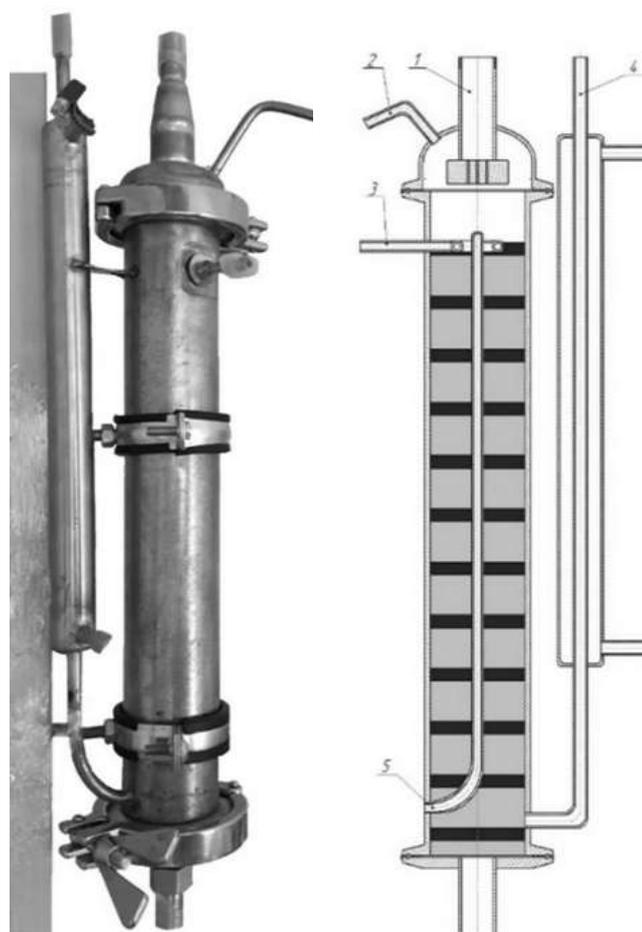


Рисунок 5.5. Внешний вид (слева) и схема загрузки (справа) аппарата.

Для исследования процесса окисления водорода в реакторе было снято распределение температуры по высоте каталитического конвертора, представленное на рисунке 5.6, и была рассчитана тепловая нагрузка, которая представлена на рисунке 5.7.

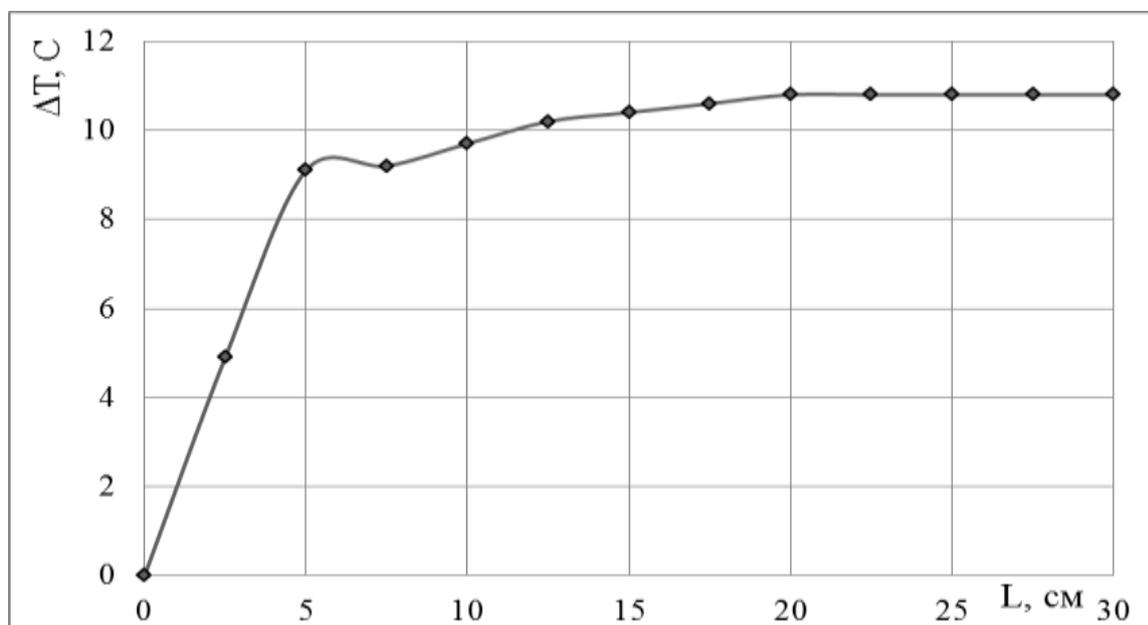


Рисунок 5.6. Распределение температуры по высоте конвертора для катализатора WPO-PAL-5-SG.

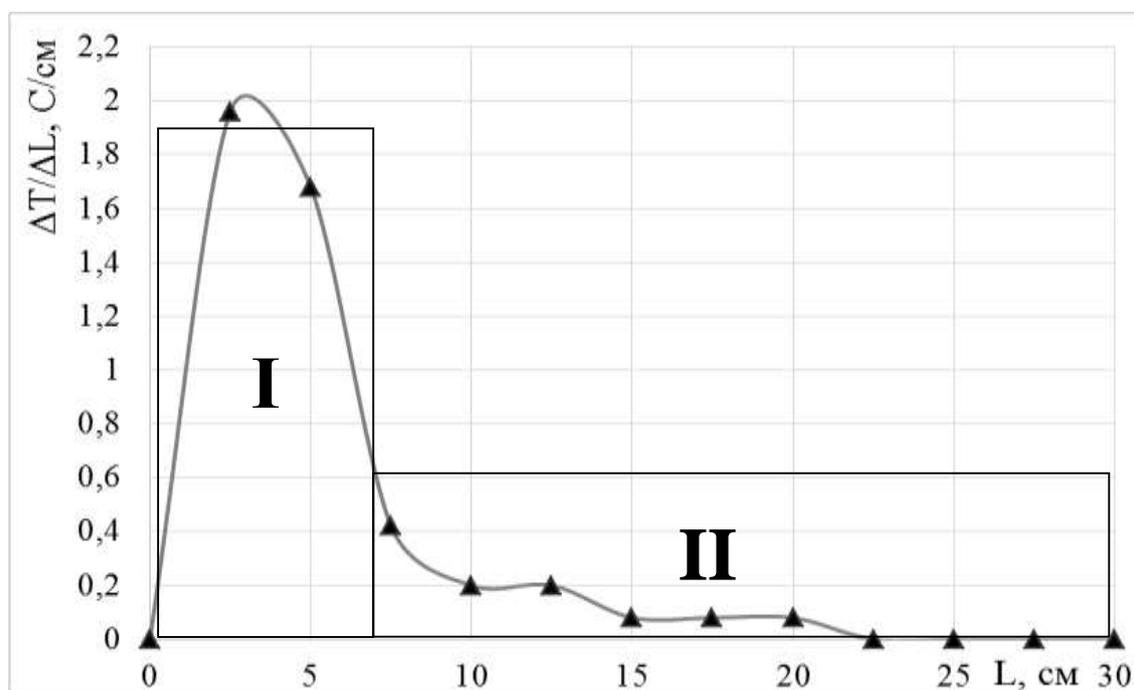


Рисунок 5.7. Распределение тепловой нагрузки по высоте конвертора для катализатора WPO-PAL-5-SG.

Как видно на рисунке 5.7, распределение тепловой нагрузки можно разделить на две зоны: II – зона окисления основного водородного потока (область максимальной тепловой нагрузки катализатора) и III – зона окисления остаточного водорода. Температурная зона окисления соответствует 7 см каталитического слоя. Из-за высокой активности катализатора зона смешения потоков газов (I) отсутствует.

Окисление основного потока внутри узкой зоны приводит к значительному перегреву зерен катализатора, принимающих непосредственное участие в реакции, что вызывает деформацию и преждевременное температурное старение модифицированного слоя катализатора, и накладывает ограничения на величину удельного рабочего потока водорода, а, значит, ограничивает производительность всего узла.

Основываясь на полученных данных, для расширения зоны окисления в процессе низкотемпературного окисления водорода был исследован второй образец катализатора WPO-PAL-2-SG. Вторым образцом гидрофобного катализатора загружался в конвертор вместе с гидрофильным носителем в соотношении 1:3. Распределение температуры по высоте конвертора для второго образца показано на рисунке 5.8, а график температурной нагрузки представлен на рисунке 5.9.

Из представленной зависимости видно, что температурная зона окисления тоже делится на две части, как и у образца WPO-PAL-5-SG, однако тепловая нагрузка уменьшилась в два раза с 2,1 К/см (образец WPO-PAL-5-SG, рисунок 5.7) до 0,94 К/см (образец WPO-PAL-2-SG, рисунок 5.9), что приводит к снижению вероятности перегрева зёрен катализатора, а значит использование данного катализатора не ограничивает работу конвертора как узла обращения потоков. Температурная зона окисления составляет практически 30 см каталитического слоя, что в четыре раза больше, чем у образца WPO-PAL-5-SG и позволяет снизить тепловую нагрузку на катализатор. Погрешности при расчете теплового баланса не превышали 5%. Следует отметить, что в данном случае не наблюдается зоны окисления остаточного водорода, поэтому при дальнейших испытаниях было принято решение увеличить количество катализатора в объеме аппарата, изменив соотношения гидрофобного катализатора и гидрофильного носителя.

