

Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева

На правах рукописи

**Белкин Дмитрий Юрьевич**

**Изотопная очистка теплоносителя  
промышленного тяжеловодного  
реактора ЛФ-2**

05.17.02 – Технология редких, рассеянных и радиоактивных  
элементов

Диссертация на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Научный руководитель  
кандидат химических наук, доцент  
Магомедбеков Эльдар Парпачевич

**Москва – 2016**

## СОДЕРЖАНИЕ

	Стр.
Введение .....	4
1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.....	9
1.1. Тяжелая вода как замедлитель и теплоноситель ядерных реакторов. ....	9
1.2. Проблемы обращения с тритием. . . . .	16
1.3. Методы разделения изотопов водорода и области их применения. ....	29
1.4. Ректификация воды как метод разделения изотопов водорода . . . .	38
1.4.1. Основы теории разделения изотопов методом ректификации воды. ....	38
1.4.2. Типы контактных устройств и их характеристики в процессе ректификации воды. ....	43
1.4.3. Перспективы совершенствования технологии ректификации воды. ....	57
1.5. Математическое моделирование ректификационных процессов. . .	59
1.6. Выводы из литературного обзора. ....	63
2. МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТОВ. ....	64
2.1. Методика проведения экспериментов на лабораторных установках. ....	64
2.1.1. Методика проведения экспериментов на лабораторном стенде с колоннами диаметром до 150 мм . . . . .	64
2.1.2. Методика проведения экспериментов на лабораторном стенде с колонной диаметром 250 мм . . . . .	69
2.2. Методика проведения экспериментов на укрупненной опытной установке на ФГУП «ПО «Маяк». ....	71
2.3. Методика изотопного анализа. ....	75
2.4. Методика обработки результатов экспериментов. ....	76
3. РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ. ....	78
3.1. Исследование характеристик нерегулярных насадок . . . . .	78
3.1.1. Лабораторные исследования характеристик спирально- призматических насадок . . . . .	78

	Стр.
3.1.2. Исследование спирально-призматической насадки в составе укрупненной опытной установки. . . . .	86
3.2. Исследование характеристик регулярных насадок. . . . .	90
3.2.1. Лабораторные исследования характеристик регулярных насадок. . . . .	90
3.2.2. Исследование рулонной ленточно-винтовой насадки в составе укрупненной опытной установки. . . . .	96
3.3. Практическое применение результатов исследований. . . . .	101
4. Математическое моделирование и оптимизация каскадов ректификации воды под вакуумом для депротизации и детритизации тяжеловодного теплоносителя . . . . .	104
4.1. Описание алгоритма расчета каскада ректификации воды под вакуумом . . . . .	104
4.2. Верификация алгоритма и оптимизация каскада депротизации	110
4.3. Оптимизация каскада колонн детритизации тяжеловодного теплоносителя методом ректификации воды . . . . .	116
ВЫВОДЫ. . . . .	129
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ. . . . .	130
ПРИЛОЖЕНИЕ	

## ВВЕДЕНИЕ

В процессе работы тяжеловодного реактора на тепловых нейтронах его замедлитель (тяжелая вода, или  $D_2O$ ) загрязняется другими изотопами водорода – легким водородом (протием, H) и тритием (T). Основным источником загрязнения тритием является реакция радиационного захвата нейтрона дейтроном:  $D(n, \gamma)T$ . Кроме того, если из замедлителя не удаляется радиогенный  $^3He$  (продукт распада трития), его реакция  $^3He(n, p)T$  с нейтронами любых энергий будет воспроизводить тритий. Другие реакции, характерные для реакторов всех типов (тройное деление,  $^{14}N(n, T)^{12}C$  и др.), вносят существенно меньший вклад. Образование трития, в отличие от протия, не ухудшает ядерно-физических свойств  $D_2O$ , однако приводит к увеличению дозовой нагрузки на персонал в результате вдыхания им паров тритийсодержащей тяжелой воды. Таким образом, эксплуатация тяжеловодных реакторов требует проведения комплексной изотопной очистки, которая включает в себя депротизацию и детритизацию тяжелой воды, и может быть реализована только с использованием методов разделения изотопов водорода.

Развитие тяжеловодного направления реакторостроения в России осложняется отсутствием в стране собственного производства тяжелой воды из природного сырья, а текущие потребности в ней удовлетворяются за счет переработки некондиционного сырья с различным содержанием дейтерия. В настоящее время в России существует единственный промышленный тяжеловодный реактор ЛФ-2, расположенный на ФГУП «ПО «Маяк». До недавнего времени депротизацию тяжеловодного теплоносителя ЛФ-2 проводили в каскаде ректификационных колонн с тарельчатыми контактными устройствами в колоннах диаметром от 250 до 700 мм и высотой разделительной части более 40 м. При этом отвал с содержанием дейтерия 4 – 5 ат.% накапливался и хранился в течение многих лет. Решение задачи детритизации теплоносителя ЛФ-2 при проектировании предусмотрено не было. В последние годы проводится ужесточение требований по обращению с тритийсодержащими жидкостями, вследствие чего появляется необходимость создания системы очистки тяжеловодного теплоносителя ЛФ-2 от трития.

Опыт создания установок детритизации тяжелой воды имеется в большинстве стран, имеющих тяжеловодные реакторы промышленного, энергетического или исследовательского назначения. Однако в настоящее время

во всем мире эксплуатируются только две установки детритизации тяжеловодного замедлителя промышленного масштаба: в Канаде и Южной Корее. В обоих случаях выделение трития осуществляется в два этапа: перевод трития из формы DTO в форму DT проводят методом химического изотопного обмена водорода с водой, а на стадии концентрирования трития (вплоть до T<sub>2</sub>) используют низкотемпературную ректификацию водорода. Вследствие высоких значений коэффициента разделения метод химического изотопного обмена рассматривается в настоящее время как перспективный процесс осуществления процесса депротизации и детритизации, однако он обладает рядом недостатков, таких как необходимость использования гидрофобных катализаторов активации молекулярного водорода, электролитическое разложение воды в нижнем узле обращения потоков, а также пожаро- и взрывоопасность.

