

На правах рукописи

Растунова Ирина Леонидовна

**Детритизация и иммобилизация
низкоактивных тритийсодержащих
ВОДНЫХ ОТХОДОВ**

05.17.02 – Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
доктора технических наук

Москва – 2019

Работа выполнена на кафедре технологии изотопов и водородной энергетики Федерального государственного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева»

Научный консультант: доктор химических наук, профессор
Розенкевич Михаил Борисович,
заведующий кафедрой технологии изотопов и водородной энергетики Федерального государственного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева»

Официальные оппоненты: доктор химических наук, член-корреспондент РАН
Тананаев Иван Гундарович,
директор Школы естественных наук Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Дальневосточный федеральный университет»

доктор химических наук, профессор
Стефановский Сергей Владимирович,
заведующий лабораторией радиологических и радиационных проблем Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук

доктор технических наук, старший научный сотрудник
Юхимчук Аркадий Аркадьевич,
заместитель начальника научно-исследовательского отделения по НИР Федерального государственного унитарного предприятия «Российский федеральный ядерный центр Всероссийский научно-исследовательский институт экспериментальной физики»

Ведущая организация: Федеральное государственное унитарное предприятие
«Предприятие по обращению с радиоактивными отходами «РосРАО»

Защита состоится 27 августа 2019 г. в 15-00 на заседании диссертационного совета Д 212.204.09 при Российском химико-технологическом университете имени Д.И. Менделеева (125480, г. Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20, корп. 1) в конференц-зале имени академика В.А. Легасова ИМСЭН-ИФХ.

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-библиотечном центре РХТУ им. Д.И. Менделеева и на официальном сайте <https://diss.muotr.ru/author/1109/>.

Автореферат диссертации разослан «_____» _____ 2019 г.

Ученый секретарь заседания
диссертационного совета Д 212.204.09
доктор технических наук

Н.А. Макаров

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. В последние годы вопросам экологической безопасности предприятий ядерной отрасли уделяется повышенное внимание. Среди вопросов обращения с техногенными радионуклидами особое место занимает тритий (T , 3H) – радиоактивный изотоп водорода, мягкий β -излучатель с периодом полураспада 12,35 года. Выделение проблемы трития в качестве отдельного направления обращения с техногенными радионуклидами обусловлено его специфическими особенностями, в первую очередь тем, что он в составе практически любых водородсодержащих веществ, главным образом воды, может, поступая из окружающей среды, оказывать повреждающее и мутагенное воздействие на организм человека. Вследствие своей генетической значимости, тритий отнесен к основным дозообразующим радионуклидам, и для 99% АЭС европейских стран уже введен или вводится контроль содержания трития в выбросах.

К техногенным источникам образования трития относятся ядерные установки гражданского и военного назначения, а также предприятия по производству ядерного оружия и переработке отработавшего ядерного топлива. Количество образующихся тритийсодержащих радиоактивных отходов (РАО) и концентрация в них радионуклида существенно различаются, при этом наиболее значимой проблема трития является для тяжеловодных реакторных установок. С учетом увеличения доли АЭС в мировом энергобалансе, а также программ развития термоядерной энергетики, уже к 2050 году прогнозируется более чем шестикратный глобальный рост содержания трития на Земле. В настоящее время наиболее остро проблема обращения с тритийсодержащими водными отходами стоит перед Японией, где в результате аварии на АЭС «Фукусима-дайти» в марте 2011 года, сопровождавшейся разрушением активной зоны реактора, произошел выброс радионуклидов в окружающую среду. Мероприятия по минимизации экологических последствий аварии привели к накоплению очищенной от реакторных радионуклидов тритийсодержащей воды, количество которой в настоящее время превышает 1 млн. м³ и продолжает увеличиваться.

В соответствии с основными принципами обращения с РАО, разработанными МАГАТЭ, способы обращения с конкретными РАО должны включать в себя их кондиционирование, т.е. перевод в химически устойчивую форму, которая сохраняет стабильность в течение времени хранения РАО; минимизацию объемов; обеспечение радиационной безопасности на всех стадиях обращения с РАО, а также максимальную простоту, надежность и безопасность технологий транспортировки, хранения, переработки и захоронения. Применительно к тритийсодержащим РАО это означает необходимость создания систем детритизации водных и газовых технологических

потоков и образующихся отходов, реализация которых возможна только с использованием физико-химических методов разделения изотопов водорода.

Наиболее перспективными для детритизации являются системы с использованием воды в качестве рабочего вещества. Одной из них является химический изотопный обмен водорода с водой на гетерогенных катализаторах, характеризующийся высокими значениями коэффициента разделения. При этом недостатками данного метода являются взрывоопасность, высокие энергозатраты и относительно невысокая производительность разделительных колонн. В качестве альтернативы может рассматриваться ректификация воды под вакуумом, которая, несмотря на малые значения коэффициента разделения и значительные энергозатраты, обладает такими преимуществами как высокая надежность, безопасность, производительность и простота организации технологического процесса. Совершенствование технологии разделения изотопов водорода данными методами требует создания высокоэффективных аппаратов-разделителей, обладающих высокой производительностью и разделительной способностью.

В зависимости от состава водных тритийсодержащих отходов, к обращению с ними могут быть применены два подхода – долговременное хранение в виде тритийсодержащей воды или иммобилизация путем включения в твердые матрицы. Решение задачи иммобилизации таких жидких радиоактивных отходов (ЖРО) требует использования методов отверждения без термической обработки, таких как включение воды в матрицы цемента или низкотемпературной керамики. При этом следует отметить, что существующие стандартные методики оценки надежности иммобилизации РАО не учитывают специфику состояния тритийсодержащей воды в отвержденных компаундах. Таким образом, проблема надежной иммобилизации низко- и среднеактивных тритийсодержащих водных отходов в настоящее время пока не решена.

Следует также отметить, что в настоящее время в России практически отсутствует единая система обращения с тритийсодержащими водными отходами, что, в свете принятия в 2011 году Федерального закона «Об обращении с радиоактивными отходами и о внесении изменений в отдельные законодательные акты Российской Федерации», повышает значимость работ, направленных на решение данной задачи.

На основании вышеизложенного можно сделать заключение об **актуальности** тематики диссертационной работы, направленной на решение проблем обращения с низкоактивными тритийсодержащими водными радиоактивными отходами.

Цель работы: Совершенствование технологии обращения с низкоактивными тритийсодержащими водными отходами, основанной на использовании высокоэффективных аппаратов-разделителей для детритизации водных

технологических потоков с последующим долговременным хранением или иммобилизацией тритийсодержащей воды.

Задачи исследования:

1. Получение экспериментальной базы данных для выявления закономерностей массообменных процессов при изотопном обмене водорода с водой в контактных устройствах мембранного типа различной конструкции.
2. Разработка математического описания массообменных характеристик изотопного обмена в мембранных контактных устройствах и его верификация.
3. Получение экспериментальной базы гидродинамических и массообменных характеристик отечественных регулярных и нерегулярных спирально-призматических насадок различного размера в колоннах диаметром до 250 мм при ректификации воды под вакуумом.
4. Разработка принципиальных схем установок депротизации и детритизации тяжеловодного теплоносителя и установок детритизации легководных отходов с использованием метода ректификации воды под вакуумом.
5. Разработка методики определения скорости выделения трития из минеральных матриц с включенной в них тритийсодержащей водой при контакте с жидкой и газовой средами.
6. Получение базы экспериментальных характеристик скорости выделения трития из минеральных матриц при иммобилизации в них тритийсодержащих легководных отходов.
7. Разработка комплексного подхода к обращению с низкоактивными тритийсодержащими водными отходами в зависимости от их объема и изотопного состава.

Научная новизна:

1. На основе экспериментальной базы данных выявлены закономерности массопереноса в процессе химического изотопного обмена между водородом и водой в новых контактных устройствах мембранного типа для широкого диапазона условий применительно к проведению процесса детритизации воды.
2. Предложена оригинальная методика определения проницаемости по воде мембран на примере сульфокатионитной перфторированной мембраны типа Nafion, основанная на использовании гомомолекулярного изотопного обмена воды.
3. Разработано математическое описание процесса массопереноса при изотопном обмене водорода с водой на гетерогенных катализаторах в контактных устройствах мембранного типа для широкого диапазона условий проведения процесса.
4. Разработана методика расчета профиля концентраций нецелевого изотопа при разделении изотопов водорода в трехкомпонентных изотопных смесях методом

ректификации воды под вакуумом в колоннах депротизации и детритизации, работающих по «закрытой» схеме.

5. Разработана методика определения кинетических характеристик процесса выделения трития из минеральных матриц, предназначенных для отверждения низкоактивной тритийсодержащей воды.
6. На основе полученной систематизированной базы экспериментальных данных выявлены закономерности влияния состава компаунда и условий взаимодействия с газовой и жидкой фазами на скорость выщелачивания трития из минеральных матриц на основе портландцемента и фосфатной керамики.

Практическая значимость:

1. Разработаны предложения по обращению с тритийсодержащими водными отходами с учетом их объемов и активности.
2. Разработано новое контактное устройство мембранного типа для создания мобильных установок детритизации малых объемов водных отходов «на месте» с разделительной колонной изотопного обмена водорода с водой невертикальной конструкции.
3. Показана применимость математического описания процесса массопереноса при изотопном обмене водорода с водой в контактных устройствах мембранного типа с гидрофобным и негидрофобным катализаторами и мембранами типа Nafion различной проницаемости в диапазоне температур $T=306-400$ К и давлений $P=0,1-0,4$ МПа, которое может быть использовано при проектировании мобильных установок детритизации воды.
4. На основе полученных гидродинамических и массообменных характеристик отечественных регулярных и нерегулярных насадок в процессе ректификации воды разработаны технические предложения для создания на ФГУП «ПО «Маяк» участков детритизации тяжеловодного теплоносителя, получения тяжелой воды из некондиционного сырья и уменьшения объема разделительной части действующего каскада депротизации тяжеловодного теплоносителя.
5. Проведена модернизация ректификационного каскада депротизации тяжеловодного теплоносителя на ФГУП «ПО «Маяк», обеспечившая очистку отвалного продукта до сбросных норм и прекращение накопления низкоконцентрированных тяжеловодных сливов.
6. Показана возможность повышения надежности иммобилизации тритийсодержащей воды в цементных компаундах за счет введения минеральных добавок при повышенном водоцементном отношении.
7. Предложена принципиальная схема детритизации больших объемов низкоактивных тритийсодержащих водных отходов методом вакуумной ректификации воды до

сбросных норм с использованием отвального продукта в качестве сырья для получения тяжелой воды.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Методика определения проницаемости мембраны по воде, основанная на реакции гомомолекулярного изотопного обмена воды.
2. Способ повышения эффективности массообмена в контактных устройствах мембранного типа за счет увеличения проницаемости перфторированных сульфокатионитных мембран путем их модификации ионами металлов с последующей регенерацией.
3. Закономерности массообмена в процессе изотопного обмена водорода с водой в контактных устройствах мембранного типа в колоннах вертикальной и неvertикальной конструкции с гетерогенными катализаторами различного типа и мембраной МФ-4СК, в диапазоне температур $T=306-400$ К и давлений $P=0,1-0,4$ МПа.
4. Методика расчета массообменных характеристик химического изотопного обмена водорода с водой на гетерогенных катализаторах в контактных устройствах мембранного типа с учетом состояния мембраны для широкого диапазона условий проведения процесса.
5. Результаты испытаний отечественных регулярных и нерегулярных спирально-призматических насадок в лабораторных и укрупненных опытных установках ректификации воды под вакуумом с колонами диаметром до 250 мм с использованием воды природного и измененного изотопного состава.
6. Оригинальная методика расчета профиля концентраций нецелевого изотопа при разделении изотопов водорода в трехкомпонентных изотопных смесях методом ректификации воды под вакуумом в колоннах депротизации и детритизации, работающих по «закрытой» схеме.
7. Принципиальные схемы ректификационных установок депротизации и детритизации тяжелой воды применительно к решению задач получения тяжелой воды из исходного сырья, содержащего более 40 ат.% дейтерия и извлечения трития из теплоносителя тяжеловодной реакторной установки.
8. Результаты модернизации каскада депротизации тяжеловодного теплоносителя реакторной установки ЛФ-2 на ФГУП «ПО «Маяк».
9. Методика определения кинетических характеристик процесса выщелачивания трития из минеральных матриц, и результаты исследования влияния состава матриц из портландцемента и низкотемпературной фосфатной керамики на надежность иммобилизации в них тритийсодержащей воды.

10. Основные положения комплексной технологии обращения с тритийсодержащими низкоактивными водными отходами, включающей стадии их детритизации и отверждения или долговременного хранения.

Методология и методы исследования:

При выполнении работы были использованы современные физико-химические методы анализа изотопного состава воды (ИК- и атомно-эмиссионная спектроскопия, жидкостная сцинтилляция), структуры и состава твердых образцов (электронная микроскопия, рентгенофазовый и дифференциально-термический анализ). Были разработаны оригинальные методики определения проницаемости мембран по воде, определения скорости выщелачивания трития из минеральных матриц с включенной в них тритийсодержащей водой и изотопного анализа воды методом ИК-спектроскопии в широком диапазоне концентраций. Предложена методика определения массообменных характеристик промышленных установок разделения изотопов водорода с использованием воды природного изотопного состава.