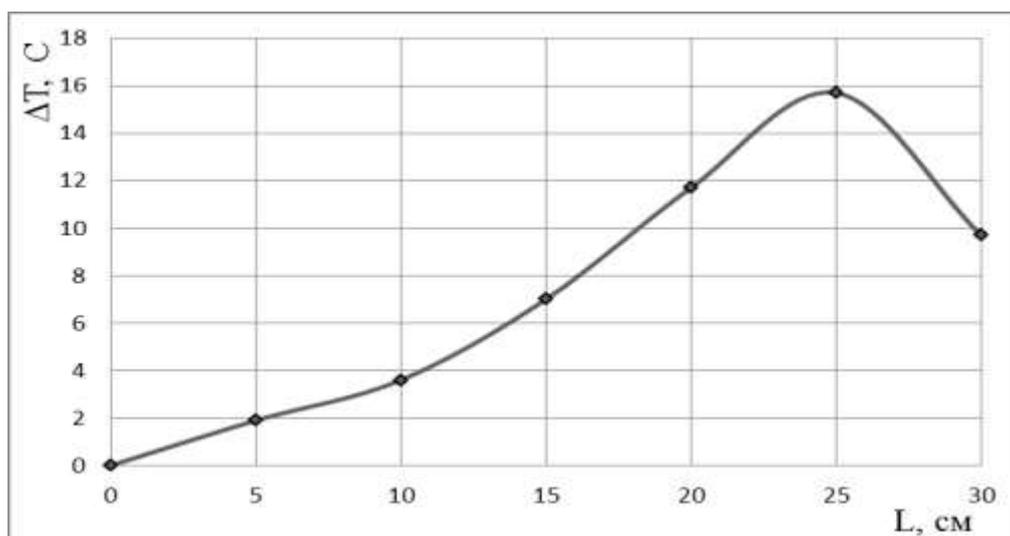


Рисунок 5.8. Температурное распределение по высоте конвертора для катализатора WPO-PAL-2-SG

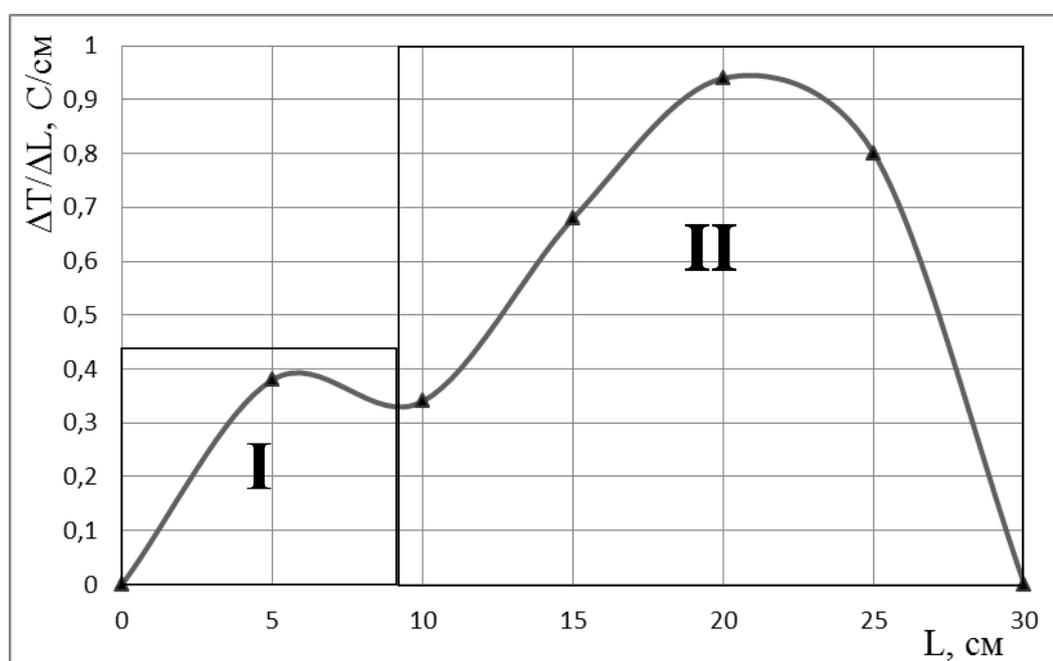


Рисунок 5.9. Температурная нагрузка по высоте конвертора для катализатора WPO-PAL-2-SG.

Для установления времени надежной работы катализатора был проведен стресс-тест работы конвертора. Критерием надёжности работы узла стали надежная и бесперебойная работа и сохранение своих первоначальных свойств каждого из используемых катализаторов, а именно гидрофобности и каталитической активности. Для каждого из образцов проводились испытания в течение 40 часов или 50 циклов стресс-тестирования. Условия испытаний: удельная производительность 0,6 нлН<sub>2</sub>/ч; рабочая нагрузка составляла 80% от максимальной; диапазон температур входящего

потока орошающей воды 60-65 °С; поток орошающей воды 14,3 л/ч, было окислено не менее 2,0 нм<sup>3</sup> водорода.

По окончании заданного времени работы каждый образец был выгружен и исследован. Была определена каталитическая активность выгруженных образцов катализаторов в отношении реакции окисления, данные представлены в таблице 5.5.

Ресурсные испытания катализаторов WPO-PAL-5-SG и WPO-PAL-2-SG в течение 40 часов и 50 циклов стресс-теста показали стабильность исходных значений экспериментальной константы скорости реакции и сохранение гидрофобных свойств поверхности образцов.

Таблица 5.5.

Значения каталитической активности выгруженных образцов.

| WPO-PAL-5-SG |          |       |                    |      | WPO-PAL-2-SG |          |       |                    |      |
|--------------|----------|-------|--------------------|------|--------------|----------|-------|--------------------|------|
| Gair, л/мин  | Cin, ppm | T, °C | k, с <sup>-1</sup> | Θ, ° | Gair, л/мин  | Cin, ppm | T, °C | k, с <sup>-1</sup> | Θ, ° |
| 33,3         | 300      | 35,0  | 1,6                | 145  | 33,3         | 300      | 45,0  | 1,5                | 145  |
|              | 600      |       | 1,2                |      |              | 600      |       | 0,9                |      |
|              | 300      | 65,0  | 3,5                |      |              | 300      | 65,0  | 2,7                |      |
|              | 600      |       | 3,1                |      |              | 600      |       | 2,0                |      |
|              | 300      | 80,0  | 5,6                |      |              | 300      | 83,0  | 4,0                |      |
|              | 600      |       | 4,2                |      |              | 600      |       | 2,6                |      |

На рисунках 5.10 и 5.11 представлены графики линеаризованной формы уравнения Аррениуса для значений экспериментальной константы скорости реакции исходных и выгруженных образцов с содержанием платины 0,2 и 0,5 масс. %.

Полученные значения позволяют провести общие прямые для данных, соответствующих значениям констант исходных образцов катализатора, и величин констант для выгруженных образцов. Таким образом, были определены экспериментальные значения энергии активации каждого из образцов WPO-PAL-5-SG и WPO-PAL-2-SG, которые составили 27 кДж/моль и 22 кДж/моль соответственно.

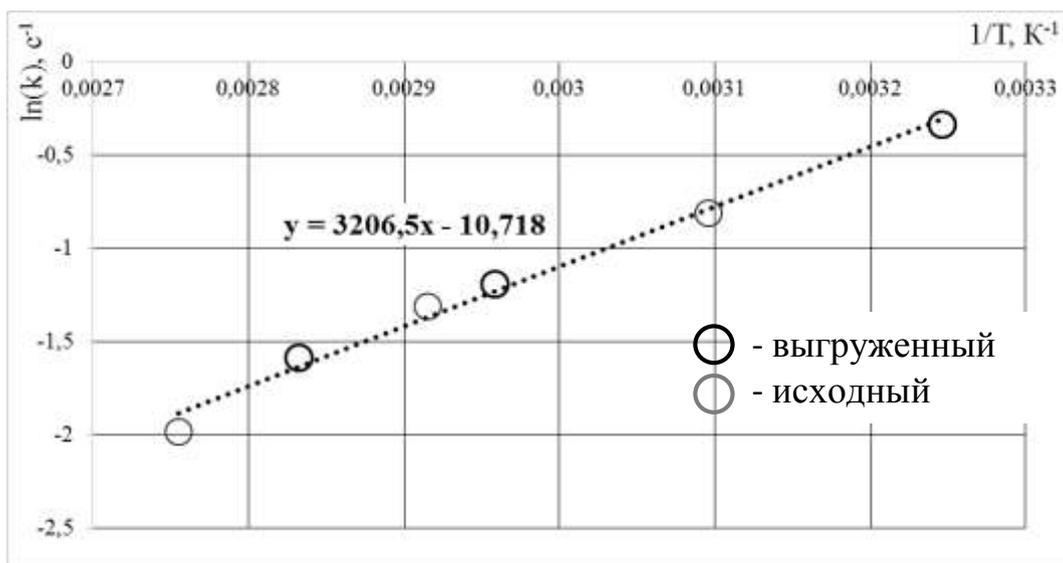


Рисунок 5.10. Определение экспериментальной энергии активации образца WPO-PAL-5-SG

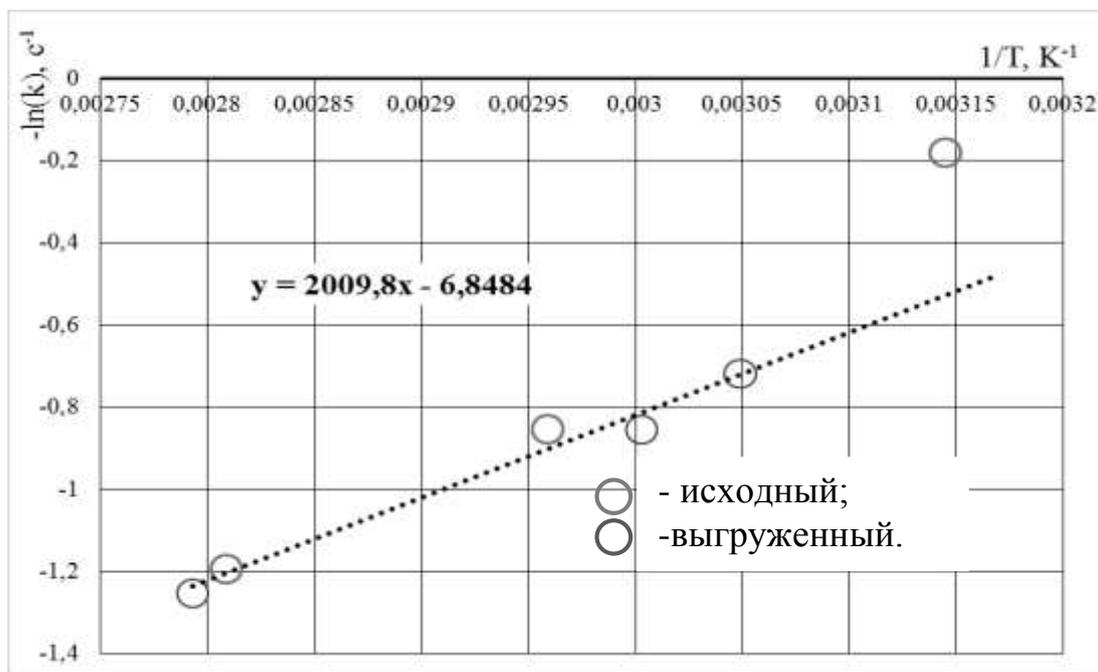


Рисунок 5.11. Определение экспериментальной энергии активации образца WPO-PAL-2-SG

Эти значения совпадают с исходными величинами экспериментальной энергии активации и их значения варьируют в пределах погрешности. Полученный результат свидетельствует о сохранении исходных кинетических свойств обоих образцов катализатора.