В качестве альтернативного способа решения этих задач может рассматриваться метод ректификации воды под вакуумом, который вследствие малых значений коэффициента разделения, значительных энергозатрат на испарение воды, а также низкую эффективность тарельчатых контактных устройств для переработки больших потоков и, следовательно, необходимость создания масштабных разделительных установок привели к тому, что процесс считался неперспективным. Появление в последние годы новых высокоэффективных контактных устройств регулярного типа, а также технических возможностей контроля и точной регулировки больших потоков жидкости и пара, наряду с предпосылками для реализации рекуперации тепла, открывают новые перспективы использования метода ректификации воды под вакуумом как альтернативного способа решения ряда задач разделения изотопов водорода, таких как депротизация и детритизация тяжеловодного замедлителя и теплоносителя реакторных установок, а также создание установок получения тяжелой воды из некондиционного сырья.

Таким образом, тема диссертационной работы, направленной на создание на ФГУП «ПО «Маяк» высокоэффективных систем изотопной очистки теплоносителя промышленного тяжеловодного реактора ЛФ-2 является актуальной.

**Цель работы:** разработка технологии очистки тяжеловодного теплоносителя ЛФ-2 от протия и трития методом ректификации воды под вакуумом.

### **Задачи исследования:**

1. Получение базы массообменных и гидравлических характеристик насадочных контактных устройств регулярного и нерегулярного типа в процессе ректификации воды под вакуумом.

2. Разработка математической модели расчета каскадов ректификационных установок для депротизации и детритизации тяжелой воды.

3. Проведение оптимизации действующего каскада депротизации и разработка предложений по созданию установки детритизации тяжеловодного теплоносителя реактора ЛФ-2 методом ректификации воды под вакуумом.

4. Разработка принципиальной схемы установки получения тяжелой воды с концентрацией дейтерия 99,8 ат. % из некондиционного тяжеловодного сырья.

### **Научная новизна:**

1. Впервые изучено влияние способа упаковки, режима смачивания насадки РЛВН и диаметра колонны на эффективность разделения трех изотопов водорода при ректификации воды под вакуумом.

2. Впервые получена систематизированная и полная база данных гидродинамических и массообменных характеристик насадок спирально-призматических и регулярных насадок применительно к условиям процесса вакуумной ректификации воды.

3. Впервые разработан метод математического моделирования и оптимизации параметров каскада колонн для разделения бинарных смесей изотопов водорода методом ректификации воды под вакуумом, позволяющий учесть изменение условий разделения по высоте колонны с возможностью варьирования типа контактного устройства в ходе расчета.

4. Впервые проведена расчетная оптимизация параметров каскада насадочных колонн ректификации воды под вакуумом для поддержания концентрации трития в тяжеловодном замедлителе

### **Практическая значимость:**

1. Показана возможность использования воды природного изотопного состава для отработки технологии и получения массообменных характеристик контактных устройств насадочного типа «на месте» при создании

промышленных разделительных установок разделения изотопов водорода методом ректификации воды.

2. Верификация разработанной математической модели расчета установки ректификации воды под вакуумом на примере действующего каскада депротизации тяжеловодного теплоносителя реактора ЛФ-2 показала ее адекватность в области концентрации дейтерия от 99,8 ат. % до 0,1 ат. %.
3. Показана возможность уменьшения объема каскада депротизации тяжелой воды более чем в 4 раза за счет замены колпачковых тарелок на регулярную насадку при сохранении его производительности.
4. Предложена схема модернизации действующего каскада ректификационных колонн депротизации тяжеловодного теплоносителя промышленного тяжеловодного реактора ЛФ-2, позволяющая с целью уменьшения его объема.
5. Разработана принципиальная схема и определены предварительные технологические параметры для создания установки детритизации теплоносителя промышленного тяжеловодного реактора ЛФ-2 методом ректификации воды под вакуумом.
6. Разработана принципиальная схема и определены предварительные технологические параметры для создания установки, состоящей из двух колонн, для получения кондиционной тяжелой воды с концентрацией дейтерия 99,8 ат.% из исходного сырья, содержащего 42 ат.% дейтерия.

**На защиту выносятся:**

- результаты исследования зависимости пропускной способности и гидравлического сопротивления спирально-призматической и регулярной рулонной ленточно-винтовой насадки с различными характеристиками от давления;
- результаты определения влияния способа загрузки, режима смачивания насадки и диаметра колонны на эффективность разделения изотопов при ректификации воды под вакуумом;
- метод проведения проектно-проверочных расчетов каскадов колонн для разделения изотопов путем ректификации воды под вакуумом;
- принципиальная схема ректификационного каскада детритизации теплоносителя промышленного тяжеловодного реактора ЛФ-2;

- принципиальная схема установки из двух колонн для получения кондиционной тяжелой воды с концентрацией дейтерия 99,8 ат.% из исходного сырья, содержащего 42 ат.% дейтерия.

Диссертационная работа выполнена в рамках Федеральной целевой программы «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).

# 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

## 1.1. Тяжелая вода как замедлитель и теплоноситель ядерных реакторов

Тяжелой водой называют оксид стабильного тяжелого изотопа водорода - дейтерия ( $D_2O$ ) с природным содержанием изотопов кислорода. Отличие ряда свойств тяжелой воды по сравнению с природной (см. табл. 1.1.) обуславливает ее практическое применение. Так, тяжелая вода, как и дейтерий, используется для производства дейтерийсодержащих меченых химических соединений, применяющихся в медицине, биологии, в различных отраслях химии и ядерной физики. [1 - 3]

Таблица 1.1

Некоторые физические свойства тяжелой и природной воды [2]

Свойство	$D_2O$	$H_2O$
Молекулярная масса, а.е.м.	20,02942	18,016
Плотность при 298,16 К, г/мл	1,10449	0,99707
Температура плавления при $P=0,1$ МПа, К	276,973	273,16
Нормальная температура кипения, К	374,59	373,16
Критическая температура, К	644,66	647,31
Критическое давление, МПа	21,8	22,13
Теплота испарения при 298,16 К, Дж/моль	45391±36	44007±13
Теплота плавления, кДж/моль	6,01	6,35
Коэффициент замедления нейтронов	5700	61
Удельная теплоемкость при 293 К, кДж/кг·К	4,201	4,184
Эффективное сечение захвата тепловых нейтронов, $10^{-28} \text{ м}^2$	0,0046	0,33