Достоверность полученных результатов обеспечивается проведением исследований с использованием широкого спектра современных *высокоинформативных* физико-химических методов анализа (спектральные методы изотопного анализа, метод жидкостной сцинтилляции, электронная микроскопия и др.), статистической обработкой результатов экспериментов, подтверждением результатов экспериментов на опытно-промышленных установках, а также согласованностью полученных в работе результатов и предложенных методик с данными, представленными в независимых источниках по данной тематике.

Внедрение результатов:

По результатам работы была проведена модернизация каскада депротизации тяжеловодного теплоносителя промышленной реакторной установки ЛФ-2 на ФГУП «ПО «Маяк», в результате которой было прекращено накопление слабых тяжеловодных сливов.

Разработана техническая документация, на основе которой построена и апробирована ректификационная колонна с регулярной рулонной ленточно-винтовой насадкой для создания участка получения тяжелой воды из некондиционного сырья на ФГУП «ПО «Маяк».

Финансовая поддержка работы:

- Федеральная целевая программа «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 гг.:
- мероприятие 1.1 «Проведение научных исследований коллективами научно-образовательных центров в области атомной энергетики, ядерного топливного цикла, безопасного обращения с радиоактивными отходами и отработавшим ядерным топливом». Государственный контракт № 02.740.11.0045 от 15.06.2009 г.

«Новые способы переработки металлических и радиоактивных отходов ядерного топливного цикла»;

- мероприятие № 1.2.2 «Проведение научных исследований научными группами под руководством кандидатов наук». Государственный контракт № П1583 от 10.09.2009 г. «Детритизация легкой воды и кондиционирование жидких тритийсодержащих легководных отходов»;
- Федеральная целевая программа «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014–2020 годы» на тему «Разработка и создание эффективных аппаратов-разделителей для получения кондиционной (с концентрацией 99,8%) тяжелой воды на ФГУП ПО Маяк» (Соглашение о предоставлении субсидии №14.580.21.0001 от 01.12.2014 г., идентификатор проекта RFMEF158014X0001, № государственной регистрации 114121550003)
- Договоры на выполнение НИОКР по заказу ФГУП «ПО «Маяк» в период 2006 – 2016 гг. и по заказу ГУП Мос НПО «Радон» в 2007-2008 гг.

Личный вклад автора состоит в непосредственном участии в постановке цели и задач исследования, разработке методик эксперимента, проведении и интерпретации результатов экспериментов, формулировании научных положений и выводов, разработке конструкторской и технической документации на изготовление крупноопытных установок ректификации воды под вакуумом, и непосредственном участии в проведении опытно-промышленных испытаний, а также личном участии в апробации результатов исследований и подготовке публикаций по выполненной работе. Вклад автора является решающим во всех разделах работы.

Апробация результатов.

Основные положения и результаты диссертационной работы представлены на международных и всероссийских конференциях, в том числе: 6-10 International Conference on Tritium Science and Technology; XII и XVIII Менделеевские съезды по общей и прикладной химии; Всероссийские научные конференции «Материалы ядерной техники: инновационные ядерные технологии» (МАЯТ-2002, МАЯТ-2007); 4-16 Всероссийские (Международные) конференции «Физико-химические процессы при селекции атомов и молекул»; Международная школа-конференция молодых ученых и специалистов «Взаимодействие изотопов водорода с конструкционными материалами» «IHISM'11», «IHISM'12», «IHISM'14», «IHISM'15», «IHISM'16»; 7-th International Conference on Isotopes и др.

Публикации. По теме диссертации опубликовано 93 научные работы, из них 53 статьи, в том числе 17 в научных журналах, включенных в перечень рецензируемых научных изданий для опубликования основных научных результатов диссертаций, 38 работ в материалах всероссийских и международных конференций и симпозиумов,

получено 3 патента, издана 1 глава в коллективной монографии, Все работы опубликованы в соавторстве.

Объем и структура диссертации. Диссертация состоит из введения, пяти глав, выводов, списка литературы и приложения. Общий объем работы 308 страниц, включая 93 рисунка, 47 таблиц, библиографию из 435 наименований и приложения.

Благодарности. Автор выражает благодарность сотрудникам Института материалов современной энергетики и нанотехнологии РХТУ им. Д.И. Менделеева и лично его директору, Магомедбекову Э.П., сотрудникам Центра коллективного пользования имени Д.И. Менделеева, коллективу завода 23 и руководству ФГУП «ПО «Маяк» за содействие в выполнении работы.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность темы диссертации, сформулированы цель исследования, научная новизна и практическая значимость работы.

Глава 1. Литературный обзор. Представлен подробный анализ литературных данных, отражающих современное состояние проблемы обращения с тритием в России и за рубежом. Приводятся данные о путях образования трития, методах его улавливания и требованиях обеспечения безопасности. Представлено подробное описание промышленных методов разделения изотопов, на основании которого обоснованно выбраны два наиболее перспективных для решения задачи детритизации водных тритийсодержащих отходов – химический изотопный обмен (ХИО) в системе вода-водород и ректификация воды под вакуумом. Представлен обзор характеристик использующихся в данных системах контактных устройств различного типа. Также рассмотрены аспекты хранения, иммобилизации и переработки получаемого при детритизации воды отвала с повышенным содержанием трития. Глава завершается выводами, которые обосновывают актуальность и цель диссертационной работы.

Глава 2. Химический изотопный обмен водорода с водой в контактных устройствах мембранного типа. Глава посвящена изложению результатов исследования массообменных процессов в разработанных нами контактных устройствах мембранного типа (КУМТ) предназначенных для осуществления изотопного обмена в системах газ-вода. Отличительной особенностью КУМТ является отсутствие непосредственного контакта катализатора с жидкой водой, что позволяет использовать в его составе как гидрофобные, так и гидрофильные гетерогенные катализаторы активации молекулярного водорода. Конструкция КУМТ позволяет изготавливать разделительные установки неперпендикулярной конструкции, открывает перспективы создания мобильных комплексов детритизации воды.

Принципиальная схема КУМТ представлена на рис. 1. Контактное устройство состоит из двух камер, разделенных плоской мембраной, в одну из которых подается жидкая вода, а во вторую, заполненную гетерогенным платинированным катализатором на гидрофобном или гидрофильном носителях, противотоком к жидкости поступает водород, насыщенный парами воды.

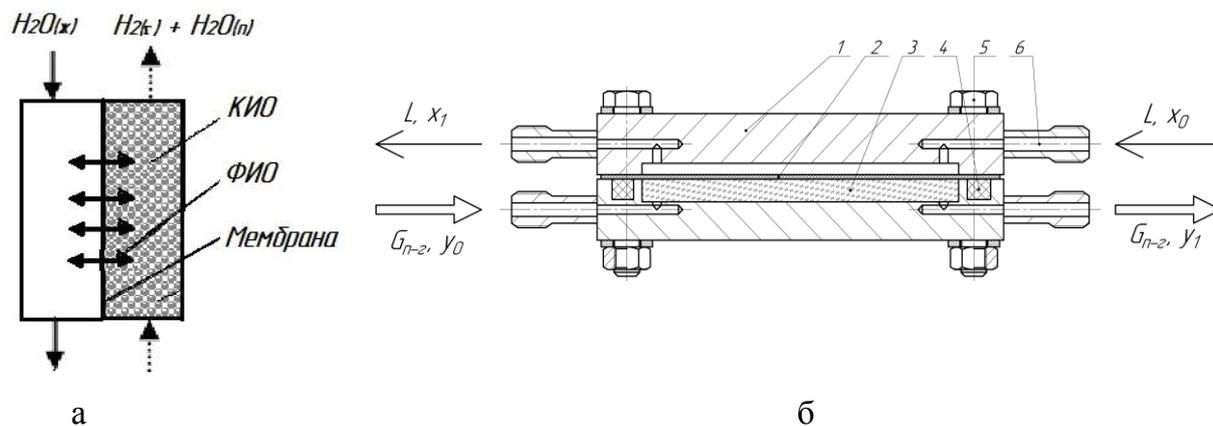
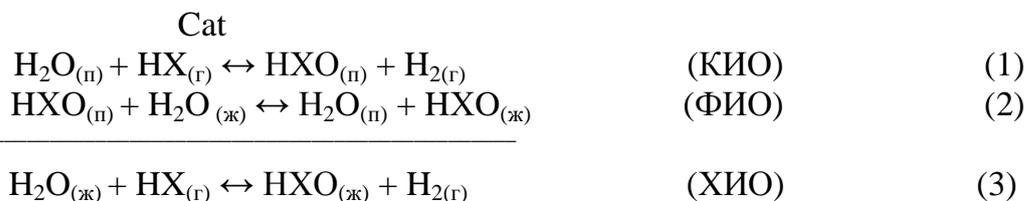


Рис. 1. Принципиальная схема (а) и чертеж (б) КУМТ:

1 – корпус, 2 – мембрана, 3 – катализатор, 4 – уплотнительная прокладка, 5 – болтовое соединение, 6 – штуцер. G_{n-2} – парогазовый поток, L – жидкостной поток, x_0, x_1 – концентрация изотопа в жидкости на входе и выходе КУМТ соответственно, y_0, y_1 – концентрация изотопа в газе на входе и выходе КУМТ соответственно

Химический изотопный обмен (ХИО) между водородом и водой в КУМТ проходит по реакциям (1-3), при этом стадия каталитического изотопного обмена (КИО) между водородом и парами воды проходит в парогазовом пространстве на катализаторе, а фазовый изотопный обмен воды (ФИО) – на поверхности мембраны:



где X – тяжелый изотоп водорода – дейтерий (D) или тритий (T).

В настоящей работе в КУМТ использовалась российская перфторированная сульфокатионитная мембрана МФ-4СК, являющаяся аналогом всемирно известной мембраны Nafion, выпускаемой фирмой DuPont (США), структурная формула которой представлена на рис.2.

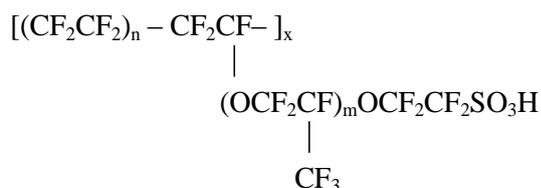


Рис. 2. Структурная формула мембраны типа Nafion ($m \geq 1$; $13 \geq n \geq 6$)

Применительно к использованию мембраны МФ-4СК в составе КУМТ принципиальным является вопрос о содержании и транспорте в ней воды. В

соответствии с кластерно-канальной теорией, при контакте мембраны с водой происходит образование водородных связей $-\text{SO}_3\text{H}\cdots\text{H}_2\text{O}$, при этом в теле мембраны формируются кластеры и каналы, по которым и осуществляется перенос воды.

Анализ данных показал, что традиционная методика, используемая для исследования транспорта воды в мембранах типа Nafion и основанная на испарении воды с поверхности мембраны, является некорректной и дает заниженные результаты. Нами была разработана оригинальная методика определения проницаемости мембраны по воде, основанная на использовании гомомолекулярного изотопного обмена между потоками воды с природным (L_1) и измененным (L_2) изотопным составом, разделенными мембраной. Проницаемость (W^{II} , моль/с·м²) и коэффициент диффузии (D , см²/с) воды для исследуемой мембраны рассчитывали по формулам:

$$W^{\text{II}} = \frac{k \cdot V_{\text{яч}}}{S_M}, \quad (4)$$

$$D = \frac{W^{\text{II}} \cdot (x_2 - x_1) \cdot \delta}{0,27 \cdot \Delta c}, \quad (5)$$

где $V_{\text{яч}}$ – объем рабочей камеры ячейки КУМТ (м³); S_M – геометрическая площадь поверхности мембраны (м²); k – экспериментальная константа скорости изотопного обмена, рассчитываемая по кинетическому уравнению первого порядка (с⁻¹); δ – толщина мембраны (см); x_1 и x_2 – концентрации тяжелого изотопа в потоках L_1 и L_2 соответственно (атомные доли); Δc – разность концентраций тяжелого изотопа в потоках L_2 и L_1 (моль/см³).

На основании результатов исследований, проведенных с использованием воды с измененным изотопным составом по водороду и кислороду (табл. 1), было сделано заключение о переносе изотопа через мембрану посредством молекулярной диффузии. Это подтверждается также величиной наблюдаемой энергией активации процесса переноса воды через мембраны, равной $E_{\text{акт}}=20\pm 2$ кДж/моль.

Таблица 1.

Сравнение характеристик изотопного обмена воды через мембрану МФ-4СК в Н-форме толщиной $\delta = 250$ мкм в различных изотопных системах при $T=298$ К

Изотопная система	$k \cdot 10^4, \text{с}^{-1}$	$W^{\text{II}} \cdot 10^2, \text{моль/с} \cdot \text{м}^2$	$D \cdot 10^6, \text{см}^2/\text{с}$
H ₂ O-HDO	3,5±0,3	2,7±0,4	4,8±0,4
H ₂ O-НТО	3,7±0,2	2,9±0,2	4,9±0,4
H ₂ ¹⁶ O-H ₂ ¹⁸ O	3,5±0,2	2,7±0,2	4,5±0,4

Вследствие наличия сильно полярных групп $-\text{SO}_3\text{H}$ в боковых цепях полимера, мембрана МФ-4СК представляет собой ионообменник. Поэтому в ходе эксплуатации в разделительной аппаратуре она может загрязняться ионами различных металлов, образующихся в результате коррозии конструкционных материалов. В связи с этим

было проведено исследование влияния на проницаемость мембраны цикла «модификация-регенерация» с использованием ионов Na^+ , Mg^{2+} , Fe^3 (см. рис. 3). Модификация проводилась путем выдерживания мембраны в водных растворах NaCl , MgCl_2 и FeCl_3 при комнатной температуре в течение 24 часов. Регенерацию модифицированной мембраны (перевод в Н-форму) осуществляли путем кипячения в 10% растворе азотной кислоты в течение 1 часа с последующим выдерживанием в ацетоне и кипячением в деионизированной воде.