## 5.2 ВЕРХНИЙ УЗЕЛ ОБРАЩЕНИЯ ПОТОКОВ (ВУОП) НА ОСНОВЕ КАТАЛИТИЧЕСКОГО КОНВЕРТОРА ВОДОРОДА В СОСТАВЕ УСТАНОВКИ ХИМИЧЕСКОГО ИЗОТОПНОГО ОБМЕНА В СИСТЕМЕ «ВОДА-ВОДОРОД»

Завершающим этапом работы стали исследования низкотемпературного конвертора водорода в составе установки, реализующей процесс химического изотопного обмена (ХИО) в системе «вода-водород» в качестве основного аппарата верхнего узла обращения потоков.

Эксплуатационные характеристики колонны ХИО и насытительной части представлены в таблице 5.6.

Таблица 5.6.

| Параметр                        | Колонна ХИО             | Насытительная часть |
|---------------------------------|-------------------------|---------------------|
| Диаметр D, мм                   | 25×2,0                  | 25×2,0              |
| Диаметр рубашки D, мм           | 38×1,5                  | 38×1,5              |
| Высота H, м                     | 1,0                     | 0,5                 |
| Температура T, °C               | 60,0                    | 62,1                |
| Давление P, Па                  | 101325                  |                     |
| Коэффициент разделения $\alpha$ | 5,3                     | -                   |
| Загрузка                        | СПН:РХТУ-3СМ как<br>4:1 | СПН 2x2x0,2         |

Эксплуатационные параметры колонны ХИО

В данном случае насытительная часть представляла собой нижнюю царгу колонны и применялась для насыщения поступающего в колонну водорода парами воды и установления температурного и фазового равновесия потоков в колонне.

Эксперименты проводились при атмосферном давлении, температура процесса была подобрана так, чтобы рабочие температуры колонны и конвертора совпадали. В качестве катализатора для процесса изотопного разделения водорода применялся гидрофобный полимерный катализатор РХТУ-3СМ.

Каталитический конвертор водорода (суммарный объем которого  $600 \text{ см}^3$ ) в качестве ВУОП в составе установки ХИО был загружен двумя типами исследуемых гидрофобных катализаторов WPO-PAL-5-SG и WPO-PAL-2-SG и гидрофильным носителем. Схема загрузки представлена на рисунке 5.12.

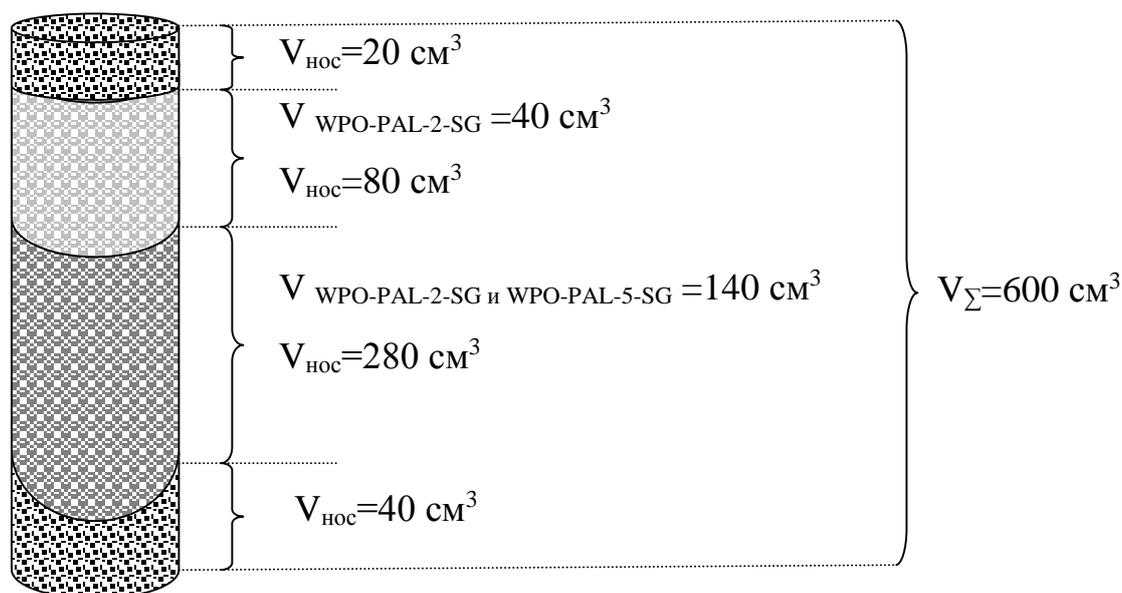


Рисунок 5.12. Схема загрузки конвертора.

Верхний слой гидрофильной насадки обеспечивал равномерное распределение орошения, а также стабилизацию температуры поступающих газов. Верхняя часть каталитического слоя представляла собой низкоактивный катализатор WPO-PAL-2-SG, что связано с высокими потоками водорода и тепловой нагрузкой на катализатор в верхней части конвертора. Затем каталитический слой представлял собой смесь катализаторов WPO-PAL-5-SG и WPO-PAL-2-SG, добавка катализатора с большей активностью позволила обеспечить высокую степень конверсии водорода при истощении потока реакционных газов в нижней части аппарата. Данная загрузка обеспечивала полное окисление остаточного водорода в нижней части конвертера водорода.

Предварительные испытания установки ХИО в режиме эксплуатации были проведены с целью синхронизации работы ВУОП, НУОП и колонны ХИО.

В таблице 5.7 представлены результаты пускового режима ВУОП в составе установки. Из представленных данных видно, что продолжительность пуска каталитического конвертора до заданного потока водорода (0,85 л/мин) составляет около 120 мин., в течение которых устанавливаются гидравлические характеристики колонны и начинается процесс изотопного обмена.

Таблица 5.7.

Динамический режим запуска и рабочие параметры ВУОП.

| L,<br>мл/мин.                          | 200  |      |      |      |      |      |      |      |     |     |
|----------------------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|-----|-----|
| T <sub>1</sub> , °C                    | 61,1 | 63,2 | 64,9 | 65,5 | 65,8 | 67,8 | 67,6 | 70   | 70  | 70  |
| T <sub>2</sub> , °C                    | 58,6 | 60,3 | 62,6 | 63,7 | 64,4 | 70   | 69,4 | 74   | 75  | 75  |
| τ, мин.                                | 15   | 20   | 26   | 33   | 42   | 58   | 70   | 85   | 122 | 960 |
| I, А                                   | 6,0  |      |      |      | 9,0  |      |      | 12,0 |     |     |
| G <sub>H<sub>2</sub></sub> ,<br>л/мин. | 0,42 |      |      |      | 0,64 |      |      | 0,85 |     |     |
| G <sub>O<sub>2</sub></sub> ,<br>л/мин. | 0,35 |      |      |      | 0,45 |      |      | 0,50 |     |     |

Обозначения соответствуют представленным в главе 2 (методическая часть настоящей работы), раздел 2.12.

Целью проводимого эксперимента являлся пилотный запуск конвертора в составе ВУОП для установки ХИО. В результате работы был проведен длительный 16 часовой эксперимент, в течение которого наблюдалась полная синхронизация работы НУОП, КХИО и ВУОП, эффективность окисления водорода составляла не менее 99,9999% (остаточная концентрация водорода в потоке отходящих газов не превышала 5 ppm).

В течение данного периода в колонне наблюдался процесс химического изотопного обмена водорода, о чем свидетельствовали изменения концентрации

третия в потоках воды и газа на входе и выходе из колонны ХИО. Отбор и измерение проб проводились в соответствии со стандартными методиками.

График изменения концентрации радиоактивного изотопа водорода в потоках воды нижнего и верхнего сечения колонны представлен на рисунке 5.13.

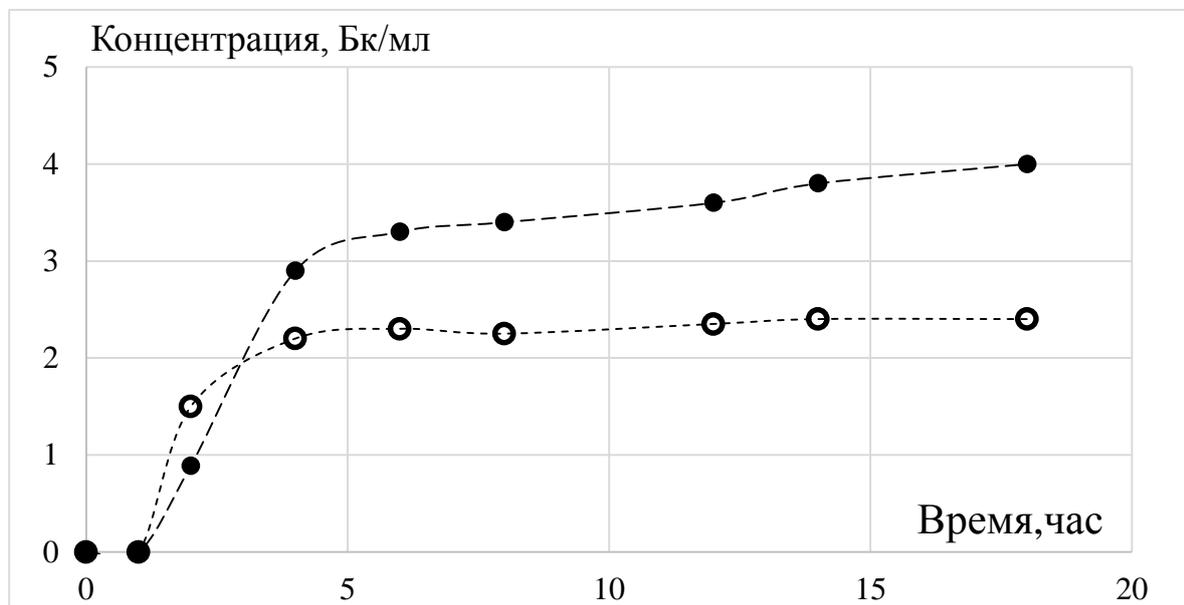


Рисунок 5.13. Изменение концентрации радиоактивного изотопа водорода (третия) в потоках воды нижнего (круги, множитель  $10^{-4}$ ) и верхнего сечения (полые круги, множитель  $10^{-2}$ ) колонны.