Тяжелая вода является одним из наилучших замедлителей нейтронов. В табл. 1.2 представлены такие характеристики наиболее используемых замедлителей как: атомная масса ядра замедлителя ( $A$ ); средняя (усредненная по углам рассеяния) логарифмическая потеря энергии нейтрона при одном столкновении с ядром замедлителя ( $\xi$ ); среднее число столкновений нейтрона, необходимое для уменьшения его энергии от 0,7–1,0 МэВ до уровня тепловой  $\sim 0,025$  МэВ ( $N$ ); сечение рассеяния быстрых нейтронов ядрами замедлителя ( $\sigma_s$ ); сечение поглощения тепловых нейтронов ядрами замедлителя ( $\sigma_a$ ); плотность замедлителя ( $\rho$ ); замедляющая способность вещества (замедлителя) ( $\xi\Sigma_s$ ), где  $\Sigma_s = \sigma_s \cdot n$  – макроскопическое сечение рассеяния нейтронов и  $n$  – число ядер замедлителя в единице объема; макроскопическое сечение поглощения тепловых нейтронов ядрами замедлителя ( $\Sigma_a = \sigma_a \cdot n$ ); коэффициент замедления нейтронов ( $K_3 = \xi\Sigma_s/\Sigma_a$ ).

Таблица 1.2

Нейтронно-физические характеристики наиболее распространенных замедлителей нейтронов [4]

Вещество	A, а.е.м	$\xi$	N	$\sigma_s \cdot 10^{24}$ , см <sup>2</sup> (барн)	$\sigma_a \cdot 10^{24}$ , см <sup>2</sup> (барн)	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	$\xi \Sigma_s$ , см <sup>-1</sup>	$\Sigma_a$ , см <sup>-1</sup>	K <sub>3</sub>
Вода (H <sub>2</sub> O)	1	1,000	19	20,25	0,332	0,997	1,3500	$1,972 \cdot 10^{-2}$	61
Тяжелая вода (D <sub>2</sub> O)	2	0,725	25	1,4	0,0005	1,104	0,1880	$3,88 \cdot 10^{-5}$	5700
Бериллий	9	0,209	87	6,1	0,0100	1,844	0,1550	$8,20 \cdot 10^{-4}$	125
Графит	12	0,158	114	5,0	0,0038	1,600	0,0611	$2,60 \cdot 10^{-4}$	205

Из представленных данных видно, что природная вода имеет наибольшую замедляющую способность ( $1,35 \text{ см}^{-1}$ ), однако вследствие высокого значения сечения поглощения тепловых нейтронов (0,332 барн) вероятность обрыва цепной реакции увеличивается, что обуславливает малую величину коэффициента замедления ( $K_3=61$ ). С другой стороны, тяжелая вода вследствие высокой замедляющей способности ( $0,188 \text{ см}^{-1}$ ) и очень низкого сечения захвата тепловых нейтронов (0,0005 барн) характеризуется самым большим коэффициентом замедления ( $K_3=5700$ ) и является наилучшим замедлителем нейтронов. Следует также отметить, что по замедляющей способности в отношении нейтронов D<sub>2</sub>O более чем в 3 раза эффективнее графита.

Таблица 1.3

Некоторые свойства теплоносителей [5]

Теплоноситель	Температура плавления, К	Температура кипения, К	Плотность, кг/м <sup>3</sup>	Теплопроводность, Вт/(м·К)	Удельная теплоемкость, кДж/(кг·К)
H <sub>2</sub> O	273	373	998 (293 К)	0,67 (353 К)	4,184 (293 К)
D <sub>2</sub> O	276,82	374,43	1106	0,67 (353 К)	4,201 (293 К)
Na	370,8	1156	930 (t <sub>пл</sub> )	76,76 (573К) 67,45 (773 К)	1,285 (573К) 1,276 (773 К)
Na-K (22–78%)	260,5	1057±2	870±5 (t <sub>пл</sub> )	23,7 (400К)	0,89±0,05 (573К) 0,905±0,001 (770 К)
Pb-Bi (56,5% Bi)	398	1943	10400 (t <sub>пл</sub> )	11,32 (673 К)	0,146 (673 К)
CO <sub>2</sub>	-	194,65	0,8 (673 К)	0,046 (673 К)	1,096 (673 К)
He	-	4,23	0,07 (673 К)	0,273 (673 К)	5,193 (273–773 К)
Li <sup>7</sup> Li+ <sup>1</sup> n	453,67	1616	531 (293 К)	262,67 (300 К)	0,7 (295 К)

Высокая теплоемкость тяжелой воды обуславливает ее применение также в качестве теплоносителя. В таблице 1.3 представлены свойства тяжелой воды в сравнении с другими теплоносителями, используемыми в ядерных реакторах [5].

Таким образом, основное потребление тяжелой воды связано с ядерной отраслью. Наибольшее распространение тяжеловодные энергетические реакторы получили в странах, где отсутствует технология обогащения урана, т.к. они позволяют использовать в качестве ядерного горючего природный уран. К таким странам относится в первую очередь Канада, а также ряд других стран, таких как Аргентина, Индия, Корея и др. Наиболее известным типом тяжеловодного реактора является CANDU (Canadian Deuterium Uranium), принципиальной особенностью которого является использование тяжелой воды и в качестве замедлителя нейтронов, и в качестве теплоносителя для охлаждения активной зоны реактора. [2, 4, 6 - 9] Кроме возможности использования в тяжеловодных реакторах необогащенного урана за счет более высокой степени использования нейтронов, эти реакторы обладают также целым рядом других преимуществ, таких как меньший расход ядерного горючего и внутренняя безопасность (для реакторов, где тяжелая вода используется в качестве теплоносителя и замедлителя, сокращается критическая масса реактора и достигается отрицательный температурный коэффициент реактивности) [3, 9].

Кроме энергетических тяжеловодных реакторов, в ряде стран мира, таких как Германия, Россия, Аргентина, Китай и др. имеются также исследовательские реакторы, использующиеся как для физических и материаловедческих исследований, так и для наработки изотопной продукции [10]. При этом для промышленного производства радиоактивных изотопов самыми эффективными высокопоточными источниками нейтронов считаются именно тяжеловодные реакторы [4].