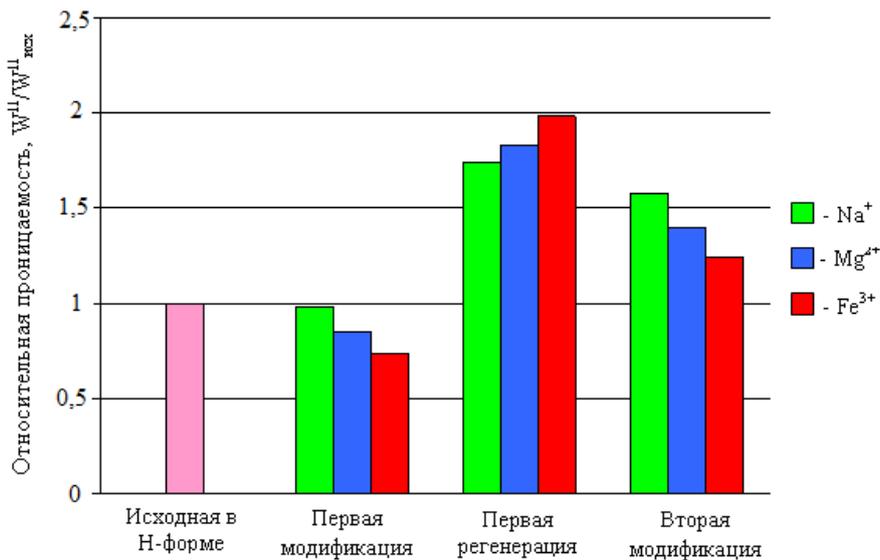


Рис. 3. Влияние цикла «модификация-регенерация» на проницаемость мембраны МФ-4СК

Из рисунка видно, что модификация мембраны ионами металлов приводит к снижению проницаемости, а последующая регенерация приводит к ее росту более чем в 1,5 раза по сравнению с исходным состоянием. При повторной модификации проницаемость мембраны оказывается не ниже, чем была у исходной. На наш взгляд, это обусловлено пространственной переориентацией боковых цепей полимера при внедрении иона металла и последующим восстановлением Н-формы, следствием чего является увеличение размеров кластеров воды и изменение толщины мембраны, приводящее к улучшению массопереноса воды.

Влияние состояния мембраны на эффективность массопереноса в КУМТ было подтверждено результатами исследования процесса ХИО и его фазовой составляющей в установках с независимыми потоками (см. табл. 2). Экспериментальное значение коэффициента массопереноса (K_{oy} , м/с) и число единиц переноса (N_y) рассчитывали следующим образом:

$$K_{oy} = \frac{G_{\text{п-г}} \cdot N_y}{S_M}, \quad (6)$$

$$N_y = \int_{y_0}^y \frac{dy}{y - y^*} = \frac{y - y_0}{\Delta y_{\text{ср}}}, \quad (7)$$

где $G_{\text{п-г}}$ – поток парогазовой смеси, проходящей через каталитическое пространство КУМТ при условиях эксперимента ($\text{м}^3/\text{с}$); S_M – геометрическая площадь поверхности мембраны в КУМТ; y_0, y – концентрации дейтерия или трития в водороде на входе и выходе из колонны (или одного КУМТ) соответственно (ат. доли); $\Delta u_{\text{ср}}$ – средняя движущая сила..

Таблица 2.

Влияние состояния мембраны на эффективность фазового и химического изотопного обмена в КУМТ с мембраной МФ-4СК:

$T=333\text{К}$; $P=0,1\text{ МПа}$; $\lambda=1$, изотопная система Н–Т, $x_0=8,9 \cdot 10^6\text{ Бк/л}$

Состояние мембраны	Н–форма (исх.)	Fe–форма	Н–форма (регенер.)
Проницаемость по воде			
$W^{\text{II}} \cdot 10^2, \text{ моль/с} \cdot \text{м}^2$	7,3±0,4	5,2±0,1	14,6±0,5
Фазовый изотопный обмен: газ-носитель – воздух; $G_{\text{г-н}}=80\text{ л/ч}$ (н.у.)			
ЧЕП, N_y	0,59±0,02	0,44±0,01	0,88±0,03
Коэффициент массопередачи, $K_{\text{оу}} \cdot 10^2, \text{ моль/с} \cdot \text{м}^2$	3,3±0,1	2,5±0,1	5,0±0,2
Химический изотопный обмен: $G=80\text{ л/ч}$ (н.у.); $\lambda=1$; катализатор РХТУ-3СМ; $V_{\text{кат}}/S_M=1,42 \cdot 10^{-3}\text{ м}^3/\text{м}^2$			
ЧЕП, N_y	0,52±0,03	0,31±0,02	0,83±0,03
Коэффициент массопередачи, $K_{\text{оу}} \cdot 10^3, \text{ м/с}$	4,3±0,2	2,5±0,1	6,8±0,2
Коэффициент массопередачи *, $K_{\text{оу}}^{\text{мол}} \cdot 10^2, \text{ моль/с} \cdot \text{м}^2$	3,10±0,15	1,80±0,07	4,89±0,14

* Величина приведена в расчете на поток паров воды $G_{\text{H}_2\text{O}}$ (моль/с).

Из представленных данных видно, что характер изменения эффективности массообмена в КУМТ с мембраной, подвергнутой циклу «модификация – регенерация», как для процесса ХИО, так и для его фазовой составляющей совпадает с изменением проницаемости мембраны. На наш взгляд, это свидетельствует об определяющем влиянии массопереноса через мембрану на эффективность изотопного обмена в КУМТ.

В ходе экспериментов была получена систематизированная база экспериментальных характеристик процесса массопереноса в КУМТ в диапазоне температур $T=306\text{--}400\text{ К}$, давлений $P=0,1\text{--}0,4\text{ МПа}$ и скоростей потока пароводородной смеси $w=0,1\text{--}1,0\text{ м/с}$ при использовании гидрофобного катализатора РХТУ-3СМ (0,8 масс.% Pt на сополимере стирола с дивинилбензолом) и промышленного гидрофильного катализатора ОПК-2 (0,2 масс.% Pt на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) корочкового типа. Значения температурного коэффициента процесса ХИО в КУМТ составило $E_{\text{акт}}^{\text{набл}}=(31\pm 2)\text{ кДж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$ для катализатора РХТУ-3СМ и $E_{\text{акт}}^{\text{набл}}=(46\pm 2)\text{ кДж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$ для ОПК-2. При уменьшении соотношения количества катализатора к площади мембраны ($V_{\text{кат}}/S_M$) с $5,2 \cdot 10^{-3}\text{ м}^3/\text{м}^2$ до $0,8 \cdot 10^{-3}\text{ м}^3/\text{м}^2$ эффективность массопереноса в КУМТ с катализатором ОПК-2 снизилась примерно в 1,5 раза, в то время как для катализатора РХТУ-3СМ не наблюдалось изменения характеристик

процесса разделения. По нашему мнению, это может быть обусловлено бóльшим влиянием на эффективность массопереноса в КУМТ каталитической составляющей для гидрофильного катализатора ОПК-2 по сравнению с РХТУ-3СМ вследствие различия их каталитической активности.

Для описания процесса массопереноса в КУМТ при проведении ХИО водорода с водой была разработана методика расчета коэффициента массопередачи, учитывающая состояние мембраны и основанная на уравнении аддитивности сопротивлений массопереносу. Опираясь на экспериментальные данные, при разработке методики было сделано допущение о том, что на суммарный процесс массопереноса в КУМТ не оказывают влияния стадия КИО, диффузионные процессы в зерне катализатора и массоперенос в жидкой фазе, а процесс ХИО в КУМТ лимитируют диффузионные процессы, проходящие в парогазовом пространстве и в теле мембраны. В результате для расчета коэффициента массопередачи в КУМТ было предложено уравнение:

$$\frac{1}{K_{oy}} = \frac{1}{\beta_{п-г}} + \frac{1}{\beta_{пп}} + \frac{1}{\beta_M} + \frac{1}{\beta_{MD}}, \quad (8)$$

где K_{oy} – коэффициент массопередачи в КУМТ (м/с); $\beta_{п-г}$ – коэффициент массоотдачи в ядре парогазового потока (м/с); $\beta_{пп}$ – коэффициент продольного перемешивания, учитывающий отклонение от модели идеального вытеснения (м/с); β_M – коэффициент массоотдачи, учитывающий перенос воды с поверхности мембраны в парогазовый поток в ламинарном приграничном слое (м/с); β_{MD} – коэффициент массоотдачи, учитывающий диффузию молекул воды в теле мембраны (м/с);

Для расчета коэффициентов массоотдачи в ламинарном приграничном слое мембраны (β_M) и в теле мембраны (β_{MD}) были получены эмпирические уравнения:

$$\beta_M = 0,619 \cdot \frac{D_{п-г}}{l_M} \cdot Re_x^{0,5385} \cdot Sc^{0,2065}, \quad (9)$$

$$\beta_{MD} = \frac{D_M}{\delta} \cdot \left(\frac{\mu_{ж}}{\mu_{п}} \right), \quad (10)$$

где Sc – критерий Шмидта; Re_x – критерий Рейнольдса в приграничном слое мембраны; l_M – сумма диаметров мембран во всех КУМТ; $D_{п-г}$ – коэффициент диффузии в парогазовой смеси (м²/с); D_M – коэффициент диффузии воды в мембране (м²/с);

δ – толщина рабочей мембраны (м); $\left(\frac{\mu_{ж}}{\mu_{п}} \right)$ – коэффициент, вводимый для перехода от диффузии в жидкости к диффузии в паре, принимаемый равным отношению динамической вязкости жидкой воды и пара при нормальных условиях.

Для расчета коэффициента диффузии в мембране (D_M) использовали следующее соотношение:

$$D_M = \frac{k \cdot T}{6 \cdot \pi \cdot \mu \cdot r} \cdot \left(\frac{W''}{W_0} \right), \quad (11)$$

где k – константа Больцмана (Дж/К); T – температура (К); μ – динамическая вязкость растворителя (Па·с); r – радиус сферической молекулы растворенного вещества (м); $\left(\frac{W''}{W_0} \right)$ – относительная проницаемость мембраны – коэффициент, учитывающий состояние мембраны и численно равный отношению экспериментального значения проницаемости мембраны толщиной δ к проницаемости гипотетической мембраны с $\delta=0$ при заданной температуре.

Иллюстрация вклада каждой из стадий переноса изотопа в КУМТ в общее сопротивление массопереносу представлена на рис. 4, откуда видно, что, вне зависимости от состояния мембраны, коэффициент массоотдачи в парогазовом пространстве КУМТ ($\beta_{п-г}$) не оказывает влияния на эффективность массопереноса, и для промышленной мембраны процесс ХИО лимитируют стадии с участием мембраны – массоперенос в теле мембраны (β_{MD}) и в ламинарном приграничном слое (β_M).

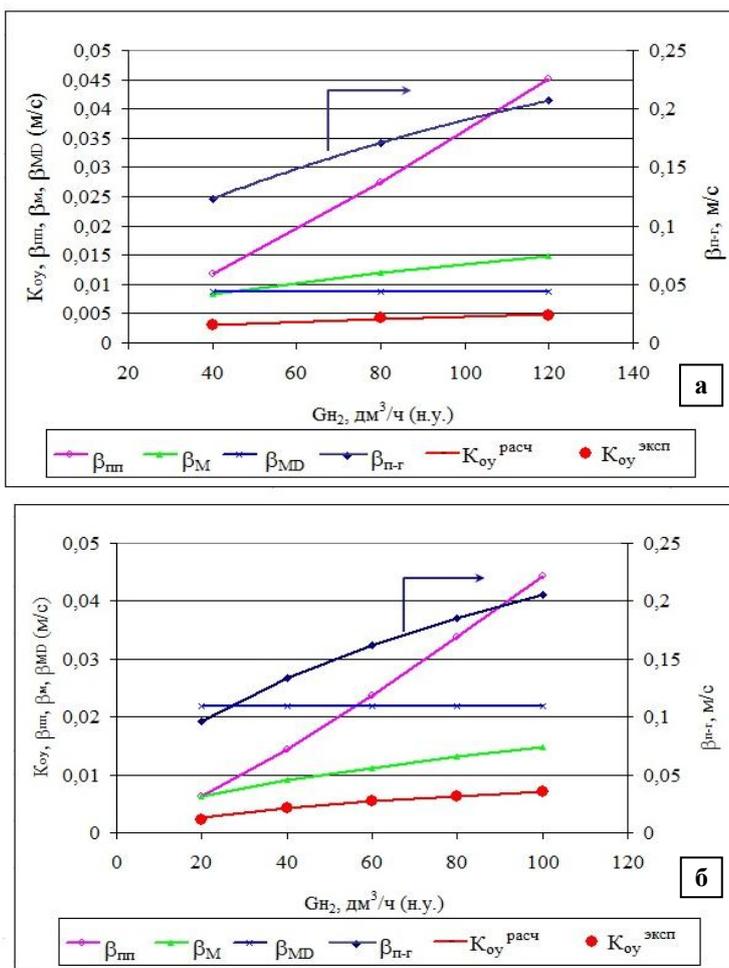


Рис. 4. Зависимость коэффициентов массоотдачи в КУМТ с РХТУ-3СМ от потока водорода при $P=0,1$ МПа, $T=333$ К: а – МФ-4СК промышленная, $\delta=250$ мкм; б – МФ-4СК после цикла «модификация-регенерация», $\delta=200$ мкм

После цикла «модификация-регенерация» с использованием ионов Fe^{3+} за счет роста проницаемости МФ-4СК вклад β_{MD} существенно уменьшается, и лимитирующей стадией ХИО в КУМТ становится массоперенос в приграничном слое мембраны. При этом влияние продольного перемешивания на сказывается только при малых потоках водорода, т.е. при слабой турбулизации потока в слое катализатора.