По литературным данным установлено, что ВЭТС для данной системы в температурном диапазоне 313-343 К лежат в диапазоне 15-30 см. В результате обработки экспериментальных данных было получено значение ВЭТС равное 32 см, что соответствует 3,1 ступеням разделения. Полученные данные превышают средние значения, рассчитанные для подобных систем. Полученные данные и характер кривых свидетельствуют о недостаточной продолжительности эксперимента для достижения стационарного режима работы колонны разделения и максимально возможной степени разделения, что связано с высокими значениями задержки в нижнем узле обращения потоков и колонне в сравнении с величиной потока водорода.

### 5.3 ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ОКИСЛЕНИЯ МИКРОКОНЦЕНТРАЦИЙ ВОДОРОДА В КАТАЛИТИЧЕСКОМ КОНВЕРТОРЕ НА ОСНОВЕ СИНТЕЗИРОВАННОГО ГИДРОФОБНОГО КАТАЛИЗАТОРА WPC-PAL-5-TL

Основываясь на высоких значениях эффективности окисления водорода были проведены эксперименты по окислению низких концентраций водорода в потоке воздуха в условиях, аналогичным для исследования катализатора РХТУ-3СМ, представленным в главе 3, раздел 3.5.

Из результатов, представленных в таблице 5.8, видно, что высокая эффективность окисления получена для потоков воздуха не более 10 л/ч в широком диапазоне концентраций водорода, минимальная из которых составляет 500 ppm, а максимальная 20000 ppm на входе в конвертор. Температура реактора во время прогрева составляла 30 °С. Температура аппарата в данном случае поддерживается за счет реакционного тепла, которое является достаточным для обеспечения высокой эффективности окисления, а значит высоких значений активности катализатора даже при комнатной температуре.

Присутствие остаточного водорода в потоке отходящих газов с ростом потока воздуха связано, прежде всего, с уменьшением времени контакта газов с катализатором и его физическим уносом потоком орошающей воды, что, при низких значениях времени контакта реагентов с катализатором, оказывает существенное влияние на значение общей эффективности окисления.

В целом полученные значения согласуются с данными для катализатора РХТУ-3СМ, однако наблюдается рост эффективности окисления для катализатора WPC-PAL-5-TL при тех же значениях потока воздуха. Это связано с большими значениями его каталитической активности по сравнению с катализатором РХТУ-3СМ, что в процессе окисления небольших концентраций водорода, включая сотни ppm, в условиях небольших температур, оказывает существенно влияние на эффективность процесса окисления водорода. Значение константы скорости окисления микроконцентраций водорода для катализатора РХТУ-3СМ составляет 5,4 с<sup>-1</sup> против 7,9 с<sup>-1</sup> для катализатора WPC-PAL-5-TL.

Низкотемпературный конвертор водорода на основе гидрофобного катализатора WPC-PAL-5-TL может стать центральным узлом системы удаления радиолитического водорода (с возможными примесями радиоактивного изотопа трития) из атмосферы нерабочих и рабочих помещений, присутствующего в них как в форме паров воды, так

и в форме газообразного водорода. Схематично данная система представлена на рисунке 5.14.

Таблица 5.8.

Эффективность окисления водорода в потоке воздуха на катализаторе WPC-PAL-5-TL.

|                                       |       | C <sub>H2</sub> , ppm |       |      |       |                  |       |      |       |
|---------------------------------------|-------|-----------------------|-------|------|-------|------------------|-------|------|-------|
|                                       |       | ВХОД                  | ВЫХОД | ВХОД | ВЫХОД | ВХОД             | ВЫХОД | ВХОД | ВЫХОД |
| G <sub>ВОЗ</sub> , л/ч                |       | 6                     |       | 10   |       | 12               |       | 15   |       |
| T=30 °C<br>L <sub>H2O</sub> = 2,8 л/ч | 500   | 1                     | 500   | 1    | 500   | 11               | 500   | 51   |       |
|                                       | 3000  |                       | 2000  |      | 1500  |                  | 1000  | 21   |       |
|                                       | 10000 |                       | 10000 |      | 10000 | 1                | 5000  | 6    |       |
|                                       | 20000 |                       | 20000 |      | 20000 |                  | 20000 | 1    |       |
| F, %                                  |       | <b>99,99±0,01</b>     |       |      |       | <b>&lt; 99,9</b> |       |      |       |

Такая технология очистки предусматривает высокоэффективное окисление водорода до паров воды непосредственно кислородом воздуха, без ввода дополнительных окислителей с последующей конденсацией паров и локализацией жидкой воды в замкнутом объеме установки. Воздух, вместе с содержащимися в его составе водородом и парами воды, включая T, поступает в каталитический конвертор водорода K, рабочая температура которого незначительно превышает комнатную или равна ей. В реакторе происходит окисление водорода до паров воды на гидрофобном платиновом катализаторе WPC-PAL-5-TL (или аналогах) с эффективностью не менее 99,99 %. Определяющими свойствами катализатора в данном случае являются высокие значения каталитической активности и гидрофобности, а также стабильность этих свойств.

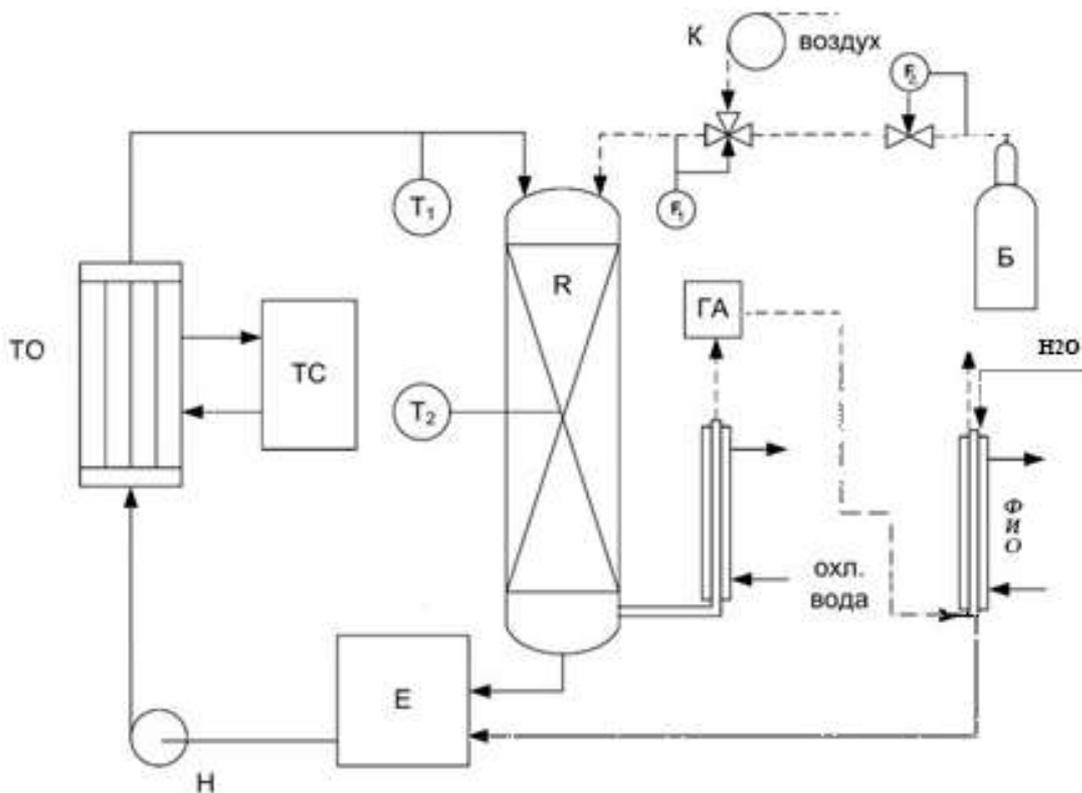


Рисунок 5.14. Принципиальная схема системы удаления радиолитического водорода на основе низкотемпературного конвертора водорода.

Реакционное тепло отводится постоянным потоком орошающей воды, что приводит к конденсации образовавшегося в ходе реакции окисления пара. Сконденсированная жидкость поступает в приемную емкость  $E$ , из которой вода снова подается на орошение конвертора. Воздух, содержащий пары воды, охлаждается в патрубке для отходящих газов, где происходит дополнительная конденсация пара. Конденсат также поступает в приемную емкость. Для дополнительной очистки водяного пара в потоке воздуха на выходе из системы предусмотрена колонна фазового изотопного обмена  $\Phi И О$ , орошаемая водой природного изотопного состава, что позволит сконцентрировать весь содержащийся в паре тритий в жидкой фазе. Орошающая вода также поступает в приемную емкость. Основными контрольными точками процесса являются анализ содержания остаточного водорода в воздухе с помощью газоанализатора  $Г А$ , а также отбор проб воды из приемной емкости  $E$  с целью определения активности. Данная система позволяет окислять водород в широком диапазоне входящих концентраций без изменения параметров работы системы как в режиме эксплуатации, так и при резких

скачках во время аварий или аварийных работ. Эффективность съема тепла возможно контролировать потоком орошающей жидкости, которая находится в замкнутом контуре, поэтому входящий в её состав радиоактивный изотоп водорода тритий циркулирует внутри установки и не попадает в окружающую среду, тем самым, не влияя на работников предприятия и население в окрестностях объекта. Сконцентрированный тритий, находящийся в жидкой фазе, требует дальнейшей его переработки или захоронения. В установке предусмотрен дополнительный источник водорода *B*, необходимый для увеличения концентрации водорода в потоке в случае необходимости высокоэффективного окисления ppm трития в потоке воздуха.

Таким образом, привлекательным и перспективным является практическое применение конвертора в качестве устройства для окисления газообразных тритий-дейтерий содержащих отходов, радиолитических сдувок в хранилищах ЖРО, а также утилизации взрывоопасной гремучей смеси. Следует отметить, что проблемы, связанные с образованием радиолитического водорода, являются общими для всех отраслей атомной энергетики и промышленности, в которых в качестве технологического продукта используется вода или водные растворы, находящиеся в поле ионизирующего излучения.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенного исследования была показана низкая эффективность гидрофобного катализатора марки РХТУ-3СМ в процессе окисления высоких концентраций водорода в низкотемпературном конверторе в силу недостаточной термической стойкости и теплопроводности полимерного носителя. Применение каталитического конвертора на основе катализатора данного типа высокоэффективно в процессах удаления остаточных количеств водорода (включая радиоактивный изотоп водорода – тритий) из воздушных потоков в комплексе с системами очистки на основе фазового изотопного обмена.