Использование тяжеловодной ядерной энергетики диктует большой спрос на тяжелую воду. Так, для первоначальной единовременной загрузки для исследовательского реактора требуется 20–30 т тяжелой воды, а для энергетических реакторов – порядка 400–500 кг D<sub>2</sub>O на 1 МВт электрической мощности. Кроме этого при эксплуатации таких реакторов происходят потери тяжелой воды на уровне 1-2 % в год от первоначальной загрузки, в связи с чем требуется ежегодная подпитка на уровне нескольких тонн [3, 11, 12].

Территориальное распределение мощностей по производству тяжелой воды обусловлено использованием ядерных тяжеловодных реакторов. В таблице 1.4 представлены опубликованные данные по производственным мощностям установок для получения тяжелой воды в разных странах по состоянию на конец XX века [3, 11 - 13].

Таблица 1.4

Мощности по производству тяжелой воды, т/год [цит. по 11, 12]

Страна-производитель	Действующие	Проектируемые	Остановленные
Аргентина	250	-	-
Индия	588	-	-
Иран	16	400	-
Канада	463	800	800
Китай	50	нет данных	-
Россия	10*	-	-
Румыния	180	-	-
США	-	-	400

\* За счет переработки некондиционной тяжелой воды

Как видно из данных таблицы, основное производство  $D_2O$  сосредоточено в тех странах, где развита тяжеловодная энергетика. При этом основным мировым производителем тяжелой воды до конца XX века была Канада, а в европейской части – Румыния. В Советском Союзе максимальное производство тяжелой воды различными методами не превышало 50 т/год [14]. В современной России производство тяжелой воды из природного сырья отсутствует, а текущие потребности удовлетворяются за счет переработки накопленных ранее тритийсодержащих тяжеловодных отходов. Это связано отчасти с тем, что крупные заводы по производству  $D_2O$  располагались в союзных республиках – в Узбекистане и Украине – и после распада Советского Союза были закрыты. [11, 12, 15] Этим обусловлено то, что России, как и раньше в СССР, развитие ядерной энергетики происходит преимущественно по легководному направлению, тяжеловодные реакторы по-прежнему применяются только для специальных целей [3, 13]. Так, например, программа по созданию первого российского энергетического тяжеловодного реактора ВВР-640 в Приморье так и не была реализована, в первую очередь из-за отсутствия в стране необходимого количества (~ 600 т) тяжелой воды [3]. В настоящее время в России основные потребности в

тяжелой воде обусловлены работой единственного промышленного тяжеловодного реактора ЛФ-2 на ФГУП «ПО «Маяк» [16 - 18] и работами по вводу в эксплуатацию высокопоточного исследовательского реактора ПИК Петербургского института ядерной физики (ПИЯФ) НИЦ «Курчатовский институт» с легководным замедлителем и тяжеловодным отражателем [19, 20].

Использование тяжелой воды в ядерной отрасли накладывает достаточно жесткие требования к изотопному и химическому составу. В табл. 1.5 представлены характеристики тяжелой воды, производимой в СССР, в сравнении с типичными показателями качества воды, получаемой в мире из природного сырья, на примере продукции фирмы ENSI в Аргентине. Также в таблице приводятся сведения о качестве производимой в России тяжелой воды путем переработки тяжеловодных отходов на установке ЭВИО в ПИЯФ (г. Гатчина) [15, 21 - 23].

Таблица 1.5

Показатели качества тяжелой воды [15]

Параметр	Производитель					
	СССР			фирма ENSI (Аргентина)	Россия	
	Марка А	Марка Б	Марка В		D <sub>2</sub> O реакторного класса	D <sub>2</sub> O для научных исследований
Содержание дейтерия, ат. %	≥ 99,90	≥99,80	≥99,75	≥99,80	≥99,80	99,80-99,995
Содержание трития, мКи/кг	≤0,002	≤10	≤10	≤0,002	10 <sup>2</sup> – 10 <sup>4</sup>	≤0,002
Электропроводность, мкСм/см	≤10	≤10	≤10	≤2	≤ 500	≤500
Окисляемость по KMnO <sub>4</sub> , мг/кг	≤10	≤10	≤10	≤10	≤10	≤10
Содержание хлорид-иона, мг/кг	-	-	-	≤ 0,05	≤0,1	-

Требования к химической чистоте тяжелой воды для реакторного использования обусловлены в первую очередь необходимостью обеспечения коррозионной стойкости конструкционных материалов тяжеловодного контура. По литературным данным, присутствие органических примесей в тяжелой воде, а также примеси CO<sub>2</sub> может приводить к образованию органических кислот в замедлителе, что сопровождается усилением радиолиза воды, изотопным разбавлением и увеличением скорости коррозии конструкционных материалов [24]. Обычно в условиях эксплуатации

тяжеловодных реакторных установок химическая чистота замедлителя и теплоносителя обеспечивается методом дистилляции (для удаления продуктов коррозии и нелетучих примесей) и ионного обмена [6, 18, 24, 25].

Требования к концентрации тяжелой воды как замедлителя нейтронов напрямую связаны с ее ядерно-физическими свойствами. Так, снижение концентрации дейтерия в тяжеловодном замедлителе приводит к снижению плотности потока тепловых нейтронов и запаса реактивности [20, 24, 26]. Реактивность является одной из важнейших характеристик работы реактора. Она связана с эффективным коэффициентом размножения  $\rho = (K_{эф} - 1) / K_{эф}$  и характеризует степень отклонения ядерного реактора от критического состояния. При  $\rho = 0$  мощность реактора остается постоянной, при  $\rho > 0$  мощность возрастает, а при  $\rho < 0$  – убывает.

В работе [26] представлена зависимость реактивности от концентрации дейтерия в тяжеловодном замедлителе (рис. 1.1).