Также нами показано, что при увеличении давления величины всех коэффициентов массоотдачи с участием парогазовой фазы

приближаются к K_{oy} и, несмотря на сохраняющееся наибольшее влияние массопередачи в приграничном слое мембраны, вклад остальных составляющих в общее сопротивление массопереносу оказывается существенным. Проверка адекватности алгоритма на основе экспериментальных данных, полученных в установках с независимыми потоками в широком диапазоне условий ($T=306-400$ К, $P=0,1-0,4$ МПа, $w=0,1-1,0$ м/с), показала его применимость при использовании мембран как в исходном, так и в регенерированном состоянии, а также катализаторов различной природы. При этом расхождение экспериментальных и расчетных значений не превышало 10%.

В ходе работ была создана экспериментальная установка детритизации воды с концентрирующей (6 КУМТ) и исчерпывающей (12 КУМТ) частями и электролизером в качестве нижнего узла обращения потоков. Каждое контактное устройство содержало мембрану МФ-4СК после цикла «модификация-регенерация» ($S_M=43 \cdot 10^{-4}$ м², $\delta=200$ мкм) и катализатор РХТУ-3СМ ($V_{кат}=10$ см³). Питание колонны осуществлялось водой с меткой трития на уровне $x_F=1,16 \cdot 10^5$ Бк/л, подаваемой в среднюю часть колонны, а на орошение исчерпывающей части поступала вода природного изотопного состава. В качестве примера в таблице 3 представлены значения степеней разделения (К), числа теоретических ступеней разделения (ЧТСР, N), ЧЕП (N_y) и коэффициента массопередачи (K_{oy}) для типичного эксперимента, в котором максимальная скорость пароводородной смеси в слое катализатора достигала $w=2,0$ м/с.

Таблица 3.

Зависимость массообменных характеристик ХИО в колонне от потока водорода:

$$P = 0,1 \text{ МПа}; T = 333 \text{ К}; \alpha_{H-T}=5,22; \lambda' = 0,273; \lambda = 1; \lambda_H = 4$$

G_{H_2} , дм ³ /ч (н.у.)	Концентрирующая часть			Исчерпывающая часть			$K_{oy} \cdot 10^3$, м/с	$K_{oy}^{расч} \cdot 10^3$, м/с
	К	N	N_y	K_H	N_H	N_{yH}		
60	1,51	0,62	1,24	24,10	9,49	10,81	4,03±0,26	4,13
100	1,25	0,33	0,68	13,05	7,69	8,76	5,13±0,35	5,16
150	1,05	0,07	0,15	7,95	6,18	7,04	6,01±0,32	6,08

Представленные данные подтверждают применимость алгоритма для расчета параметров разделения при ХИО в КУМТ, а значение температурного коэффициента для K_{oy} в данной установке при $P=0,1$ МПа составило $E_{акт}^{набл}=(26 \pm 3)$ кДж/(моль·К), что согласуется с полученными ранее данными.

В рамках совершенствования конструкции КУМТ, с целью увеличения удельной поверхности мембраны на единицу объема было разработано контактное устройство с трубчатыми мембранами (рис. 5). Сравнение характеристик КУМТ с плоскими мембранами МФ-4СК и трубчатыми ТФ-4СК представлены в табл.4. Как видно из таблицы, конструкция КУМТ с трубчатыми мембранами позволяет повысить коэффициент массопередачи в 2,5 и 3,5 раза по сравнению с КУМТ с регенерированной и исходной мембранами соответственно, при сокращении в 2 раза суммарного объема контактного устройства.

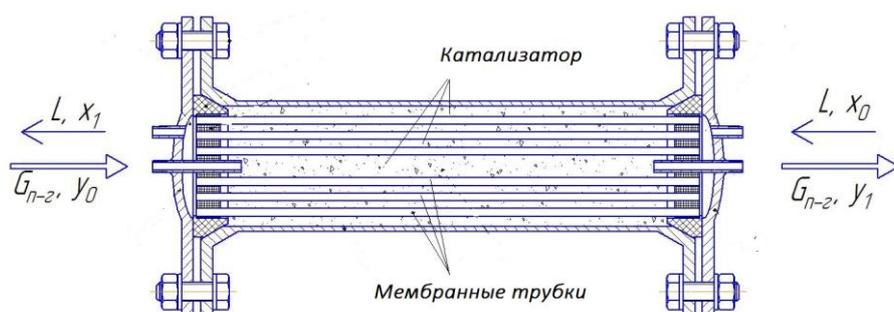


Рис. 5. Контактное устройство с трубчатыми мембранами

Таблица 4.

Расчетные значения коэффициентов массоотдачи процесса ХИО в КУМТ с мембраной МФ-4СК в Н-форме, катализатор РХТУ-3СМ

Параметр	$V_{\text{КУМТ}}, \text{см}^3$	$V_{\text{кат}}, \text{см}^3$	$W^{\text{II}} \cdot 10^2, \text{моль/с} \cdot \text{м}^2$	$w, \text{м/с}$	N_y	$K_{\text{оу}}^{\text{эксп}} \cdot 10^3, \text{м/с}$	$K_{\text{оу}}^{\text{расч}} \cdot 10^3, \text{м/с}$
КУМТ, МФ-4СК пром, $\delta=250 \text{ мкм}, S_M=42 \text{ см}^2$	20,5	10	$7,3 \pm 0,4$	0,30	0,52	$4,3 \pm 0,2$	4,16
КУМТ, МФ-4СК реген, $\delta=200 \text{ мкм}, S_M=42 \text{ см}^2$	20,5	10	$14,6 \pm 0,5$	0,30	0,77	$6,3 \pm 0,2$	6,33
КУМТ-ТМ, ТФ-4СК, $\delta=150 \text{ мкм}, S_M=34 \text{ см}^2$	10,8	9	$8,5 \pm 0,5$	2,08	1,47	$15,0 \pm 0,3$	15,4

Развитие работ в данном направлении предполагает совершенствование конструкции КУМТ с трубчатыми мембранами с целью создания на его основе укрупненных разделительных модулей.

Глава 3. Детритизация тяжеловодных и легководных потоков методом ректификации воды под вакуумом. Вакуумная ректификация воды является наиболее отработанным способом разделения изотопов водорода, основными достоинствами которого являются неагрессивность рабочих веществ, простота технологической реализации процесса и его безопасность. В связи с этим использование ректификации воды для очистки от трития водных потоков является крайне привлекательной, несмотря на невысокие значения коэффициента разделения. Проведенный в настоящей работе комплекс исследований был направлен на создание высокоэффективных аппаратов-разделителей с использованием отечественных регулярных и нерегулярных насадок с целью уменьшения массогабаритных характеристик разделительной аппаратуры.

Определение характеристик исследуемых насадок проводились на экспериментальных стендах, включающих в себя: ректификационные колонны диаметром 60, 120 и 250 мм и высотой насадочной части $H=1 \text{ м}$; узлы обращения потоков (УОП), включающие испаритель и конденсатор – соответственно нижний (НУОП) и верхний (ВУОП); системы отбора проб, вакуумирования, контроля и автоматического управления параметрами процесса (см. рис. 6).

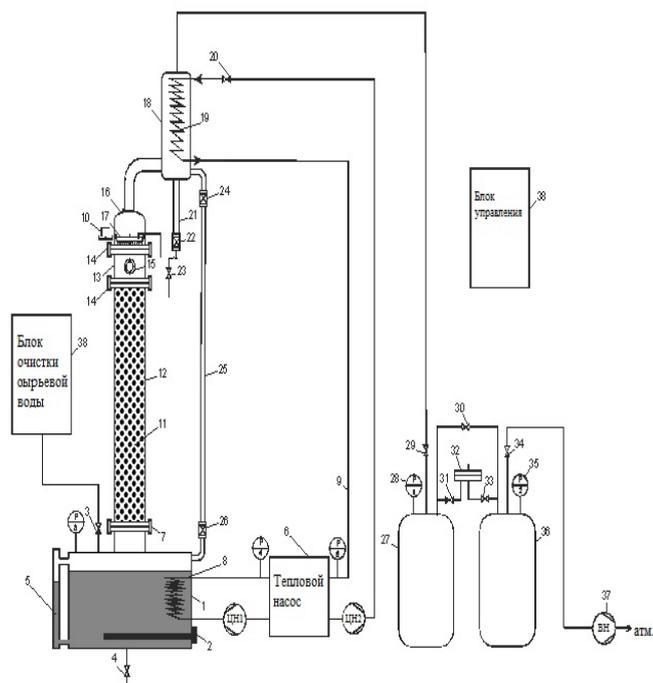


Рис. 6. Принципиальная схема лабораторной установки с колонной диаметром 250 мм:

1 – куб-испаритель; 2 – ТЭНы; 3,4,20,22, 23,24, 26, 29–31, 33, 34 – краны; 5,21 – мерные трубки; 6 – тепловой насос; 7, 14 – стандартные быстроразъемные соединения типа CLAMP; 8 – контур нагрева; 9 – контур охлаждения; 10 – электродвигатель; 11 – опорная решетка; 12 – колонна; 13 – вставка; 15 – смотровое окно; 16 – крышка; 17 – распределитель орошения; 18 – конденсатор; 19 – змеевик; 25 – паропровод; 27 – буферная емкость рабочего давления; 28,35 – вакуумметр; 32 – регулятор давления; 36 – буферная емкость нулевого давления; 37 – вакуумный насос; 38 – блок управления

Работы проводили с использованием воды природного изотопного состава с последующим анализом на спектральном жидкостном изотопном анализаторе «Т-LWIA-45-EP», предназначенном для анализа воды на уровне природного содержания дейтерия и кислорода-18 с погрешностью измерения $\pm 0,0001$ ат.%. Было показано, что высоты эквивалентной теоретической ступени разделения (h , ВЭТС), полученные при одновременном разделении изотопов водорода и кислорода в безотборном режиме, в пределах точности совпадают.

На рис. 7 представлены зависимости предельной пропускной способности (L^*), полученные для спирально-призматической насадки (СПН) из нержавеющей стали с размером элемента (Z) от $2 \times 2 \times 0,2$ мм до $10 \times 10 \times 0,5$ мм.

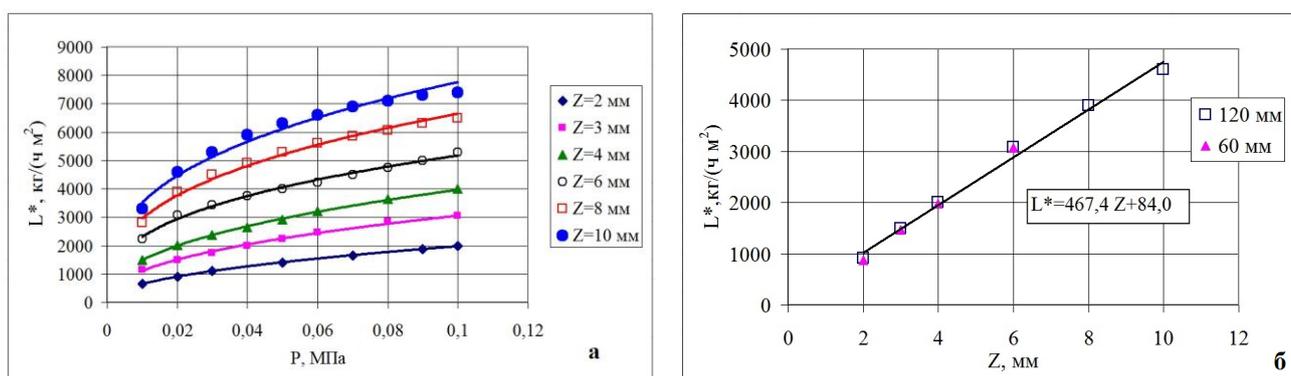


Рис. 7. Зависимость предельной пропускной способности СПН от давления в колонне диаметром 120 мм (а) и размера элемента при $P=0,02$ МПа (б)

Было получено, что L^* практически не зависит от диаметра колонны и линейно зависит от размера насадки. Зависимость ВЭТС от размера элемента насадки, полученная при $P=0,02$ МПа в колонне 120 мм, имеет вид $h = 0,6514 \cdot Z^{1,3325}$ и

возрастает с увеличением диаметра пропорционально $(D_2/D_1)^{0.15}$. Необходимо отметить, что достигнутая в настоящей работе высокая организация потоков в колонне и, как следствие, низкое значение коэффициента масштабного перехода были получены за счет использования оригинальных методик заполнения колонны насадкой и режима пуска колонны, разработанных в РХТУ им. Д.И. Менделеева.