Основным практическим результатом работы является разработанный гидрофобный термостойкий платиновый катализатор окисления водорода на неорганической основе. Исследованные характеристики данного катализатора не только не уступают, но и превышают характеристики отечественных катализаторов на полимерной основе и ряда зарубежных аналогов. Несомненным достоинством применения каталитического конвертора водорода на основе разработанного катализатора является возможность высокоэффективного и надёжного окисления потоков с высокой концентрацией водорода (стехиометрической), а также регулирование режимов работы аппарата за счет изменения входящих параметров без его остановки.

## ВЫВОДЫ

По результатам работы можно сделать следующие основные выводы:

1. Разработана методика и проведен синтез высокотемпературного гидрофобного платинового катализатор на неорганической основе для процесса низкотемпературного окисления водорода.

2. Доказано, что создание приповерхностного модифицированного гидрофобного слоя не оказывает существенного влияния на исходные физико-химические свойства носителей не зависимо от природы носителя и типа модификатора, гидрофобизируя поверхность до углов смачивания не менее  $140^\circ$ . При этом термостойкость покрытия составляет не менее  $350^\circ\text{C}$ , а константы скорости реакции окисления превышают  $4\text{ с}^{-1}$  при температуре  $333\text{K}$ , что превосходит значения данных параметров для катализаторов марок РХТУ-3СМ (Россия) и Pt/SiO<sub>2</sub> (Япония).

3. Установлено, что разработанные образцы катализатора показывают стабильность кинетических свойств до и после проведения стресс-тестирования (для образцов WPC-PAL-5-TL и WPO-PAL-5-TL константа составляет 5.7 и 6.9 соответственно при  $333\text{K}$ ).

4. Показано, что снижение содержания платины в составе катализатора до 0.25 масс. %, катализатор WPS-PAL-25-NP (константа скорости реакции окисления  $K=2\text{ с}^{-1}$  при  $333\text{K}$ ), позволило добиться расширения зоны непосредственного протекания реакции окисления водорода до 160-180 мм при сохранении высокой производительности аппарата, против 40-70 мм для катализатора марки РХТУ-3СМ ( $K=5.5\text{ с}^{-1}$ ). Максимальная тепловая нагрузка на катализатор уменьшилась в три раза с 1.2 К/см (РХТУ-3СМ) до 0.4 К/см (WPS-PAL-25-NP). Расширение зоны протекания реакции и снижение тепловой нагрузки на катализатор обеспечило стабильную работу конвертора и предотвратило перегрев в зонах максимальной нагрузки.

5. Проведен пилотный запуск каталитического конвертора на основе разработанных катализаторов WPO-PAL-5-SG и WPO-PAL-2-SG в составе верхнего узла обращения потоков (ВУОП) для установки химического изотопного обмена в системе «вода-водород». Удалось добиться полной синхронизации работы нижнего узла обращения потоков (НУОП), колонны химического изотопного обмена (КХИО) и ВУОП, эффективность окисления водорода составила не менее 99.9999% (остаточная концентрация водорода в потоке отходящих газов не превышала 5 ppm).

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Голяшев А., Лобанова А., Буряк Е., Кульпина В. Динамика потребления электроэнергии как индикатор экономической активности // Бюллетень социально-экономического кризиса в России. 2016. № 10.
2. Takada M., Fracchia S. A Review of Energy in National MDG Reports // United Nations Development Programme One United Nations Plaza New York, 2007.
3. Статистический ежегодник мировой энергетики 2018 [электронный ресурс]. URL: <https://yearbook.enerdata.ru/total-energy/world-consumption-statistics.html> (Дата обращения 11.06.18).
4. Макаров А.А., Митрова Т.А., Григорьев Л.М. Прогноз развития энергетики мира и России до 2040 года // ФГБУН «Институт энергетических исследований Российской академии наук», 2014.
5. A step backward for the energy transition? Global Energy Trends, 2018 edition [электронный ресурс]. <https://yearbook.enerdata.net/total-energy/world-consumption-statistics.html> (Дата обращения 17.06.18).
6. Adoption of the Paris Agreement, Conference of the Parties // Twenty-first session Paris, 2015.
7. РосАтом. Безопасность Российских АЭС [электронный ресурс]. URL: <http://www.rosatom.ru/about-nuclear-industry/safety-russian-npp/> (Дата обращения 21.06.18)
8. Кудряшов Ю.Б. Радиационная биофизика. М.: Физматлит, 2004. 208 с.
9. Бекман И.Н. Ядерная индустрия. Курс лекций. М.: МГУ им. М.В. Ломоносова, 2005. 450 с.
10. Курский А.С. Методы комплексного решения проблем радиационной безопасности и водородной взрывозащиты корпусных кипящих реакторов с естественной циркуляцией теплоносителя: автореф. дис...канд. техн. наук. М., 2014. 43 с.
11. Tritium Handling and Safe Storage. HandBook.: U.S. Department of Energy, Washington. 1999. 149 p.

12. Pierre Le Goff, M.Fromm, L. Vichot, Pierre-Marie Badot, P. Guétat. Isotopic fractionation of tritium in biological systems // *Environment International*. 2014. Vol.65. P. 116-126.
13. Momoshima N., Nagasato Y., Takashima. Kinetic studies on oxidation of molecular tritium by soils // *International Journal of Radiation Applications and Instrumentation*. 1990. Vol. 41. P. 655–660.
14. Baumgärtner F., Donhaerl W. Non-exchangeable organically bound tritium (OBT) // *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. 2004. Vol. 37. P. 204-209.
15. Quisenberry Dan R. Environmental aspects of tritium // *Environmental Pollution*. 1979. Vol. 20. P. 33–43.
16. Нормы радиационной безопасности НРБ-99/2009. СанПиН 2.6.1.2523 – 09. Москва: Роспотребнадзор, 2009. 79 с.
17. Standards and Guidelines for Tritium in Drinking Water // Minister of Public Works and Government Services Canada. 2008. P. 79.
18. Ian Fairlie. Tritium Hazard Report. Pollution and Radiation Risk from Canadian Nuclear Facilities. 2007. 92. p.
19. Б.М. Андреев, Я.Д. Зельвенский, С.Г. Катальников. Тяжелые изотопы водорода в ядерной технике: Учебное пособие для вузов, М.: ИздАт, 2000. 500 с.
20. Canadian Nuclear Laboratories (CNL): Catalyst brochure. Leading Catalyst & Technology for Specific Applications. 2015. P.1-6.
21. Haruta M., Souma Y., Sano H. Catalytic combustion of hydrogen. II. An experimental investigation of fundamental conditions for burner design // *International Journal of Hydrogen Energy*. 1982. Vol. 7. P. 729-736.
22. Haruta M., Sano H. Catalytic combustion of hydrogen. III. Advantages and disadvantages of a catalytic heater with hydrogen fuel // *International Journal of Hydrogen Energy*. 1982. Vol. 7. P. 737-740.
23. Гельфанд Б.Е., Попов О.Е., Чайванов Б.Б. Водород: параметры горения и взрыва. М.: Физматлит. 2008. 288 с.

24. W. Breitung C. Chan S. Dorofeev A. Eder B. Gelfand M. Heitsch R. Klein A. Malliakos E. Shepherd E. Studer P. Thibault SOAR on flame acceleration and DDT in nuclear safety // Nuclear Safety NEA/CSNI/R. 2000. Vol. 7. P. 455.
25. Sophie Le Caër Water Radiolysis: Influence of Oxide Surfaces on H<sub>2</sub> Production under Ionizing Radiation // Laboratoire de Radiolyse. 2011. Vol. 3. P. 235-253.
26. Кабакчи С.А., Булгакова Г. П. Радиационная химия в ядерном топливном цикле. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева. 1997. 200 с.
27. Zabetakis M.G. Research on the combustion and explosion hazards of hydrogen-water mixtures: Report AECU-3327, 1956. 15 p.
28. Tamm H., Kumar R.K., Harrison W.C. Review of recent experiments at WNRE on hydrogen combustion // Nuclear Regulatory Commission, Washington, DC (USA); Electric Power Research Inst., Palo Alto, CA (USA); Sandia National Labs., Albuquerque, NM (USA); 1982. P. 633-650.
29. Shebeko YU. N., Tsarichenko S. G., Korolchenko A. YA., Trunev A. V., Navzenya V. YU., Papkov S. N., Zaitsev A. A. Burning velocities and flammability limits of gaseous mixtures at elevated temperatures and pressures // Combustion and flame. 1995. Vol. 102. P. 427-437.
30. Mitigation of hydrogen hazards in severe accidents in nuclear power plants: IAEA-TECDOC-1661, 2011, 40 p.
31. Несмеянов А. Н. Радиохимия. 2-е изд., перераб. М.: Химия, 1978. 560 с.
32. Киров В. С. Учебное пособие по дисциплине «Атомные электрические станции». О.: ОНПУ, 2010. 216 с.
33. Mitigation of hydrogen hazards in water cooled power reactors: International Atomic Energy Agency (IAEA), IAEA-TECDOC-1196. Vienna. 2001.
34. Kirillov I., Kharitonova N., Sharafutdinov R., Krenniikov N. Hydrogen safety for nuclear power plants with light water reactor units. Current state of the problem // Nuclear Safety. 2017. Vol. 2. 84 p.
35. Joseph John. Bevelacqua Health Physics: Radiation-Generating Devices, Characteristics, and Hazards // Bevilacqua. 2016. 800 p.