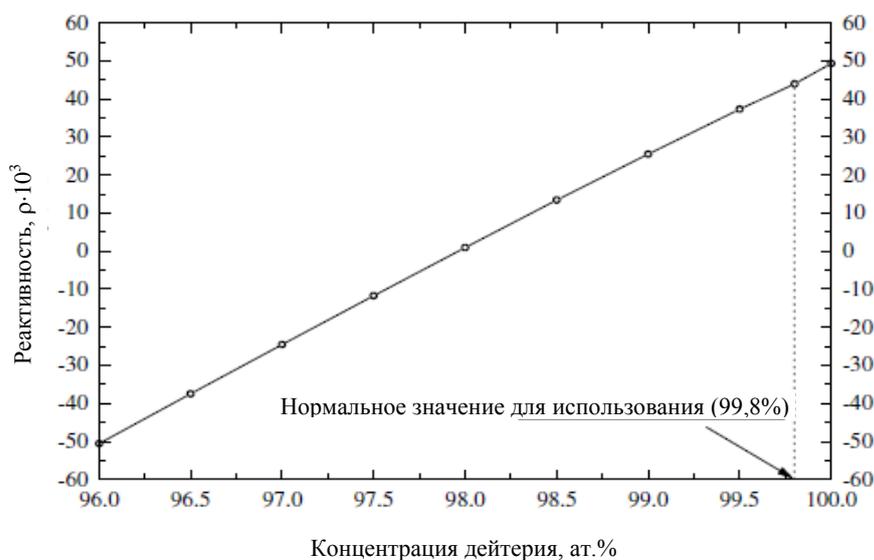


Рис.1.1. Зависимость реактивности тяжеловодного реактора от концентрации дейтерия в замедлителе [26]

Рисунок показывает, что при концентрации дейтерия меньше 98,0% реактор переходит в подкритическое состояние, сопровождающееся потерей мощности. Кроме этого, для обеспечения работы реактора в установленном диапазоне мощности концентрация дейтерия должна быть не менее 99%, а нормальное рабочее значение изотопной чистоты замедлителя составляет 99,8 ат.% [26].

Изотопное разбавление протием тяжеловодного замедлителя и теплоносителя происходит за счет ядерных реакций, а также ряда технологических операций, например, при вводе реагентов для поддержания водно-химического режима, химической очистке, контакте с атмосферой и т.п. [2, 20, 24, 25]

Скорость изотопного разбавления во многом зависит от типа реактора и условий его эксплуатации. Так, в работе [24] при анализе пуска реактора КС-150 (Чехия) с тяжеловодным замедлителем и газовым теплоносителем ( $\text{CO}_2$ ) отмечалось наличие существенного количества органических продуктов за счет радиационно-химического восстановления углекислого газа и радиационно-термического крекинга масла, попадающего в теплоноситель из турбокомпрессоров газового контура, а также влаги в подпиточном  $\text{CO}_2$ . Отмечено, что за счет указанных причин в замедлитель поступало в месяц до 30 кг легкой воды, что соответствовало снижению концентрации дейтерия примерно на 0,03 ат.% в месяц [24]. В работе [25], посвященной анализу работы экспериментального тяжеловодного критического стенда «МАКЕТ», показано, что при проведении пяти экспериментов в неделю снижение концентрации тяжелой воды по  $\text{D}_2\text{O}$  составляло около 0,02% в неделю. С другой стороны, в работе [20] отмечается, что конструктивные особенности реактора ПИК, технологические меры, направленные на предотвращение разбавления тяжелой воды, и тщательное соблюдение персоналом инструкций по работе с тяжелой водой позволили практически полностью исключить снижение концентрации дейтерия в тяжелой воде, которое за 20 лет работы составило всего 0,03 ат.%.

Кроме этого, значительные потери тяжелой воды при эксплуатации тяжеловодных реакторов происходят за счет протечек воды и пара из аппаратов, насосов, уплотнений, труб, стенок реактора. В результате потери тяжёлой воды из контуров водного охлаждения реакторов CANDU достигают 3 % от общего количества в год, протечки замедлителя оцениваются на уровне 0,1 % [27]. По данным корейских авторов [28], для реактора CANDU-6 (Wolsong Unit-1) скорость потерь тяжелой воды из контура замедлителя составляет  $5,56 \cdot 10^{-5}$  кг  $\text{D}_2\text{O}/\text{с}$ , а из контура теплоносителя -  $1,76 \cdot 10^{-4}$  кг  $\text{D}_2\text{O}/\text{с}$ , что соответствует примерно 1,7 и 5,2 т/год

соответственно. Очевидно, что такие потери должны быть компенсированы за счет добавления кондиционной тяжелой воды, что обуславливает необходимость промышленных мощностей по производству  $D_2O$  из природного сырья.

Второй проблемой при эксплуатации тяжеловодных реакторов является образование при захвате дейтерием нейтрона радиоактивного изотопа водорода - трития [2, 6, 27]. Загрязнение тритием тяжелой воды обуславливает увеличение дозовой нагрузки на персонал и создает предпосылки для поступления радионуклида в окружающую среду. Более подробно тритиевая проблема при эксплуатации тяжеловодных реакторов будет рассмотрена в следующем разделе.

Таким образом, эксплуатация тяжеловодных реакторов требует проведения комплексной изотопной очистки, включающей в себя и депротизацию и детритизацию тяжелой воды.

## 1.2. Проблемы обращения с тритием

Тритий ( $^3H$ , T) – радиоактивный изотоп водорода с периодом полураспада  $\tau_{1/2} = 12,35$  года и удельной активностью 356,3 ТБк/г – распадается, испуская мягкие  $\beta$ -частицы ( $E_{\text{макс}} = 18,6$  кэВ;  $E_{\text{сред}} = 5,71$  кэВ) с коротким пробегом в несколько сантиметров в воздухе, 0,9 микрометров (мкм) в воде и около 0,6 мкм в тканях. [2, 27, 29] Это означает, что тритий не представляет опасности, когда находится во внешней среде, однако при вдыхании, пероральном поступлении с пищей и водой, либо при проникновении через кожу он представляет опасность за счет внутреннего воздействия излучения. Скорость подкожного проникновения тритийсодержащей воды составляет  $(1 \pm 0,3) \cdot 10^4$  Бк/( $см^2 \cdot \text{мин}$ ), что значительно выше скорости поглощения газообразного трития, равной  $2,7 \pm 0,6$  Бк/( $см^2 \cdot \text{мин}$ ) [30]. Наибольшую опасность представляет тритий, находящийся в виде воды, так как он при попадании в организм способен обмениваться с водородом воды и других соединений, входящих в состав организма. Вследствие этого он может быть усвоен молекулами ДНК, и за счет испускаемого бета-излучения повредить генетический аппарат клеток, а также спровоцировать онкологические заболевания [2, 27, 31, 32]. Тритий в виде воды поглощается животными и растениями, участвуя в прохождении биохимических процессов в организме. Проблемам воздействия трития на