В качестве регулярной насадки для испытаний была выбрана специально изготовленная рулонная ленточно-винтовая насадка (РЛВН), внешний вид которой представлен на рис. 8.



Рис. 8. Фрагмент блока рулонной ленточно-винтовой насадки

Блоки РЛВН изготавливались из гофрированной нержавеющей сетки с ячейкой 0,76 мм из проволоки 0,27 мм 12Х18Н10Т со следующими характеристиками: тип гофра исходных лент – прямой; ширина исходной ленты – 47 мм; ширина гофрированной полосы – 40 мм; высота гофра – 5 или 2,5 мм; намотка – с зазором между витками 3 мм; слой по 4 параллельные полосы; высота блока 1000 мм; удельный вес насадки – 570 кг/м³, свободный объем – 0,92875, удельная поверхность – 1055 м²/м³. По высоте блока на расстоянии 200 мм друг от друга располагались «юбочки», изготовленные из прямых лент нержавеющей сетки

Испытания в лабораторных колоннах диаметром 60 – 250 мм показали, что зависимость предельной пропускной способности насадки с высотой гофра 5 мм от давления имеет вид $L^* = 23456 \cdot P^{0.3175}$, что, например, при P=0,02 МПа соответствует $L^*=6800 \pm 35$ кг/(ч м²). Также было получено, что при P=0,02 МПа и рабочей нагрузке, равной $0,8 \cdot L^*$, увеличение диаметра колонны с 60 мм до 250 мм привело к росту ВЭТС примерно в 1,25 раза – с 16,0 см до 20,2 см, что пропорционально $(D_2/D_1)^{0.156}$.

В таблице 5 представлены результаты исследования влияния конструкции блоков РЛВН на эффективность разделения при ректификации воды под вакуумом. Было показано, что предельная пропускная способность РЛВН с уменьшением высоты гофра снижается и при P=0,02 МПа описывается зависимостями: $L^* = 25106 \cdot P^{0.3283}$ (гофр 5 мм) и $L^* = 20913 \cdot P^{0.3278}$ (гофр 2,5 мм). При этом существенно возрастает эффективность разделения – ВЭТС снижается примерно 1,4 раза. Следует отметить, что плотная упаковка в царги блоков без «юбочек» приводит к росту ВЭТС, вероятно, вследствие «пристеночного эффекта». При сравнении характеристик блоков РЛВН с насадкой Sulzer Mellapak 750 СУ было отмечено, что в сопоставимых условиях для

отечественной насадки ВЭТС примерно в 2 раза выше, однако пропускная способность больше примерно в 1,5 раза.

Таблица 5.

Влияние конструкции РЛВН на эффективность массообмена при ректификации воды под вакуумом в колонне диаметром 250 мм при $P=0,02$ МПа

Изотопная система	α	$L_{уд}$, кг/(ч·м ²)	Концентрация тяжелого изотопа, ppm		K	h , см
			x_H	x_B		
Образец 1 - гофр 5 мм, с «юбочками»						
H ₂ O–HDO	1,0460	5420±15	142±1	114±1	1,250±0,002	20,2±0,1
H ₂ ¹⁶ O–H ₂ ¹⁸ O	1,0060		1966±1	1907±1	1,031±0,001	19,8±0,1
Образец 2 - гофр 5 мм, без «юбочек»						
H ₂ O–HDO	1,0460	5440±14	142±1	121±1	1,179±0,002	27,2±0,2
H ₂ ¹⁶ O–H ₂ ¹⁸ O	1,0060		1966±1	1921±2	1,023±0,001	26,7±0,1
Образец 3 - гофр 2,5 мм, с «юбочками»						
H ₂ O–HDO	1,0460	4540±10	142±1	100±2	1,410±0,005	13,1±0,1
H ₂ ¹⁶ O–H ₂ ¹⁸ O	1,0060		1966±1	1877±2	1,047±0,001	12,9±0,1
Образец 4 - гофр 2,5 мм, без «юбочек»						
H ₂ O–HDO	1,0460	4540±10	142±1	113±1	1,245±0,004	20,3±0,2
H ₂ ¹⁶ O–H ₂ ¹⁸ O	1,0060		1966±1	1907±1	1,031±0,001	19,8±0,1

Для испытаний в составе укрупненной опытной установки с колонной диаметром 120 мм и высотой разделительной части 10 м (см. рис. 9) на базе ФГУП «ПО «Маяк», в РХТУ им. Д.И. Менделеева были изготовлены: партия насадки СПН с размером элемента 3×3×0,2 мм в количестве 115 л, а также по 10 блоков РЛВН высотой 985 мм каждый, аналогичных образцам 1 и 2. Испытания проводились в одинаковых условиях при давлении в верхней части колонны $P=0,029±0,001$ МПа.

По результатам обработки экспериментальных данных (см. рис. 10) были получены рабочие зависимости гидравлического сопротивления в расчете на 1 м высоты колонны при давлении 0,027 МПа следующего вида: для СПН с размером элемента 3 мм $\Delta P_{СПН} = 3,5 \cdot 10^{-4} \cdot L_{уд}^{1,254}$, для РЛВН $\Delta P_{РЛВН} = 10^{-10} \cdot L_{уд}^{2,635}$. Погрешность расчета не превышала 7%. Таким образом, величина гидравлического сопротивления для РЛВН оказалась примерно на порядок ниже, чем для СПН.

Сравнительные результаты испытаний эффективности разделения колонны с использованием регулярных и нерегулярных насадок представлены в таблице 6. Проведенные испытания подтвердили результаты лабораторных исследований и свидетельствуют о том, что полученные данные могут быть использованы при проектировании разделительных колонн различной высоты.

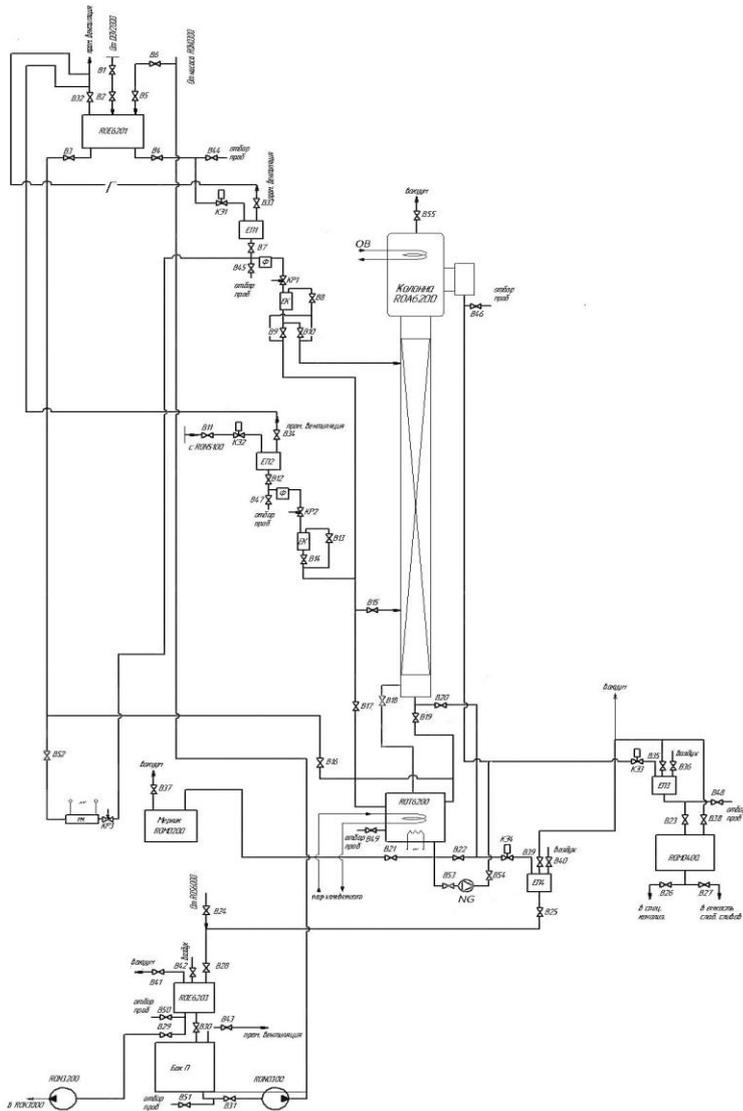


Рис. 9. Принципиальная схема опытной ректификационной установки с колонной диаметром 120 мм:

ROA6200 – колонна; ROE6201 – питающая емкость; EP1–EP4 – промежуточная емкость; Ф – фильтр; EK – контрольная емкость; ROT6200 – испаритель; ROE6202 – приемная емкость; ROM0200 – мерник; П – бак; RON3200, RON0300 – насос, PM – расходомер; В1–В55 – вентили; КЭ1–КЭ4 – клапан электромагнитный; КР1–КР3 – клапан регулирующий; NG – насос Grundfos; ОВ – охлаждающая вода

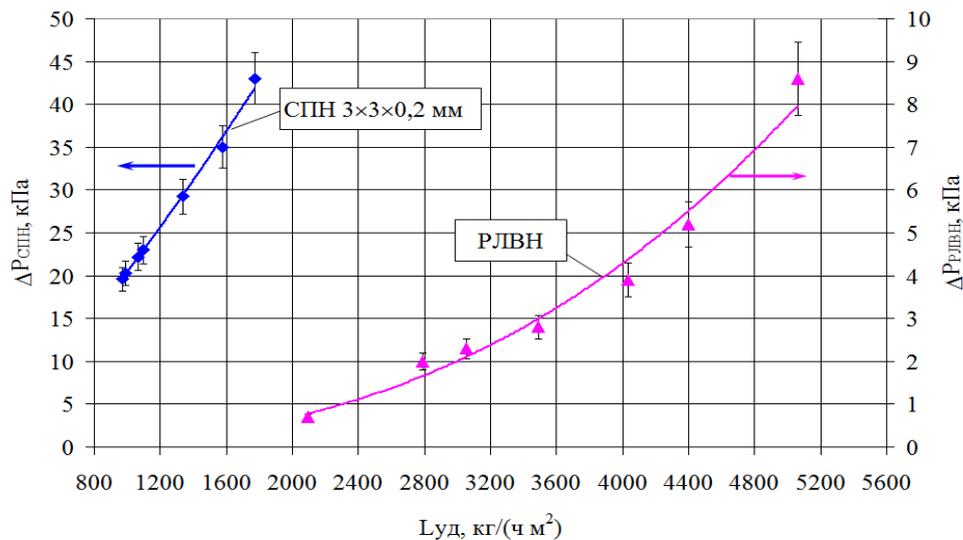


Рис. 10. Зависимость гидравлического сопротивления колонны ROA6200 от плотности орошения насадки при P=0,027 МПа

Таблица 6.

Сравнение массообменных характеристик насадок СПН и РЛВН в опытной установке с колонной диаметром 120 мм при $P=0,029$ МПа

Изотопная система	α	$L_{уд}$, кг/(ч·м ²)	Концентрация тяжелого изотопа, ppm		K	h , см
			x_H	x_B		
Насадка СПН 3×3×0,2 мм, $x_{0,D}=14,5\pm 0,2$ ат. %; $x_{0,T}=(4,81\pm 0,03)\cdot 10^7$ Бк/кг						
H ₂ O–HDO*	1,041	1410±50	21,5±2,0	0,56±0,06	49,2±5,7	10,2±0,3
H ₂ O–HTO**	1,049		$(6,29\pm 0,11)\cdot 10^{10}$	$(5,29\pm 0,17)\cdot 10^7$	1190±55	6,6±0,1
Насадка РЛВН образец 1 (с «юбочками») $x_{0,D}=795\pm 2$ ppm $x_{0,O-18}=1491\pm 2$ ppm						
H ₂ O–HDO	1,041	4350±50	226±3	23±1	9,53±0,017	17,1±0,2
H ₂ ¹⁶ O–H ₂ ¹⁸ O	1,0056		2071±8	1480±1	1,398±0,006	16,3±0,2
Насадка РЛВН образец 2 (без «юбочек») $x_{0,D}=1,69\pm 0,05$ ат. %; $x_{0,T}=(2,09\pm 0,03)\cdot 10^9$ Бк/кг						
H ₂ O–HDO*	1,041	4350±30	1,84±0,02	0,25±0,01	7,25±0,15	19,9±0,3
H ₂ O–HTO**	1,049		$(3,63\pm 0,07)\cdot 10^9$	$(3,52\pm 0,14)\cdot 10^8$	10,32±0,62	20,2±0,5

* Концентрации дейтерия приведены в атомных %.