36. Оценка профессионального облучения вследствие поступления радионуклеидов. Серия норм безопасности № RS-G-1.2. МАГАТЭ, Вена. 1999. 87 с.
37. Дмитриев С. А. Обращение с радиоактивными отходами: учебное пособие / С. А. Дмитриев, С. В. Стефановский. М.: 2000. 125 с.
38. Батулин В.А., Демин С.Н., Иваницкая М.В., Малафеева А.И., Миронова Н.И., Усачев В.Л. Тритий – это опасно, Челябинск. 2001.
39. Standards and Guidelines for Tritium in Drinking Water // Minister of Public Works and Government Services Canada. 2008. 79 p.
40. Рыбин А.А., Ряскова М.В., Серебряков В.В. Методы и результаты контроля содержания трития в воздухе рабочей зоны и в вентиляционных газоаэрозольных выбросах (г. Обнинск, 23 сентября, 2015 г.)/ Десятая юбилейная научная российская конференция, Радиационная защита и радиационная безопасность в ядерных технологиях, АО «ГНЦ НИИАР», 2015. С. 205-220.
41. Баталин Ю., Кречетова А. Модель переноса трития в окружающую среду персоналом ядерных объектов // Journal of environmental engineering and landscape management. 2004. № 12. С. 25-30.
42. Розенкевич М.Б. Состояние разработки технологии детритизации жидких и газовых отходов, возникающих при переработке ОЯТ в России // Вопросы атомной науки и техники. серия: материаловедение и новые материалы, 2013. № 1. С.159-171.
43. Edwards R.A.H. Issues in Tritiated Waste Management for Fusion Power Reactors // Fusion Science and Technology. 1995. Vol. 28. P. 1472-1477.
44. Iwai, Y. Misaki, T. Hayashi, T. Yamanishi, S. Konishi, M. Nishi. The Water Detritiation System of the ITER Tritium Plant // Fusion Science and Technology. 2017. P. 1126-1130.
45. Boniface H. A., Gnanapragasam N. V., Ryland D. K., Suppiah S., Perevezentsev A. Water Detritiation System for ITER // Evaluation of Design Parameters. 2017. P. 241-245.
46. Nuclear Fuel Behaviour in Loss-of-coolant Accident (LOCA) Conditions State-of-the-art: Report nuclear energy agency organization for economic co-operation and development. OECD .2009.

47. Neill T., Carlos A., Pierre C. Updated Modeling of Postulated Accident Scenarios in ITER, these proceedings. Progress in the Safety and Licensing of ITER // Fusion Science and Technology. 2013. P. 111-117.
48. Richard J. P., Armando B. A., William J. N. Tritium supply and use: a key issue for the development of nuclear fusion energy // Fusion Engineering and Design. 2018. Vol.136. P. 1140-1148.
49. C. Appel, A. Inauen, J. Mantzaras, R. Schaeren, R. Bombach. Catalytic combustion of hydrogen-air mixtures over platinum: validation of hetero/homogenous chemical reaction schemes // Switzerland, Clean Air. 2004. Vol. 5. P. 21–44.
50. Боресков Г.К. Гетерогенный катализ в химической промышленности. М.: Наука, 1955. С. 5-28.
51. Zhdanov V.P., Kasemo B Mechanism and kinetics of the NO-CO reaction on Rh Surface // Science Reports. 1997. Vol. 29. P.31-33.
52. Snytnikov P.V., Sobyenin V.A., Belyaev V.D., Tsyrunnikov P.G., Shitov N.B., Shlyapin D.A. Selective oxidation of carbon monoxide in excess hydrogen over Pt-, Ru- and Pd-supported catalysts // Applied Catalysis A: General. 2003. Vol. 239. P.149-156.
53. Сытников П.В., Беляев В.Д., Собынин В.А. Кинетическая модель и механизм селективного окисления СО в присутствии водорода на платиновых катализаторах // Кинетика и катализ. 2007. № 48. С.100-109.
54. Чоркендорф И. Современный катализ и химическая кинетика: пер. с англ. Долгопрудный: Интеллект, 2010. 800 с.
55. Бажанова А.С. Катализаторы. Их свойства. Определение физико-химических свойств [Электронный ресурс]. URL: <https://botan.cc/prepod/tehnologiya/o9epava6.html> (Дата обращения: 23.09.2017).
56. Боресков Г.К., Волкова Е.И., Слинько М.Г. Каталитическая активность металлов и платино-золотых сплавов в отношении реакции окисления сернистого газа // Доклады Академии наук СССР. 1953. № 92. С.109-110.
57. Боресков Г.К., Гурьянова Р.Н., Слинько М.Г., Филиппова А.Г. Каталитическая активность металлов IV периода в отношении реакции взаимодействия водорода с кислородом // Доклады Академии наук СССР. 1954. № 94. С.713-715.

58. Боресков Г.К. Научные основы приготовления катализаторов. Катализаторы и каталитические процессы // Сборник научных трудов. Новосибирск. 1977. С.29-56.
59. Карпов М.В. Разработка эффективного способа разделения изотопов водорода методом изотопного каталитического обмена водорода с водой на гидрофобных катализаторах: диссертация канд. техн. наук. М.: МХТИ, 1992.
60. А. А. Марченко. Автореферат на соискание степени канд. техн. наук. М.: МХТИ. 1991.
61. Носков А.С. Промышленный катализ в лекциях. М.: Калвис. 2005. 136 с.
62. Никитин Д. М. Разработка способа приготовления гидрофобного платинового катализатора изотопного обмена водорода с водой: диссертация канд. техн. наук. М.: РХТУ, 2006. с.152.
63. Фролов Ю.Г., Лабораторные работы и задачи по коллоидной химии. / Гроцкий А.С., Назаров В.В., Моргунов А.Ф. М.: «Химия»,1986. 216 с.
64. Фролов Ю.Г., Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы. М.: «Химия», 1988. 464 с.
65. ГОСТ 1733871 – 71 Испытания на осмотическую и механическую прочность ионообменных смол и адсорбентов.
66. Butler, J. P., Rolston J., H. Stevens, H. Novel Catalyst for Isotopic Exchange between Hydrogen and Liquid Water // ACS Symp., 1978. Vol. 68. P. 93.
67. Feng Huang, Changgong Meng, Hydrophobic platinum-polytetrafluoroethylene catalyst for hydrogen isotope separation // International Journal of Hydrogen Energy. 2010. Vol. 35. P. 6108 – 6112.
68. Hongjun N, Cancan L, Xuhong Wang, Yu Zhu, Mingyu Huang Study on Pt-SnO<sub>2</sub>/C electrode Prepared by different content of Nafion for new direct ethanol fuel cells // Advanced Materials Research Vols. 2012. Vol. 399-401. P. 1408-1414.
69. Bing-Jian Su, Kuan-Wen Wang, Chung-Jen Tseng, Chih-Hao Wang, Yu-Jui Hsueh. Synthesis and Catalytic Property of PtSn/C Toward the Ethanol Oxidation Reaction // Int. J. Electrochem. Sci. 2012. Vol. 7. P. 5246 – 5255.

70. Способ приготовления платинового гидрофобного катализатора изотопного обмена водорода с водой: пат. 2307708 Рос. Федерация. № 2006102805/04; заявл. 31.01.2006; опубл. 10.10.2007, Бюл. № 28. 8 с.
71. New waterproof catalyst for hydrogen isotope exchange, Patent CA 02469537 Pub.Date2004-06-02.
72. Лобойко А.Я., Векшин В.А., Маркова Н.Б., Ворожбян М.И., Шапарева Л.П., Исследование влияния технологии приготовления катализатора на распределение каталитически активного вещества по поверхности носителя.: Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт», 2008.
73. ГОСТ 8136-85 Оксид алюминия активный. Технические условия.
74. Цеолиты [Электронный ресурс] Сысоев А.Н. URL: [http://www.chemport.ru/data/chemipedia/article\\_4332.html](http://www.chemport.ru/data/chemipedia/article_4332.html), свободный, дата обращения 26.09.2018.
75. Wen-Hsi Cheng, Shih-Chin Tsai, Competition among mixed adsorbates affecting the adsorption of gaseous methyl ethyl ketone by Hydrophobic molecular sieve // Cheng and Tsai, Aerosol and Air Quality Research. 2007. Vol. 7. P. 205-220.
76. Ломазов А.В. Низкотемпературное окисление водорода на гидрофобных платиновых и палладиевых катализаторах // Химическая промышленность сегодня. 2009. №12. С. 5-9.
77. Шкуренок Д.Ю. О некоторых особенностях гидрофобных катализаторов изотопного обмена водорода и его низкотемпературного окисления // Перспективные материалы. 2011. № 10. С. 275-276.
78. ТУ 113-03-506-86. Катализатор рекомбинации водорода РК-101.
79. ТУ 2178-040-14648393-2010. Катализатор рекомбинации водорода для атомной энергетики РК-102 (ОПК-2).
80. Катализатор рекомбинации водорода при низких температурах.: «РКЗ»-2014-С. 1.
81. Букин А.Н., Горбатенко Е.А., Марунич С.А., Розенкевич М.Б. Особенности глубокого каталитического окисления водорода с использованием катализатора Pt/ $\gamma$ -

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> применительно к процессу детритизации воздуха // Успехи в химии и химической технологии. 2010. №7. С. 41-49.

82. Borgognoni F., Rizzello C., Silvano Tosti. Experimental study of detritiation system catalyst poisoning // Fusion Engineering and Design. 2008. Vol. 83. P. 1375–1379.

83. Uda T., Asakura Y., Sugiyama T., Tanaka M., Munakata K. Development of high performance catalyst for oxidation of tritiated hydrogen and methane gases // Fusion Science and Technology. 2005. Vol. 48. P. 480-483.

84. Karakaya C., Deutschmann O. Kinetics of hydrogen oxidation on Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts studied in a stagnation-flow reactor // Chemical Engineering Science. 2013. Vol. 89. P. 171-184.

85. Lisnyak V.V., Ischenko E.V., Stratiichuk D.A., Zaderko A.N., Boldyrieva O.Yu., Safonova V.V., Yatsymyrskiy A.V. Pt, Pd Supported on Niobium Phosphates as Catalysts for the Hydrogen Oxidation // Research Journal of Chemical Sciences. 2013. Vol. 3. P. 30-33.

86. Способ приготовления катализатора для окисления водорода: пат. 2546120 Рос. Федерация. № 2014103174/04; заявл. 31.01.2014; опубл. 10.04.2015, Бюл. № 10.8 с.

87. Гаспарян М.Д., Грунский В.Н., Беспалов А.В., Попова Н.А., Розенкевич М.Б., Сумченко А. С., Букин А.Н. Керамические высокопористые блочно-ячеистые катализаторы окисления изотопов водорода с нанесенным платиновым активным слоем // Огнеупоры и техническая керамика. 2014. № 7-8. С. 49-54.

88. Гаспарян М.Д., Грунский В.Н., Беспалов А.В., Попова Н.А., Ваграмян Т.А., Григорян Н.С., Абрашов А.А., Букин А.Н., Пак Ю.С., Розенкевич М.Б., Сумченко А.С. Применение керамических высокопористых блочно-ячеистых катализаторов с нанесенным палладиевым активным слоем в процессе окисления водорода // Стекло и керамика. 2014. № 10. С. 22-25 .