объекты живой природы в настоящее время уделяется большое внимание в мире. [27, 33 - 39]. Вследствие генетической значимости трития проводится мониторинг его содержания в водных ресурсах, атмосфере и биологических объектах, находящихся на территориях стран, эксплуатирующих ядерные установки [27, 40 - 44]. Проблемам трития посвящено большое количество конференций и симпозиумов, проходящих в мире и вызывающих большой интерес у специалистов [45, 46].

Тритий образуется в природе за счет ядерных реакций, проходящих в верхних слоях атмосферы при взаимодействии космического излучения с молекулами азота и кислорода воздуха в количестве  $\sim 7,4 \cdot 10^4$  ТБк в год [27]. Образующиеся атомы трития за счет реакция радиационного окисления и изотопного обмена образуют молекулы НТ, НТО и в виде осадков попадают на поверхность земли, распределяясь между гидро-, страто- и литосферами [47]. С учетом распада, равновесное содержание трития составляет порядка 30 МКи\* ( $\sim 1,2 \cdot 10^6$  ТБк), что с учетом удельной активности трития  $0,97 \cdot 10^4$  Ки/г соответствует общему его содержанию 3 – 3,5 кг [2, 27, 47]. За счет испытаний ядерного оружия в 1954 – 1962 гг. поступление трития в окружающую среду существенно возросло и к началу 1970 г. достигло уровня порядка  $10^{20}$  Бк. К 2007 г. это количество сократилось примерно в 16 раз за счет естественного распада трития. [2, 27, 44, 47].

В настоящее время основными источниками поступления техногенного трития в окружающую среду являются ядерные реакторы и заводы по переработке облученного ядерного топлива. Количество и допустимые концентрации трития на предприятиях ядерной индустрии зависят от типа ядерных установок и нормативных требований стран, в которых они расположены. На рис. 1.2 представлены значения уровней концентраций трития на различных объектах ядерной индустрии и в окружающей среде по данным Департамента энергетики США (U.S. Department of Energy) на 2008 г. [48] Из рисунка видно, что концентрации трития в тяжеловодных реакторах на несколько порядков выше, чем в легководных. При этом следует отметить, что для американских тяжеловодных установок характерный уровень трития в десятки раз ниже, чем для канадских.

---

\* Здесь и далее для сохранения авторской редакции в цитируемых данных содержание трития будет приводиться с использованием единицы измерения активности системы СИ (беккерель, Бк), так и с использованием внесистемной единицы измерения (кюри, Ки). 1 Ки =  $3,7 \cdot 10^{10}$  Бк.

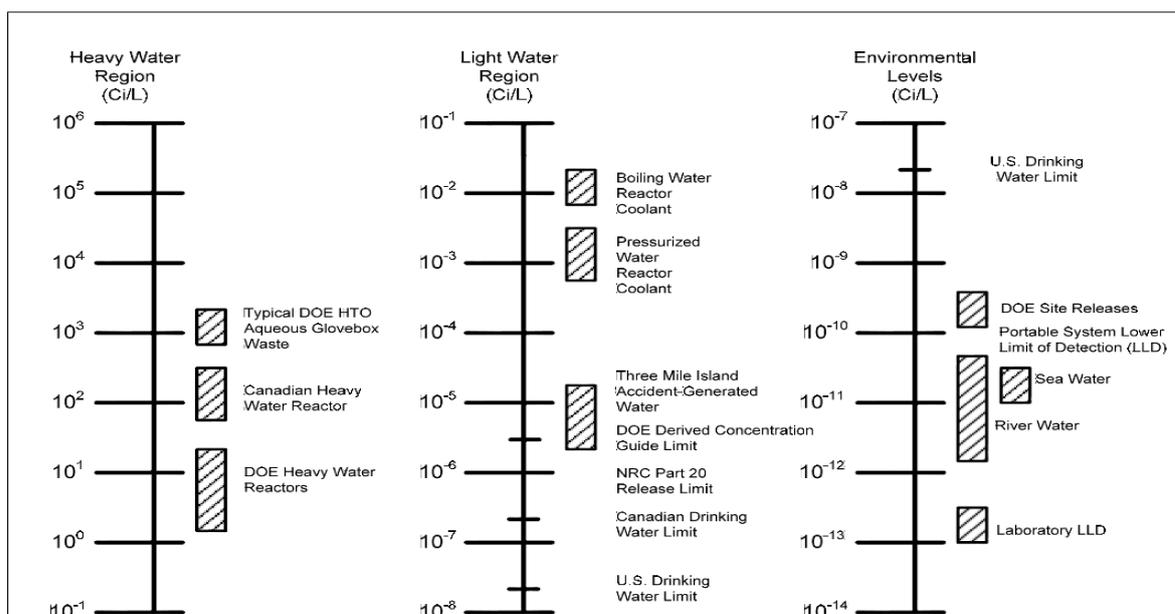


Рис. 1.2. Сравнение уровней концентрации трития в воде на объектах ядерной индустрии и окружающей среде [48]

Для предприятий ядерной отрасли крайне важным является вопрос о дозовой нагрузке на персонал. Например, в США, Канаде, странах Европейского союза нормы содержания трития в воздухе рабочих помещений ядерных объектов (DAC - Derived Air Concentration), соответствуют дозе облучения в 0,05 Зв в течение 2000 часов работы в помещении. При этом для трития в форме водорода уровень DAC соответствует 9 ГБк/м<sup>3</sup>, а в форме воды – 0,7 МБк/м<sup>3</sup> [48].

По действующим в России Нормам радиационной безопасности установлены пороговые значения для трития, поступающего в организм персонала через органы дыхания (таблица 1.6) [49].