** Концентрации трития приведены в Бк/кг.

В рамках настоящей работы был разработан алгоритм расчета профиля концентрации нецелевого тяжелого изотопа при разделении трехкомпонентной смеси в установке ректификации воды «закрытого» типа. Алгоритм основан на принципах общей теории тонкого разделения смесей в области малых концентраций тяжелого компонента. Суть его сводится к расчету параметров процесса разделения бинарной смеси, содержащей легкий и целевой тяжелый изотоп, в результате которого определяют величины потоков, мольного отношения потоков (λ_K , λ_H) и ЧТСР (N_K , N_H) в концентрирующей и исчерпывающей частях колонны. После этого, рассматривая бинарную смесь, содержащую легкий и нецелевой тяжелый изотоп, с использованием рассчитанных значений потоков и ЧТСР в концентрирующей части, методом последовательных итераций находят величину относительного отбора по нецелевому компоненту, соответствующему значению λ_K , найденному для целевого компонента. Далее рассчитывается значение ЧТСР ($N_{K,2}$), необходимое для достижения значения концентрации нецелевого тяжелого изотопа в потоке отбора продукта, после чего из уравнений рабочих линий определяются концентрации компонента в потоке пара в сечении точки ввода питания и в отвале. После этого определяют соответственно значения степени разделения и ЧТСР в исчерпывающей части колонны. Расчет ЧТСР проводится методом «от ступени к ступени».

В качестве примера рассмотрим задачу определения профиля концентраций дейтерия и трития в колонне, работающей по «закрытой» схеме при следующих условиях: концентрация трития (целевой изотоп) в питающем потоке $x_f=1$ Ки/кг=0,344 ppm, в концентрате $x_B=2$ Ки/кг=0,688 ppm и в отвале $x_p=0,1$ Ки/кг=0,0344 ppm; поток

питания $F=1$ кмоль/ч; концентрация дейтерия в потоке F $x_{f,D}=147$ ppm; среднее давление в колонне 0,03 МПа ($T_{cp}=342$ К), для которого значения коэффициентов разделения составили $\alpha_{H-D} \approx 1,040$ и $\alpha_{H-T} \approx 1,048$. Параметры колонны представлены в таблице 7.

Таблица 7.

Параметры процесса одновременного разделения изотопов водорода (дейтерия и трития) при ректификации воды ($P=0,03$ МПа, $F=1$ кмоль/ч; $B=0,4737$ кмоль/ч; $P=0,5263$ кмоль/ч)

Параметр	Концентрирующая часть		Исчерпывающая часть	
	H ₂ O–HTO	H ₂ O–HDO	H ₂ O–HTO	H ₂ O–HDO
Относительный отбор, θ	0,67	0,5442581	0,67	0,5442581
Мольное отношение потоков λ	0,9704897		1,0349677	
Поток воды, L , кмоль/ч	16,0515		15,0515	
Степень разделения	2	1,68	10	2,57
Концентрация сверху колонны, ppm	0,344	147	0,0344	57,2
Концентрация внизу колонны, ppm	0,688	446,8	0,344	147
Число теоретических ступеней разделения, N^*	23,0	18,3	93,3	29,7

* Здесь N – ЧТСР, необходимое для достижение балансовых концентраций по целевому и нецелевому изотопу в потоках B и P . При этом ЧТСР в колонне определяется для целевого изотопа

Из таблицы видно, что значения относительного отбора для систем H-D и H-T существенно различаются, вследствие чего ЧТСР, необходимые для достижения балансовых значений концентраций в концентрате и отвале, оказываются неодинаковыми. Это подтверждается методом расчета «от ступени к ступени» с началом расчета от точки ввода питания. Расчетные профили концентраций трития (Т) и дейтерия ($D_{расч}$) представлены на рис. 11.

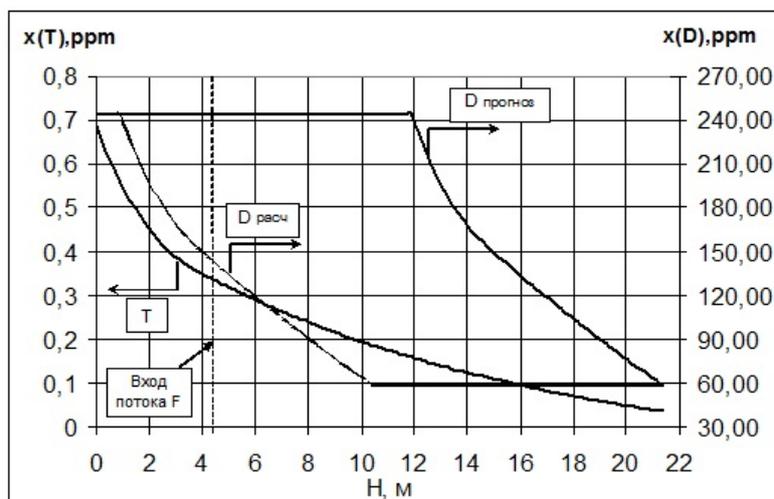


Рис. 11. Профили концентраций трития и дейтерия по высоте колонны

Из рисунка видно, что для трития наблюдается монотонное изменение концентрации по мере удаления от точки питания с достижением балансовых значений в верхнем и нижнем сечениях колонны. При этом для дейтерия (линия $D_{расч}$) монотонный характер нарушается на некотором отдалении от точки питания и далее его концентрация, достигнув балансовых значений $x_{p,D}$ и $x_{b,D}$, перестает изменяться. Таким образом, для дейтерия часть ступеней как в исчерпывающей, так и в концентрирующей

частях не будет участвовать в процессе разделения. При этом в большей степени «неработающей» оказывается исчерпывающая часть колонны. На рисунке видно, что прогнозируемый профиль концентраций дейтерия ($D_{\text{прогноз}}$), построенный в предположении начала отсчета ЧТСР от верхнего конца колонны без учета смещения концентраций, существенно отличается от расчетного и от профиля по тритию. При этом в точке ввода питания разница концентраций дейтерия во внутреннем потоке жидкости и потоке F будет отличаться пропорционально степени разделения по дейтерию, что следует учитывать при расчете установок детритизации.

В рамках практической реализации результатов работ данного раздела следует отметить модернизацию каскада депротизации тяжеловодного теплоносителя реакторной установки ЛФ-2 на ФГУП «ПО «Маяк» путем включения в него колонны 6-1 с высотой разделительной части 10 м с насадкой СПН $3 \times 3 \times 0,2$ мм (см. рис. 12).

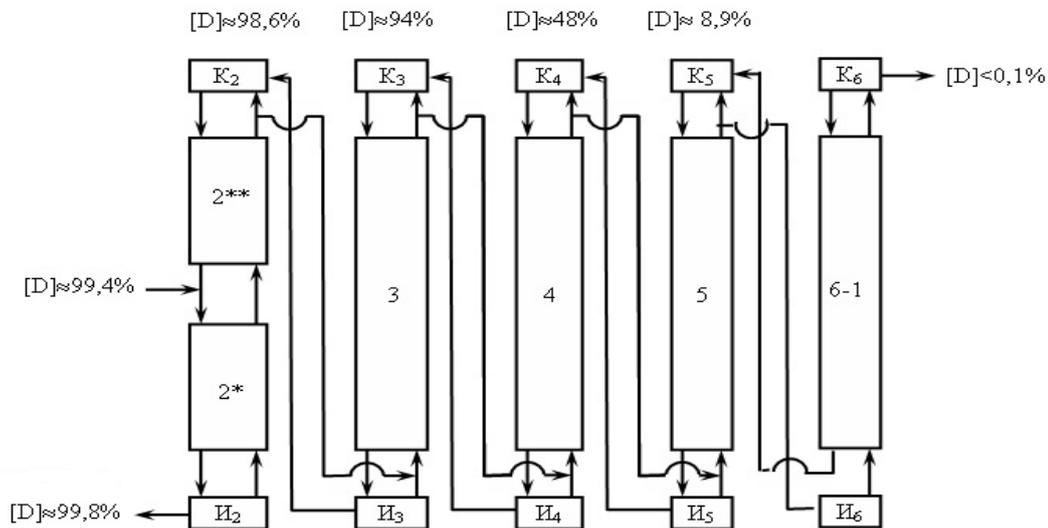


Рис. 12. Принципиальная схема каскада депротизации тяжеловодного замедлителя после модернизации на ФГУП «ПО «Маяк»:

2* – нижняя (концентрирующая дейтерий) часть колонны №2; 2** – верхняя (исчерпывающая по дейтерию) часть колонны №2; 3, 4, 5, 6-1 – концентрирующие по тритию (исчерпывающие по дейтерию) колонны; И₂–И₆ – нижние узлы обращения потока (испарители); К₂–К₆ – верхние узлы обращения потока (дефлегматоры)

Проведенная модернизация позволила увеличить КПД исчерпывающей части каскада с 59 % до 70,5 % и обеспечить концентрацию дейтерия в отвале не более 0,1 ат.%, что позволило решить проблему накопления слабых тяжеловодных сливов каскада депротизации на ФГУП «ПО «Маяк».

Также при нашем участии была разработана техническая документация и изготовлена ректификационная установка ROA4/5000 с колонной диаметром 250 мм и высотой 37,4 м. Разделительная часть колонны состоит из 12 царг, в каждую из которых загружено 3 блока регулярной насадки РЛВН с высотой гофра 5 мм (аналог образца 1) высотой 985 мм каждый. В настоящее время осуществлен монтаж колонны на площадке установки депротизации тяжеловодного теплоносителя и проведены пуско-наладочные

работы. Нами были разработаны технические предложения по возможным вариантам ее использования. По результатам расчетов, данная колонна может заменить собой 4 и 5 тарельчатые колонны действующего каскада депротизации без потери разделительной мощности и производительности.

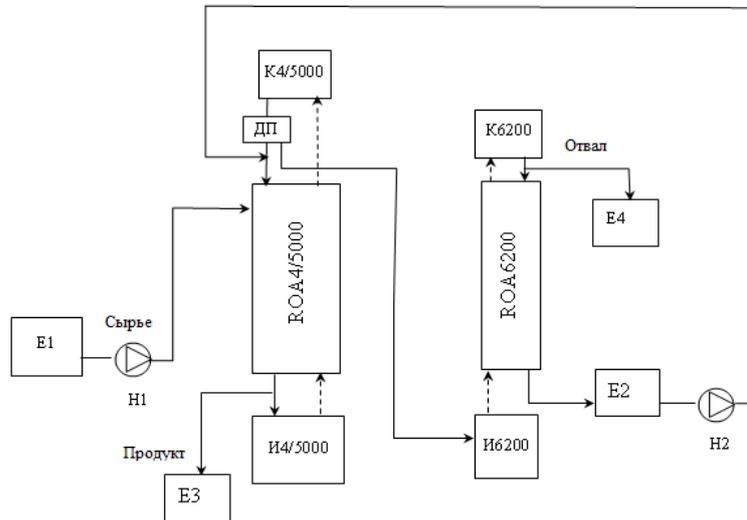


Рис. 13. Принципиальная схема установки получения тяжелой воды из 42% сырья:

ROA4/5000 – колонна с регулярной насадкой; ROA6200 – колонна с нерегулярной насадкой; E1–E4 – емкости; И4/5000, И6200 – испарители; К4/5000, К6200 – конденсаторы; ДП – делитель потока; N1, N2 – насосы

Второе предложение заключается в создании на ее базе установки переработки некондиционной тяжелой воды с концентрацией дейтерия порядка 42 ат.%, расчетная производительность которой составляет 2,62 т/год кондиционной тяжелой воды с концентрацией дейтерия 99,8 ат.%. (рис. 13).

Глава 4. Иммобилизация низкоактивных тритийсодержащих водных отходов в минеральных матрицах. В главе представлены результаты поиска способа надежной иммобилизации низкоактивных тритийсодержащих водных ЖРО для последующего захоронения. Вследствие нахождения трития в виде воды необходимо использовать методы, проходящие при невысокой (комнатной) температуре. В настоящей работе рассматривается два варианта таких методов – цементирование и включение тритийсодержащей воды в матрицы низкотемпературной фосфатной керамики.

Вследствие того, что стандартные методики определения надежности иммобилизации отвержденных ЖРО основаны на определении скорости выщелачивания из них «классических» радионуклидов, в настоящей работе были разработаны собственные методики применительно к определению выделения тритийсодержащей воды из минеральных матриц. Первая методика основана на определении скорости выделения трития при контакте с жидкой водой, в соответствии с которой исследуемый образец помещали в сосуд, содержащий известное количество дистиллированной воды, после чего сосуд закупоривали для предотвращения испарения воды и выдерживали в течение 28 суток без перемешивания. Отбор проб для изотопного анализа проводился периодически, непосредственно перед которым жидкость в сосуде перемешивали для выравнивания концентрации трития по объему и

получения представительной пробы. Очистка пробы проводилась методом простой перегонки. Вторая методика основывалась на определении скорости выделения тритийсодержащей воды при контакте с потоком воздуха, содержащего пары воды природного изотопного состава. В качестве стандартных условий испытаний предложены следующие условия: давление 0,1 МПа, температура (40 ± 2) °С, влажность воздуха $(97 \pm 2)\%$, скорость потока воздуха $(1,0 \pm 0,05)$ м/с. В данном исследовании использовали образцы из портландцемента (ПЦ) марок М200 и М500 с водоцементным отношением В/Ц=0,4–0,7 и фосфатной керамики (ФК) с отношением массы воды к массе сухого компаунда 0,4, изготовленные на ГУП МосНПО «Радон». Для приготовления образцов использовалась вода с содержанием трития $1,4 \cdot 10^6$ Бк/кг.

При контакте с жидкой водой для образцов с В/Ц=0,7 была получена зависимость относительной удельной скорости выделения трития от времени (τ , сутки) вида $V_{уд}^* = 6,34 \cdot 10^{-4} \cdot \tau^{-0,895}$. При этом за 28 суток эксперимента перенос трития из матрицы в воду составил приблизительно 50% от исходного содержания.