89. Альмяшева О.В., Постнов А.Ю., Мальцева Н.В., Власов Е.А. Термостабильный катализатор окисления водорода на основе нанокompозита ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> // Наносистемы: Физика, Химия, Математика. 2012. № 3(6) С.75-82.

90. Comparison between Pt/C/PTFE and Pt/SDB Catalysts applied in tritium removal technologies [Электронный ресурс] / G. Ionita, SIEN – Bucharest, 2011 URL:

<http://www.sien.ro/pappers/sien-2011-comparison-between-ptcptfe-and-ptsdb-catalyst-applied-in-tritium-removal-technologies-208.pdf>, свободный.

91. Deactivation and regeneration processes affecting the catalyst for deuterium isotopic exchange between water vapour and hydrogen. Ottawa. Gingras. 1995.
92. Linsen Ye, Deli Luo, Wan Yang, Wensheng Guo, Qinying Xu, Chunli Jiang, Improved catalysts for hydrogen/deuterium exchange reactions // International Journal of Hydrogen Energy. 2013. Vol. 30. P. 1-8.
93. ГОСТ 10007-80 Фторопласт-4. Технические условия.
94. Chuang K. T., Quaiattini R. J., Thatcher DRP, Puissant L. J. Development of a wetproofed catalyst recombiner for removal of airborne tritium // Applied Catalysis. 1987. Vol. 30. P. 215-224.
95. Iwai Y., Sato K., Yamanishi T. Development of Pt/ASDBC catalyst for room temperature recombiner of atmosphere detritiation system // Fusion Engineering and Design. 2011. Vol. 86. P. 2164-2167.
96. Шкуренок Д.Ю. Разработка бикомпонентных гидрофобных катализаторов изотопного обмена водорода с водой и окисления водорода.: автореф. дис. ... канд. техн. наук. М.: 2010. С.19.
97. Ломазаров А.В., Сахаровский Ю.А., Шкуренок Д.Ю. Изотопный обмен водорода с водой и его окисление на гидрофобных палладиевых катализаторах. // Успехи в химии и химической технологии. 2008. №8(88). С.62-66.
98. Пак Ю.С., Магомедбеков Э.П., Розенкевич М.Б, Сахаровский Ю.А. Низкотемпературный каталитический конвектор водорода в воду с прямым контактом реакционной смеси с теплоносителем. // ICHMS. 2009. С. 996-997.
99. Iwai Y., Sato K., Yamanishi T. Change in activity of catalysts for the oxidation of tritium during a fire event // Fusion Engineering and Design. 2012. Vol. 87, p. 946-950.
100. Hydrogen Combustion Catalyst and Method for Producing Thereof, and Method For Combusting Hydrogen: pat. US 20120263636 A1; заявл. 7.01.2011; опубл. 18.10.2012.
101. Christopher J. Patridge Rare-earth oxide ceramics found to be robustly hydrophobic // Bulletin Materials Research Society. 2013. Vol. 38. 295 p.

102. Новичков Р.В., Дмитровская М.В., Ужинская Е.В. Формирование супергидрофобных покрытий.: Международный университет природы, общества и человека «Дубна», Дубна. 2013.
103. Emelyanenko A.M., Voinovich L.B., Bezdomnikov A.A., Chulkova E.V., Emelyanenko K.A. Reinforced Superhydrophobic Coating on Silicone Rubber for Longstanding Anti-Icing Performance in Severe Conditions // ACS applied materials and interfaces. Vol. 28, P. 24210-24219.
104. Modestov A.D., Emelyanenko K.A., Emelyanenko A.M., Domantovsky A.G., Voinovich L.B. Application of laser micro- and nanotexturing for the fabrication of superhydrophobic corrosion-resistant coatings on aluminum // Russian Chemical Bulletin. Vol. 11. P. 2607-2611.
105. Voinovich L.B., Emelyanenko A.M. Hydrophobic materials and coatings: Principles of design, properties and applications // Успехи химии. № 7. С. 619-638.
106. Муйдинов М.Р. Новое поколение модифицированных фторполимерами материалов с уникальными технологическими характеристиками. // Рос. Хим. Тех. 2002. №3. С. 64-71.
107. Koichi A., Hideo O. Photoinduced synthesis of amorphous SiO<sub>2</sub> with tetramethoxysilane // Applied Physics Letters. 1996. Vol. 69. P. 482.
108. Christina G, Dirk L. J. Vossen, Arnout I. Alfons van Blaaderen. A General Method To Coat Colloidal Particles with Silica // Langmuir. 2003. Vol. 19. P. 6693-6700.
109. Sanying H, Rong C, Haobin Z, Ting S, Jianwei R, Xiuhua L, Shijun L. High-performance membrane electrode assembly with multi-functional Pt/SnO<sub>2</sub>&SiO<sub>2</sub>/C catalyst for proton exchange membrane fuel cell operated under low-humidity conditions // International Journal of Hydrogen Energy. 2016. Vol. 41. P. 9197-9203.
110. Баклушин Р.П. Эксплуатация АЭС. Ч. I. Работа АЭС в энергосистемах.: Учебное пособие. М.: НИЯУ МИФИ, 2011. 200 с.
111. Баклушин Р.П. Эксплуатация АЭС. Ч. II. Обращение с радиоактивными отходами: Учебное пособие. М.: НИЯУ МИФИ, 2011. 304 с.

112. Безлепкии В.В., Голиков Ю.А., Кухтевич И.В., Лукьянов А.А., Смирнов В.В., Соловьёв В.П. Обеспечение водородной безопасности АЭС с ВВЭР1000 // Теплоэнергетика. 2002. № 5. С. 512.
113. M. A. Altbregen, Dr. V. V. Bezlepkin, S. E. Semashko, I. M. Ivkov, Yu.V. Krylov. Hydrogen safety concept of npp with VVER-1000 reactor // Technical section Dysnai. 2003.
114. Kuhtevich I. V., Bezlepkin V. V., Kuzmin E. Yu., Abakumov A. I. Numerical Modelling of Internal Containment Response at NPP with VVER-1000 During Beyond Design Basis Accidents (St.-Peterburg, September 12-14): Materials of applied research workshop «Safety Issues for NPP with VVER», 2000. (In Russian)
115. ТУ 2178-040-14648393-2010. Катализатор рекомбинации водорода для атомной энергетики РК-102 (ОПК-2).
116. Курский А.С., Калыгин В.В. Радиолиз теплоносителя и методы обеспечения взрывозащищённости корпусного кипящего реактора // Вестник СГТУ. 2013. №3 (72). С. 116-123
117. Курский А.С. Обоснование безопасности корпусного кипящего реактора при крупных течах контура теплоносителя // Известия высших учебных заведений. Ядерная энергетика. 2014. № 2. С. 5-14.
118. Koroll G.W., Lau D.W.P., Dewit W.A., Graham W.R.C. Catalytic Hydrogen Removal in Humid Hydrogen-Air Gas Streams (1991 March 04-08): IAEA/CEC Workshop on Hydrogen Behaviour and Mitigation in Water-Cooled Nuclear Plants., 1992.
119. Dewit W.A., Koroll G.W., Sitar J.L. Hydrogen recombiner development at AECL // AECL-11762 NEA/CSNI/R. 1996. №8. P. 297-314
120. Baronov, G.S., Grigoriev, S.A., Kalinnikov, A.A., Fateev, V.N., Development of hydrogen sensors and recombiners (Pisa, 2005): Proceedings of the 1st International Conference on Hydrogen Safety. P. 78.
121. Kalinnikov, A.A., Baronov, G.S., Grigoriev, S.A., Fateev, V.N., Hydrogen energy. Safety problems (Praha. 2004): Proceedings of the 11th International Symposium on Loss Prevention and Safety, Promotion in the Process Industries. 2004. P. 148.
122. S.A. Grigoriev, P. Millet, S. V. Korobtsev, V. I. Porembskiy, M. Pepic, C. Etievant, C. Puyenchet, V. N. Fateev. Hydrogen safety aspects related to high-pressure polymer

electrolyte membrane water electrolysis // International Journal of Hydrogen Energy. 2009. Vol. 34(14). P. 5986–5991.

123. ТУ 2172-043-14648393-2010 Палладий на угле (ПУ) РК-400

124. ТУ 2172-043-14648393-2010 Катализатор рекомбинации водорода при низких температурах. РК-104

125. Tritium Handling Technologies Canadian Workshop on Fusion Energy Science and Technology (Oshawa, 2013): CWFEST. 2015.

126. Jae-Won Park, Byung-Ryung Koh, Kune Y. Suh Demonstrative testing of honeycomb passive autocatalytic recombiner for nuclear power plant // Nuclear Engineering and Design. 2011. Vol. 241(10). P. 4280-4288.

127. B. Gera, Pavan K. Sharma, R. K. Singh Numerical Study of Passive Catalytic Recombiner for Hydrogen Mitigation // CFD Letters. 2010. Vol. 2(3).

128. Альмяшева О.В., Постнов А.Ю., Мальцева Н.В., Власов Е.А. Термостабильный катализатор окисления водорода на основе нанокompозита  $ZrO_2-Al_2O_3$ // Наносистемы: Физика, Химия, Математика. 2012. № 3(6). С.75-82

129. Способ приготовления катализатора и катализатор окисления водорода для устройств его пассивной рекомбинации: пат. 2486957 Рос. Федерация. № МПК-8 B01J37/025; заявл. 23.01.2008; опубл. 20.07.2009, Бюл. № 20. 8 с.

130. Пассивный каталитический рекомбинатор водорода. Каталитические рекомбинаторы водорода для систем аварийной безопасности АЭС: пат. 2360734 Рос. Федерация. № МПК-8 B01J21/06; заявл. 23.06.2008; опубл. 10.07.2009, Бюл. № 19. 11 с.

131. Deoras Prabhudharwadkar, Preeti Aghalayam, Kannan Iyer Simulation of hydrogen mitigation in catalytic recombiner: PartI: Surface chemistry modeling // Nuclear Engineering and Design. Vol. 241(5). P. 1746-1757.

132. B.Gera, P.K.Sharma, R.K.Singh, K.K.Vaze. Integrated CFD simulation of passive autocatalytic recombiner in an enclosure dilled with hydrogen with two approaches // Transactions, SMiRT 21. 2011.