Таблица 1.6  
Значения дозовых коэффициентов, предела годового поступления с воздухом и допустимой среднегодовой объемной активности в воздухе трития для персонала [49]

Тип соединения при ингаляции	Дозовый коэффициент $\epsilon_{\text{перс}}^{\text{возд}}$ , Зв/Бк	Предел годового поступления ППП <sub>перс</sub> , Бк в год	Допустимая среднегодовая объемная активность ДОА <sub>перс</sub> , Бк/м <sup>3</sup>
Г1 - пары тритированной воды	$1,8 \cdot 10^{-11}$	$1,1 \cdot 10^9$	$4,4 \cdot 10^5$
Г2 - газообразный тритий	$1,8 \cdot 10^{-15}$	$1,1 \cdot 10^{13}$	$4,4 \cdot 10^9$
Г3 – тритированный металл	$1,8 \cdot 10^{-13}$	$1,1 \cdot 10^{11}$	$4,4 \cdot 10^7$

Для сбросных тритийсодержащих вод установленный в России уровень вмешательства составляет 7600 Бк/л [49]. Следует отметить, что уровень вмешательства различается в странах мира. Так, в Канаде нормативные показатели близки к российским – концентрация трития в виде воды в жидких промышленных отходах не должна превышать 7000 Бк/л; однако в США, согласно рекомендациям Американского агентства по охране окружающей среды (EPA US), установленный предел на порядок ниже – 740 Бк/л, а нормы Евросоюза предусматривают еще более жесткие требования – не более 100 Бк/л [27]. При этом для строящегося во Франции Международного экспериментального термоядерного реактора ITER установленные нормы по тритию для сбросных вод составляют 7400 Бк/л [50].

Таким образом, из вышеизложенного видно, что наиболее жесткие требования к уровню содержания трития предъявляются именно к тритийсодержащей воде (НТО или DTO) как в жидком состоянии, так и в виде пара. При этом следует отметить, что уровень требований к радиационной безопасности обслуживающего персонала и к сбросам в окружающую среду постоянно повышается и требует совершенствования методов обращения с тритием.

Количество выбросов трития зависит от типа реактора, его параметров, мощности и т.п.. В табл. 1.7. представлены значения суммарных газовых и жидких сбросов трития в виде НТО (по данным United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation (UNSCEAR)) для различных типов АЭС [27].

Из таблицы видно, что наибольшее выделение трития происходит на тяжеловодных реакторных установках. Следует отметить, что установленные нормативные пределы в Канаде на несколько порядков превышают нормы для стран Европы. При этом установленные предельные значения выбросов НТО существенно превышают приведенные в таблице 1.7. Так, например, в Германии установленный предел выбросов трития составляет 70 ТБк/год на каждый ядерный объект, а для реактора Брюс в Канаде - 826000 ТБк/год [27]. Таким образом, установленные предельные значения фактически не ограничивают количество трития, сбрасываемого в окружающую среду при нормальной работе реакторов, т.к. в десятки, а в Канаде и в тысячи раз превышают реальные выбросы.

Таблица 1.7

Газообразные и жидкие выбросы и сбросы трития в виде НТО для различных типов реакторов [27].

Тип реактора	Выбросы в 1985 г. (данные UNSCEAR за 1993 г.) ТБк/год	Тип реактора	Выбросы в 1997 г. (данные UNSCEAR за 2000 г.) ТБк/год
Реактор на тяжёлой воде (HWR) (АЭС Брюс, блоки 1 – 4, Канада)	600	Реактор на тяжёлой воде (HWR) (АЭС Брюс, блоки 1 – 4, Канада)	600
Реактор с водой под давлением (PWR) (АЭС Дьябло-Каньон, США)	17	Реактор с водой под давлением (PWR) (АЭС Дьябло-Каньон, блоки 1 и 2, США)	55
Усовершенствованный реактор с газовым охлаждением (AGR) (АЭС Хинкли-Поинт, очередь В, Великобритания)	12	Усовершенствованный реактор с газовым охлаждением (AGR) (АЭС Хинкли-Поинт, очередь В, Великобритания)	18,7
Реактор с кипящей водой (BWR) (АЭС Вюргассен, Германия)	2	Реактор с кипящей водой (BWR) (АЭС Филиппсбург, Германия)	1,6

Основным источником образования трития в тяжеловодных замедлителе и теплоносителе является реакция радиационного захвата нейтрона дейтроном:  $D(n, \gamma)T$ . Кроме того, если из замедлителя не удаляется радиогенный  ${}^3\text{He}$ , который в свою очередь является продуктом распада трития, то его реакция  ${}^3\text{He}(n, p)T$  с нейтронами любых энергий будет воспроизводить тритий. Другие реакции, характерные для реакторов всех типов (тройное деление,  ${}^{14}\text{N}(n, t){}^{12}\text{C}$  и др.), вносят существенно меньший вклад. [1, 2, 47].

За счет постоянного облучения нейтронами в замедлителе и теплоносителе тяжеловодных реакторов происходит увеличения содержания трития в течение работы реактора до достижения равновесных значений. До внедрения систем детритизации сдерживание роста концентрации трития в тяжеловодных реакторах происходило двумя путями – за счет естественного распада трития и компенсации потерь теплоносителя и замедлителя тяжелой водой, полученной из природного сырья и практически не содержащей трития. Это приводило к увеличению выбросов трития. В качестве примера

на рис. 1.3 представлена динамика роста тритиевых выбросов для реакторов CANDU-6 в течение первых 12 лет эксплуатации [27].