При исследовании кинетики выделения трития из твердых матриц при контакте с влажным воздухом было показано, что зависимость удельной скорости, нормированной к исходной активности образца, от времени эксперимента носит нелинейный характер, причем величина $V_{уд}^*$ в ходе эксперимента снижается и через 3-4 часа достигает стационарного значения. При обработке результатов в полулогарифмических координатах было отмечено наличие двух областей со значительно различающимися значениями наблюдаемой константы скорости обмена (k_s), рассчитываемые по кинетическому уравнению первого порядка, которые можно условно назвать «высокоскоростной» и «низкоскоростной», с точкой излома, лежащей в интервале времени 1,5 – 2,5 ч после начала эксперимента. На рис. 14 представлен типичный вид зависимости, полученный для трех образцов из портландцемента с В/Ц=0,7, а в таблице 8 – типичные характеристики процесса выделения трития из матриц портландцемента при контакте с влажным воздухом.

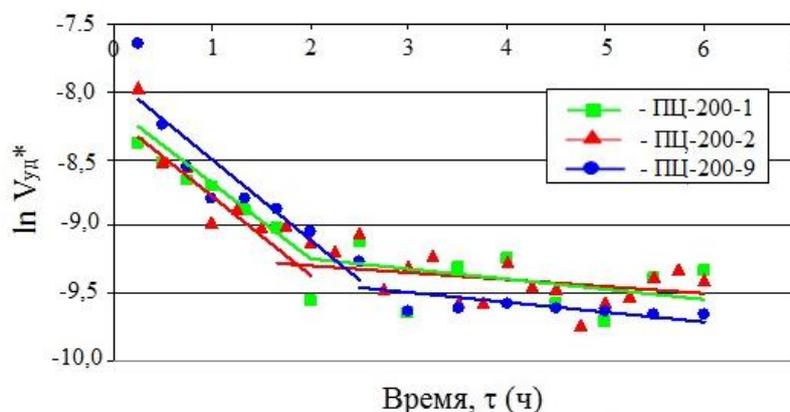


Рис. 14. Сравнение зависимости относительной удельной скорости выделения трития из образцов ПЦ-200

Таблица 8.

Влияние водоцементного отношения на кинетические характеристики процесса выделения трития из блоков ПЦ -500 при контакте с влажным воздухом

В/Ц	Состав	«Высокоскоростная» область		«Низкоскоростная» область		F, (через 6 ч)
		$\ln(V_{y0}^*) = f(\tau)$	$k_2 \cdot 10^2, \text{ч}^{-1}$	$\ln(V_{y0}^*) = f(\tau)$	$k_2 \cdot 10^2, \text{ч}^{-1}$	
0,7	ПЦ-500-8	$-1,062 \cdot \tau - 8,064$	1,60	$-0,141 \cdot \tau - 9,50$	0,49	0,048
0,5	ПЦ-500-5	$-1,151 \cdot \tau - 8,751$	0,82	$-0,091 \cdot \tau - 10,06$	0,37	0,029
0,4	ПЦ-500-3	$-1,375 \cdot \tau - 8,618$	0,73	$-0,031 \cdot \tau - 10,82$	0,21	0,023
0,6	ПЦ-500-ВМК15	$-0,446 \cdot \tau - 5,257$	0,641	$-0,065 \cdot \tau - 6,369$	0,212	0,0215
0,6	ПЦ-500-МКУ10	$-0,792 \cdot \tau - 7,385$	0,133	$-0,111 \cdot \tau - 9,015$	0,085	0,0059
0,4	ФК	$-0,810 \cdot \tau - 9,080$	0,73	$-0,099 \cdot \tau - 9,97$	0,41	0,029

Из представленных данных видно, что уменьшение водоцементного отношения для образцов из портландцемента приводит к снижению степени обмена (F). При этом следует отметить, что при введении в компаунд пуццолановых добавок, таких как микрокремнезем уплотненный (МКУ) и высокоактивный метаксаолин (ВМК), удастся повысить водоудерживающую способность матриц при повышенном В/Ц отношении. Последнее обстоятельство является крайне важным, так как позволяет существенно уменьшить образующийся объем отвержденных РАО.

Значение температурного коэффициента, рассчитанное в аррениусовских координатах по значениям наблюдаемой константы скорости для образцов из ПЦ, составило $E_{\text{акт}}^{\text{набл}} = (25 \pm 5)$ кДж/(моль·К), что свидетельствует о диффузионной природе лимитирующей стадии процесса. Это было подтверждено результатами анализа состава и структуры образцов с использованием электронной микроскопии, рентгенофазового и дифференциально-термического анализа, показавшими преобладание в образцах слабосвязанной воды.

Таким образом, можно сделать заключение о перспективности использования для отверждения тритийсодержащих водных отходов матриц фосфатной керамики и портландцемента с пуццолановыми добавками, наиболее эффективной из которых является микрокремнезем уплотненный. При этом можно рекомендовать использовать тритийсодержащие водные ЖРО для приготовления смесей для цементирования твердых РАО в стандартных контейнерах.

Глава 5. Предложения по обращению с низкоактивными тритийсодержащими водными отходами

На основании проведенных исследований разработан комплексный подход к обращению с низкоактивными тритийсодержащими водными отходами, ключевым элементом которого является Национальный оператор, под эгидой которого создаются межрегиональные центры обращения с тритийсодержащими РАО, осуществляющие их транспортировку, сбор, сортировку по уровням активности, хранение, переработку и перевод в безопасные формы для их хранения или захоронения (рис. 15).

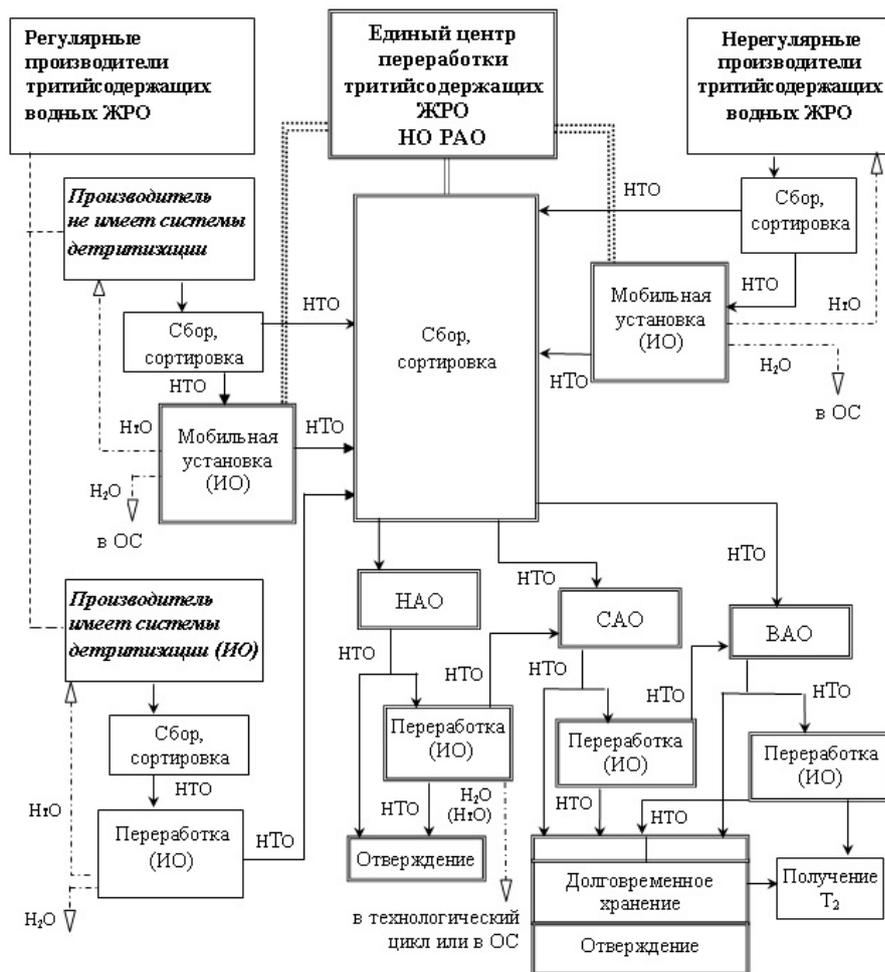


Рис. 15. Принципиальная технологическая схема обращения с низкоактивными тритийсодержащими водными отходами

Переработка включает в себя систему предварительной очистки жидких радиоактивных отходов (ЖРО) от химических примесей или растворенных веществ и установки изотопной очистки (ИО) на основе методов разделения изотопов водорода с целью доведения концентрации трития в очищенном потоке до уровня вмешательства с последующим сбросом очищенной воды в окружающую среду, или для поддержания в рециркулирующих водных потоках постоянного уровня трития, разрешенного для данного объекта. Полученный отвал может служить в качестве исходного сырья для производства тяжелой воды или направляться на долговременное хранение в виде жидкой воды в стандартных герметичных емкостях. При этом следует отметить, что вследствие небольшого удельного массового содержания трития обеспечения специальной вентиляции в емкостях не требуется.

Предприятия отрасли, на которых образуются тритийсодержащие водные отходы, в зависимости от объемов и активности могут производить их предварительную переработку «на месте» с целью минимизации перемещаемых объемов тритийсодержащих ЖРО. При этом, например, на АЭС, целесообразно использовать

метод ректификации воды под вакуумом, так как за счет наличия большого количества отработанного низкопотенциального пара возможно снижение стоимости энергозатрат на испарение в 3-4 раза. Для предприятий, где образуются небольшие объемы тритийсодержащих отходов (в том числе при нештатных ситуациях), в случае необходимости их переработки «на месте» могут использоваться передвижные установки детритизации. При этом полученные отвальные потоки с повышенным содержанием трития должны собираться и далее направляться в межрегиональные центры по обращению с тритийсодержащими ЖРО.

В качестве примера возможной организации переработки тритийсодержащей воды был проведен оценочный расчет установки детритизации легководных тритийсодержащих отходов до уровня вмешательства (7600 Бк/кг). В качестве исходных данных были приняты следующие параметры: давление вверху колонн 0,02 МПа; контактные устройства – регулярная насадка РЛВН; максимальный диаметр одной колонны – 600 мм; максимальная высота одной колонны – не более 45 м; питающий поток $F=100$ кг/ч с концентрацией трития $x_{F,T} = 3,7 \cdot 10^6$ Бк/кг и дейтерия $x_{F,D} = 0,0147$ ат.%; концентрация трития в очищенном потоке P $x_{P,T} = 7600$ Бк/кг, в побочном продукте B – $x_{B,T} = 3,7 \cdot 10^9$ Бк/кг.

Из материального баланса получено, что поток очищенной воды составит $P=99,9$ кг/ч, а тритийсодержащего концентрата $B=0,1$ кг/ч, что соответствует ≈ 800 кг/год тритийсодержащих ЖРО. В результате оптимизации параметров был предложен каскад ректификационных колонн с исчерпыванием, который включал в себя концентрирующую часть (двухступенчатый каскад с сокращением потоков) и исчерпывающую часть. Принципиальная схема установки и ее основные характеристики представлены на рис. 16 и в таблице 9.

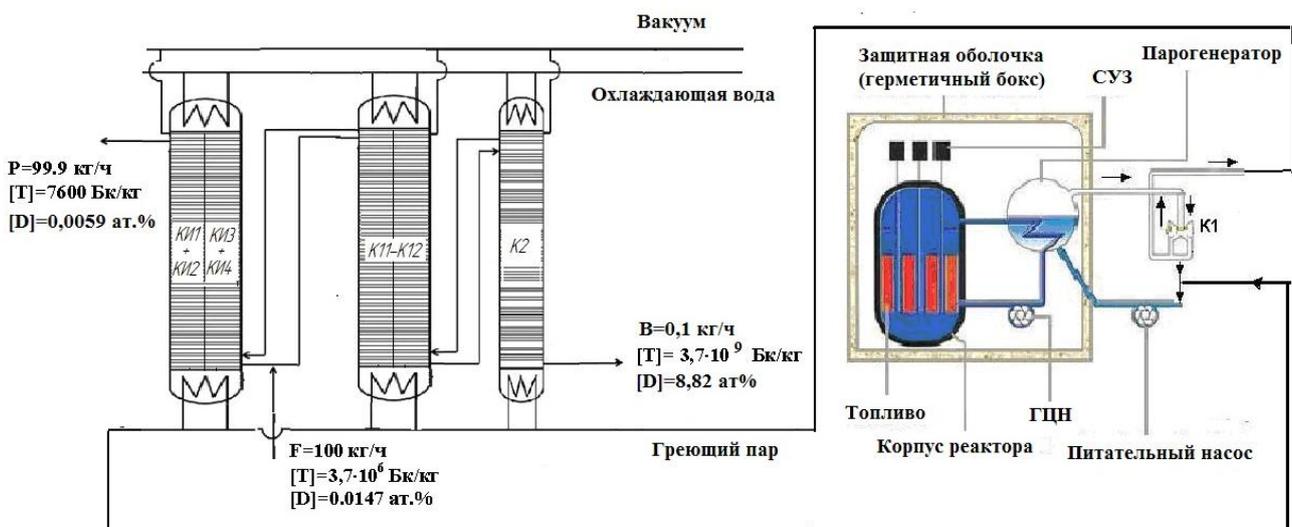


Рис. 16. Принципиальная схема установки детритизации низкоактивных тритийсодержащих водных отходов на базе АЭС

Таблица 9.