133. Ernst-Arndt R., Inga M.T., Kerstin G. Studies on innovative hydrogen recombiners as safety devices in the containments of light water reactors // Nuclear Engineering and Design. 2004. Vol. 230. P. 49-59.
134. Zieli Dutra Thomé, Rogério dos Santos Gomes, Fernando Carvalho da Silva, Sergio Vellozo. The Fukushima Nuclear Accident: Insights on the Safety Aspects World // Journal of Nuclear Science and Technology. 2015. Vol. 05(03). P. 169-182.
135. Frédéric Payot, Ernst-Arndt Reinecke, Franck Morfin, Jean-Christophe Sabroux, Nicolas Meynet, Ahmed Bentaib, Philippe March, Roland Zeyen. Understanding of the operation behaviour of a Passive Autocatalytic Recombiner (PAR) for hydrogen mitigation in realistic containment conditions during a severe Light Water nuclear Reactor (LWR) accident // Nuclear Engineering and Design. 2012. Vol. 248. P. 178-196.
136. Sehgal B. R. Nuclear Safety in Light Water Reactors: Severe Accident Phenomenology. SARNET: Academic Press, 2011. 300 p.
137. Катализатор рекомбинации водорода и кислорода и способ его приготовления: пат. 2361663 Рос. Федерация. № МПК-8 В01J23/40; заявл. 31.01.2014; опубл. 10.04.2015, Бюл. № 10. 8 с.
138. Андреев Б. М. Разделение изотопов биогенных элементов в двухфазных системах / Б. М. Андреев, Э. П. Магомедбеков, А.А. Райтман, М.Б. Розенкевич, Ю.А. Сахаровский, А.В. Хорошилов. М.: ИздАТ, 2003. 376 с.
139. I.A. Alekseev, S.D. Bondarenko, O.A. Fedorchenko et al., Operating Experience of the Experimental Industrial Plant for Reprocessing of Tritiated Water Wastes // Fusion Engineering and Design. 2001. Vol . 58-59. P. 439.
140. И.А. Алексеев, Е.А. Архипов, С.Д. Бондаренко, Т.В. Васянина, Т.В. Воронина, К.А. Коноплев, О.А. Федорченко, В.В. Уборский // Физико-химические процессы при селекции атомов и молекул: сб. докладов VII конференции. – ЦНИИАтомнформ. 2002. С.30-35.
141. Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт» Федеральное государственное бюджетное учреждение Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова [электронный ресурс]. URL: <http://www.pnpi.spb.ru/index.html.ru> (Дата обращения 09.12.2018)

142. T.V. Vasyanina, I.A. Alekseev, S.D. Bondarenko, O.A. Fedorchenko, K.A. Konoplev, E.A. Arkhipov, V.V. Uborsky. Heavy water purification from tritium by CECE process // Fusion Engineering and Design. 2008. Vol. 83. P. 1451–1454.
143. И.А. Алексеев, Е.А. Архипов, С.Д. Бондаренко, Т.В. Васянина, К.А. Коноплев, О.А. Федорченко, В.В. Уборский. Получение тяжелой воды и дейтерия методом изотопного обмена вода-водород в ПИЯФ РАН// Перспективные материалы. 2010. С. 203-210.
144. I.A. Alekseev, S.D. Bondarenko, O.A. Fedorchenko, A.I. Grushko, S.P. Karpov, K.A. Konoplev, V.D. Trenin, E.A. Arkhipov, T.V. Vasyanina, T.V. Voronina. The CECE experimental industrial plant for reprocessing of tritiated water wastes // Fusion Science and Technology. 2002. Vol. 41. P. 1097-1101.
145. Tsai S.S., Liparulo N.J. Fog inerting criteria for hydrogen-air mixtures// Proceeding of 2nd Intern. Conference on hydrogen impact on water reactor safety. NUREG/CP 0038. Albuquerque, N.M., 1982. P. 727-739.
146. Method of combining gaseous Hydrogen and Oxygen and apparatus therefore: pat. №4373116; Pub.Date 02.1983.
147. Perevezentsev A., Andreev B., Magomedbekov E., Rozenkevich M. Sakharovskii Yu., Pack Yu. Difference in HEPT and HTU for isotopic mixtures of protium-tritium and protium-deuterium in isotopic exchange between water and hydrogen on hydrophobic catalyst // Fusion Science and Technology. 2002. Vol. 41. P. 1107-1111.
148. S.Marunich, A. Perevezentsev, M.B. Rozenkevich, Pack Yu. Catalysts for the oxidation of tritiated hydrogen: Abstracts of the 9-th International Conference of Tritium Science and Technology. 2010. 58. p.
149. Реактор взаимодействия газообразных водорода и кислорода: пат. 2384521 С2 Рос. Федерация. № МПК С01В5/00; заявл. 25.01.2006.01; опубл. 20.03.2010 Бюл. № 4. 10 с.
150. Canadian Nuclear Laboratories (CNL): Catalyst brochure. 2015. Leading Catalyst & Technology for Specific Applications. 2015. P.1-6.
151. Boniface H. Tritium Handling Technologies: Canadian Workshop on Fusion Energy Science and Technology. Oshawa. 2013

152. Miller J.M. Design and operational experience with a pilot-scale CECE Detritiation process 1077 // Fusion science and technology. 2002. Vol. 41.
153. Shmayda W. T., Shmayda C. R., Waddington C., Gallagher R. D. Operation of a 2-Mg/Year Heavy-Water Detritiation Plant / 8th International Conference on Tritium Science and Technology Rochester. NY. 2007. p.1-13.
154. Miller J. M., Graham W.R.C., Celovsky S. L., Tremblay J.R.R., Everatt A. E. Design and Operational Experience with a Pilot-Scale CECE Detritiation Process (Tsukuba, Japan November 12-16, 2001) /Issue 3P2: Proceedings of the Sixth International Conference on Tritium Science and Technology. 2001
155. Miller J.M., Celovsky S.L., Everatt A.E., Graham W.R.C., Tremblay J.R.R. Design and operational experience with a pilot-scale CECE detritiation process. // Fusion science and technology. 2002. Vol. 41. p. 1077-1081.
156. Вячеславов А.С., Померанцева Е.А. Измерение площади поверхности и пористости методом капиллярной конденсации азота. Методическая разработка. М.: МГУ, 2006. 55с.
157. Жаворонкова К.Н., Магомедбеков Э.П., Розенкевич М.Б., Растунова И.Л., Чередниченко С. А. Физико-химические методы анализа изотопов и особо чистых веществ. Лабораторный практикум. М.: Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, 2015. 200 с.
158. Андерсон Дж. Структура металлических катализаторов. Под редакцией академика Борескова Г.К. Изд. «Мир», 1978. 482 с.
159. Букин А.Н. Оптимизация процесса детритизации газов с относительной влажностью меньше 100% методом фазового изотопного обмена: дис....канд. техн. наук. М., РХТУ. 2014. 159 с.
160. Иванова Н. А., Левченко М. А., Пак Ю. С. Синтез, изучение, применение гидрофобного Pt-катализатора в реакции окисления  $H_2$ // Катализ в промышленности. 2018. № 2. С. 57-65 (Перечень журналов ВАК 2014г.)
161. Иванова Н. А., Морозова М. А., Пак Ю. С. Синтез, изучение, применение термостойкого гидрофобного Pt-катализатора в реакции окисления водорода

(Нижний Новгород, 22- 26 мая 2017): III Российский конгресс по катализу тезисы докладов конгресса / ИК СО РАН, 2017.

162. J. Speder et al., “Comparative degradation study of carbon supported proton exchange membrane fuel cell electrocatalysts - The influence of the platinum to carbon ratio on the degradation rate,” *J. Power Sources*, vol. 261, pp. 14–22, 2014.

163. L. Castanheira, W. O. Silva, F. H. B. Lima, A. Crisci, L. Dubau, and F. Maillard, “Carbon Corrosion in Proton-Exchange Membrane Fuel Cells: Effect of the Carbon Structure, the Degradation Protocol, and the Gas Atmosphere,” *ACS Catal.*, vol. 5, no. 4, pp. 2184–2194, Apr. 2015.

164. Nataliya A. Ivanova, Olga K. Alekseeva, Vladimir N. Fateev, Boris L. Shapir, Dmitry D. Spasov, Sergey M. Nikitin, Mikhail Yu. Presnyakov, Natalia N. Kolobykina, Maksim A. Soloviev, Artem I. Mikhalev, Sergey A. Grigoriev. Activity and durability of electrocatalytic layers with low platinum loading prepared by magnetron sputtering onto gas diffusion electrodes // *International Journal of Hydrogen Energy*, 2019 г. Doi: 10.1016/j.ijhydene.2019.04.096

165. K. Panha, M. Fowler, X. Z. Yuan, and H. Wang, “Accelerated durability testing via reactants relative humidity cycling on PEM fuel cells,” *Appl. Energy*, 2012.

166. Иванова Н. А., Марунич С. А., Пак Ю. С. Конвертор водорода как верхний узел обращения потоков установок химического изотопного обмена в системе «вода-водород» // *Химическая технология*. 2018. Т. 19. № 5. С. 225-234 (Перечень журналов ВАК 2014г.)

167. Иванова Н. А., Морозова М. А., Рябов И. В. Способы окисления водорода в каталитическом конверторе на основе гидрофобных катализаторов // *Ядерная физика и инжиниринг*. 2015. № 9-10 (6). С. 1–7 (Перечень журналов ВАК с 01.12.2015г.)

168. Способ приготовления термостойкого гидрофобного платинового катализатора для реакции окисления водорода: пат. 2641113 Рос. Федерация. № 2017107090/04(012337); заявл. 03.03.2017; опубл. 12.12.2017, Бюл. №8. 7с.

169. Иванова Н. А., Ничипорук И. А., Пак Ю. С. Низкотемпературное каталитическое окисление водорода в стехиометрической смеси с кислородом в

конверторе на основе гидрофобного катализатора // Успехи в химии и химической технологии. 2014. Т. XXVIII. С.128 – 130

170. Иванова Н. А., Морозова М. А., Пак Ю. С. Низкотемпературное каталитическое окисление как метод утилизации радиолитического водорода на объектах атомной отрасли// Сборник аннотаций V международной конференции-школы по химической технологии. 2016. том II. С. 418-420

171. Иванова Н. А., Разработка гидрофобного платинового катализатора на неорганическом носителе для процесса низкотемпературного окисления водорода и горючих смесей на его основе // проект УМНИК, аннотация проекта. Договор 0020605. 2017. 20 с.