Расчетные характеристики установки детритизации

Параметр	Концентрирующая часть		Исчерпывающая часть
	1 ступень	2 ступень	
Кол-во колонн	2	1	4**
Контактное устройство	РЛВН	РЛВН	РЛВН
Поток воды, L, кг/ч	3091,2 (1545,6*)	309,1	2991 (1495,5*)
ВЭТС, см	25	25	25
Мольное отношение потоков λ	0.9999677	0.999678	1,03340
Высота разделительной части колонны, м	18,2	30,7	87 (43,5*)
Диаметр колонны, мм	598*	268	598*
Тритий			
Степень разделения колонны	10	100	486,8
концентрация вверху колонны, Бк/кг	$3,7 \cdot 10^6$	$3,7 \cdot 10^7$	7600
концентрация внизу колонны, Бк/кг	$3,7 \cdot 10^7$	$3,7 \cdot 10^9$	$3,7 \cdot 10^6$
Число теоретических ступеней разделения	73	123	348

* для одной колонны

** 2 нитки по 2 последовательно соединенные колонны

Оценка распределения дейтерия в установке, проведенная по методике, изложенной в главе 3, показала, что концентрация дейтерия в потоке В составит 8,82 ат.%, при этом практически во всей установке будет примерно такая же концентрация, а снижение содержания дейтерия до балансового значения $x_{p,D} = 0,0059$ ат.% будет происходить в колоннах КИ2 и КИ4. Оценочная стоимость изготовления установки составляет 650 млн. руб. Оценочная стоимость очищенного продукта составит 4500 руб/кг (при использовании пара стороннего производителя). Снижение затрат на энергетическую составляющую себестоимости может быть достигнуто за счет использования чиллерных установок или при использовании «мятого» пара на АЭС.

Выводы

1. Получено экспериментальное подтверждение перспективности использования методов ректификации воды под вакуумом и химического изотопного обмена между водородом и жидкой водой для осуществления детритизации легководных отходов.

2. Создано новое контактное устройство мембранного типа для осуществления изотопного обмена водорода с водой с мембраной типа Nafion и возможностью использования негидрофобных катализаторов в разделительных колоннах невертикальной конструкции, что является предпосылкой для создания мобильных установок детритизации низкоактивных тритийсодержащих водных отходов.

3. Разработана методика определения проницаемости мембран типа Nafion по воде и предложен способ повышения эффективности массообмена в контактных устройствах мембранного типа за счет увеличения проницаемости перфторированных

сульфокатионитных мембран путем их модификации ионами металлов с последующей регенерацией.

4. На основе полученной базы экспериментальных характеристик процесса изотопного обмена водорода с водой в контактных устройствах мембранного типа с гетерогенными катализаторами различного типа и мембраной МФ-4СК в колоннах вертикальной и неvertикальной конструкции в диапазоне температур $T=306-400$ К и давлений $P=0,1-0,4$ МПа разработана методика расчета массообменных характеристик процесса с учетом состояния мембраны для широкого диапазона условий.

5. Получена экспериментальная база гидродинамических и массообменных характеристик отечественных регулярных и нерегулярных насадок в процессе ректификации воды под вакуумом, с использованием которых разработаны принципиальные схемы ректификационных установок депротизации и детритизации применительно к решению задач получения тяжелой воды из некондиционного тяжеловодного сырья и извлечения трития из теплоносителя тяжеловодной реакторной установки.

6. С использованием результатов лабораторных испытаний выданы технические предложения и на их основе проведена модернизация существующего на ФГУП «ПО «Маяк» ректификационного каскада депротизации тяжеловодного теплоносителя, обеспечившая очистку отвалного продукта до сбросных норм и прекращение накопления низкоконцентрированных тяжеловодных сливов.

7. Предложена методика расчета профиля концентраций нецелевого изотопа при разделении изотопов водорода в трехкомпонентных изотопных смесях методом ректификации воды под вакуумом в колоннах депротизации и детритизации, работающих по «закрытой» схеме.

8. Разработана методика определения кинетических характеристик процесса выщелачивания трития из минеральных матриц и показана возможность повышения надежности иммобилизации тритийсодержащей воды в цементных компаундах за счет введения минеральных добавок при повышенном водоцементном отношении.

9. Разработаны технологические предложения по обращению с низкоактивными тритийсодержащими водными отходами с использованием методов ректификации воды под вакуумом и изотопного обмена водорода с водой для их переработки.

Список основных публикаций по теме диссертации

1. Розенкевич М.Б., Растунова И.Л., Иванчук О.М., Прокунин С.В. Скорость переноса воды через сульфокатионитовую мембрану МФ-4СК // Журнал физической химии. 2003. Т. 77. № 6. С. 1108-1112. (*Web of Science, Scopus*)
2. Rastunova I., Rozenkevich M. New Contact Device for Separation of Hydrogen Isotopes in the Water-Hydrogen System // Fusion Science and Technology. 2005. Vol. 48. №. 1. P. 128-131. (*Web of Science, Scopus*)
3. Овчаров А.В., Розенкевич М.Б., Растунова И.Л. Сравнительное исследование скорости

каталитического изотопного обмена паров воды с водородом в изотопных смесях протий-дейтерий и протий-тритий // Химическая технология. 2005. № 10. С. 4–7. (Перечень 2005 г.)

4. Растунова И.Л., Овчаров А.В., Чевыкалова Т.Н., Розенкевич М.Б. Новые контактные устройства для двухтемпературных установок разделения изотопов водорода в системе вода-водород // Вопросы атомной науки и техники. Серия Материаловедение и новые материалы. 2005. № 2 (65). С. 149–154. (Перечень 2005 г.)
5. Розенкевич М.Б., Растунова И.Л., Прокунин С.В. Влияние циклов «модификация-регенерация» и заряда модифицирующего иона на водопроницаемость сульфокатионной мембраны МФ-4СК // Журнал физической химии. 2006. Т. 80. № 8. С. 1499–1502. (*Web of Science, Scopus*)
6. Rozenkevich M.B., Rastunova I.L., Prokunin S.V. Separation for the light water detritiation process in the water-hydrogen system based on the membrane contact devices // Fusion Science and Technology. 2008. Vol. 54. No. 2. P. 466–469. (*Web of Science, Scopus*)
7. Растунова И.Л., Розенкевич М.Б., Третьякова С.Г., Прокунин С.В. Особенности фазового изотопного обмена воды в контактных устройствах мембранного типа // Химическая технология. 2010. Т. 11. № 9. С. 543–548. (Перечень 2010 г.)
8. Rozenkevich M.B., Rastunova I.L. The Ways to Increase Light Water Detritiation Efficiency by Chemical Isotope Exchange between Hydrogen and Water in Membrane Contact Devices // Fusion Science and Technology. 2011. Vol. 60. No. 4. P. 1407–1410. (*Web of Science, Scopus*)
9. Растунова И.Л., Защелкина Л.И. Оценка возможности использования матриц портландцемента для отверждения низкоактивных тритийсодержащих водных отходов // Огнеупоры и техническая керамика. 2013. № 1–2. С. 3–7. (Перечень 2010 г.)
10. Магомедбеков Э.П., Белкин Д.Ю., Селиваненко И.Л., Растунова И.Л. Массообменные характеристики регулярной рулонной ленточно-винтовой насадки в колоннах изотопного обмена при ректификации воды под вакуумом // Теоретические основы химической технологии. 2016. Т.50. № 4. С. 408-413. (*Web of Science, Scopus*)
11. Магомедбеков Э.П., Белкин Д.Ю., Селиваненко И.Л., Растунова И.Л. Массообменные характеристики спирально-призматической насадки в колоннах изотопного обмена при ректификации воды под вакуумом // Теоретические основы химической технологии. 2016. Т.50. № 5. С. 502–507. (*Web of Science, Scopus*)
12. Магомедбеков Э.П., Белкин Д.Ю., Растунова И.Л., Сазонов А.Б., Селиваненко И.Л., Кулов Н.Н. Математическое моделирование и оптимизация каскада депротизации тяжеловодного замедлителя // Теоретические основы химической технологии. 2017. Т. 51, № 2. С. 131–139. (*Web of Science, Scopus*)
13. Магомедбеков Э.П., Белкин Д.Ю., Растунова И.Л., Сазонов А.Б., Селиваненко И.Л., Кулов Н.Н. Ректификация воды как метод детритизации тяжеловодного замедлителя // Теоретические основы химической технологии. 2017. Т. 51, № 4. С. 376–383. (*Web of Science, Scopus*)
14. Магомедбеков Э.П., Растунова И.Л., Белкин Д.Ю., Сарычев Г.А. Методы изотопной очистки водных технологических потоков на ядерных установках // Химическая промышленность сегодня. 2018. Вып. 3. С. 22–31. (*Chemical abstracts*)
15. Магомедбеков Э.П., Растунова И.Л., Селиваненко И.Л., Сарычев Г.А. Особенности распределения тяжелых изотопов водорода и кислорода при ректификации воды // Химическая промышленность сегодня. 2018. № 4. С. 40 – 46. (*Chemical abstracts*)
16. Магомедбеков Э.П., Растунова И.Л., Селиваненко И.Л., Сарычев Г.А. Особенности

распределения тяжелых изотопов водорода при детритизации легководных отходов методом ректификации воды // Вопросы атомной науки и техники. Серия: Материаловедение и новые материалы. 2018. № 4(95). С. 62–70. (Перечень от 30.11.2018)

17. Магомедбеков Э.П., Растунова И.Л., Селиваненко И.Л., Кулов Н.Н. Распределение тяжелых изотопов водорода и кислорода при ректификации воды // Теоретические основы химической технологии. 2019. Т. 53. № 2. С. 123–130. (*Web of Science, Scopus*)
18. Rozenkevich M., Rastunova I. Isotope Separation Using PEM Electrochemical Systems. Chapter 17. // PEM Electrolysis for Hydrogen Production: Principles and Applications. London: CRC Press. 2015. 389 p. P. 361-382.
19. Розенкевич М.Б., Растунова И.Л. Контактное устройство для изотопного обмена водорода или углекислого газа с водой. Пат. 2375107 Рос. Федерация. Рег. номер заявки: № 2008117569/12; заявл. 06.05.2008; опубл. 10.12.2009, Бюл. № 3. 7 с.
20. Розенкевич М.Б., Растунова И.Л., Прокунин С.В. Способ очистки воды от трития каталитическим изотопным обменом между водой и водородом. Пат. РФ. 2380144 Рос. Федерация. № 2008117570/15; заявл. 06.05.2008; опубл. 27.01.2010, Бюл. № 3. 7 с.
21. Розенкевич М.Б., Растунова И.Л., Чеботов А.Ю. Контактное устройство для изотопного обмена газа с водой. Пат. 186241 Рос. Федерация. № 2018120374; заявл. 01.06.2018; опубл. 14.01.2019, Бюл. № 2. 7 с.
22. Овчинникова Т.М., Е Мьинт Лат, Прокунин С.В., Растунова И.Л. Выделение трития из цементных матриц при отверждении тритийсодержащих водных отходов // Перспективные материалы. 2010. № 8 (спец. выпуск). С. 320–323.
23. Растунова И.Л., Розенкевич М.Б., Третьякова С.Г. Влияние состояния мембраны на эффективность фазового изотопного обмена воды в мембранных контактных устройствах // Перспективные материалы. 2011. № 10 (спец. выпуск). С. 258–262.
24. Растунова И.Л., Розенкевич М.Б., Чеботов А.Ю. Массообменные характеристики процесса детритизации воды в разделительной установке с мембранными контактными устройствами // Перспективные материалы. 2013. № 14 (спец. выпуск). С. 352–357.
25. Магомедбеков Э.П., Растунова И.Л., Розенкевич М.Б. Современные технологии разделения изотопов водорода // Вопросы атомной науки и техники. Серия: Материаловедение и новые материалы. 2014. №. 3(78). С. 70–86.
26. Магомедбеков Э.П., Белкин Д.Ю., Растунова И.Л., Сазонов А.Б., Селиваненко И.Л. Ректификация воды как метод изотопной очистки тяжелой воды // «Взаимодействие изотопов водорода с конструкционными материалами. IHISM'16 JUNIOR»: Сборн. докл. 11 междунар. школы молодых ученых и специалистов им. А.А. Курдюмова. Саров: РФЯЦ-ВНИИЭФ. 2017. С. 258–274
27. Растунова И.Л., Розенкевич М.Б., Чеботов А.Ю., Мосеева В.С. Использование ИК-спектроскопии для определения содержания дейтерия в воде // Альманах современной метрологии. 2018. Вып. 14. С. 211–22.
28. Магомедбеков Э.П., Растунова И.Л., Белкин Д.Ю. Проблемы трития на ядерных энергетических установках // Вопросы атомной науки и техники. Серия: Техническая физика и автоматизация. 2018. Вып. 80. С. 4–35.
29. Магомедбеков Э.П., Растунова И.Л. Проблемы обращения с тритийсодержащими водными отходами // Охрана окружающей среды и обращение с радиоактивными отходами научно-промышленных центров: Труды Первой научно-практической конф. 24-26 апреля 2019 г. М.: Изд-во ООО «Все для Вас Подмосковье». 2019. С. 35–41.