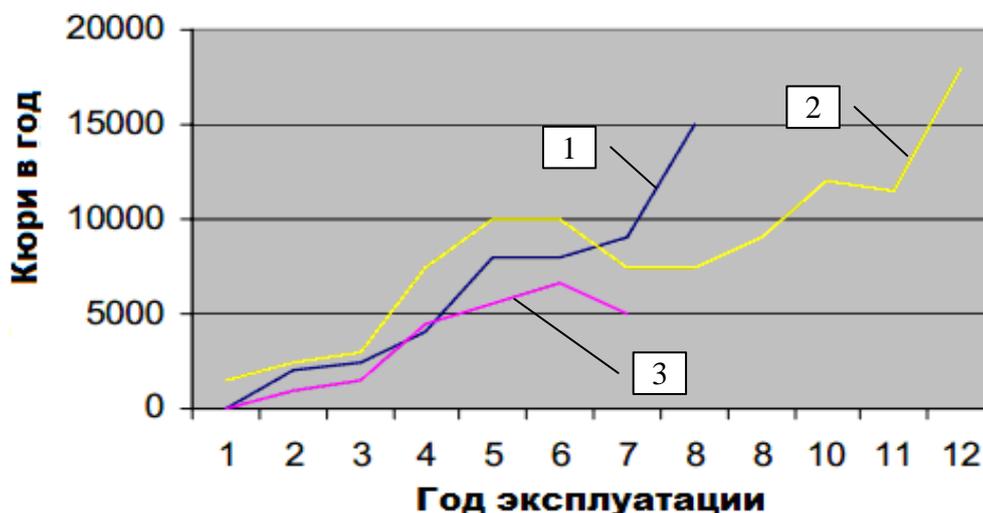


Рис. 1.3. Темпы роста выбросов трития для реакторов CANDU-6 [27]:  
1 – Pt Lepreau; 2 - Wolsong-1; 3 - Gentilly-2

За счет большого количества тяжелой воды в реакторе CANDU и выведения трития только за счет его распада и компенсации потерь, время накопления трития до равновесного значения в теплоносителе по расчетам составляло около 30 лет [27]. В ряде работ приводятся расчетные значения равновесного содержания трития в замедлителе и теплоносителе тяжеловодных реакторов без систем детритизации. Так, в работе [51] при начальной скорости роста содержания трития в замедлителе CANDU на уровне 4 – 5 Ки/кг в год его стационарная концентрация оценивается на уровне 95 Ки/кг. В работе [52] также для реактора CANDU приводятся значения стационарных концентраций трития в замедлителе 3100 ГБк/кг и теплоносителе 75 ГБк/кг, что соответствует 84 и 2 Ки/кг соответственно. Румынские специалисты также отмечали, что за 10 лет эксплуатации реактора типа CANDU-6 концентрация трития достигла 36 Ки/кг, а при средней скорости накопления  $\sim 3,7$  Ки/кг в год к 15 годам эксплуатации она возрастет до 54 Ки/кг [53]. По данным корейских специалистов, за 20 лет эксплуатации реактора CANDU-6 (Wolsong Unit-1) уровень трития в замедлителе достиг 2,22 ТБк/кг (60 Ки/кг), что согласуется с приведенными выше данными [28, 54]. Рост концентрации трития при работе тяжеловодных реакторов других типов отмечался также в работах [18, 20]

При работе реактора образующийся тритий попадает в атмосферу в основном в виде тритийсодержащего водяного пара через дымовые трубы и систему вытяжки. Однако большинство выбросов обусловлено наличием утечки паров тритийсодержащей воды из аппаратов, насосов, уплотнений, труб, стенок реактора и т. д. [27, 48] Как отмечалось выше, в результате протечек потери тяжёлой воды из контуров водного охлаждения реакторов CANDU достигают 3 % от общего количества в год, протечки замедлителя оцениваются на уровне 0,1 %. Однако, основное количество выбросов трития (~ 2/3) происходит за счет замедлителя, что обусловлено значительно более высокой концентрацией трития в нем (~ в 20 – 30 раз) по сравнению с теплоносителем. [27]

Для улавливания трития из газовых потоков и воздуха используются различные физические и физико-химические методы, в зависимости от того, в какой химической форме он находится. Для улавливания трития в виде молекулярного водорода из небольших газовых потоков используются в основном сорбционные методы с использованием геттеров, а также мембранные с использованием мембран на основе палладия или его сплавов [56 - 60]. В ряде случаев для улавливания тритийсодержащего водорода предлагается его каталитическое окисление с последующей очисткой газа от паров тритийсодержащей воды [61 - 67]. Очистка воздуха от паров тритийсодержащей воды проводится либо путем сорбции их на цеолитах [61, 68 - 71], либо в отмывочных колоннах методом фазового изотопного обмена воды [61, 72 - 75].

Для предотвращения роста концентрации трития на тяжеловодных реакторах созданы установки детритизации. Такие установки работают, например, в Канаде, Корее, Румынии и т.д. [6, 27, 28, 40, 53, 54, 76]. Что касается России, то здесь использование системы детритизации запроектировано только для исследовательского реактора ПИК [20, 23, 77]. При этом автору исследования не известно о реализации установок детритизации на российских энергетических и промышленных реакторах различного типа.

Изотопная очистка тяжелой воды может производиться как «на месте», так и на отдельных предприятиях. Это реализовано, например, в Канаде, где перерабатывающие установки, расположенные в Дарлингтоне и Чок-Ривере, обслуживают все тяжеловодные АЭС страны. При этом возникает проблема

транспортировки больших количеств радиоактивной тяжелой воды на значительные расстояния [27]. Следует отметить, что источниками тритийсодержащих отходов являются также бассейны выдержки на АЭС и установки детритизации [27, 42, 78, 79]. При этом тритиевые выбросы установок снижения концентрации трития достаточно высоки, и, например, для установки детритизации в Дарлингтоне в 2005 году они составили 790 ТБк [27]. Таким образом, работа установок очистки от трития практически не приводит к сокращению загрязнения окружающей среды, а их основным назначением является поддержание некоторого установленного уровня концентрации трития в тяжеловодных реакторах, который обеспечивает их непрерывную работу при обеспечении объема его выбросов в регламентированных пределах. Так, например, для реакторов типа CANDU допустимым считается поддержание уровня концентрации трития в замедлителе на уровне 10 Ки/кг, а в теплоносителе - 2-3 Ки/кг [51 - 54]. Одновременно с этим для некоторых тяжеловодных реакторов планируется довести очистку замедлителя до уровня 3-5 Ки/кг трития [28, 51, 79].

Таким образом, поскольку предприятия по снижению содержания трития сами являются источником поступления радионуклида в окружающую среду, то, например, в Канаде рассматривается концепция снижения выбросов трития путем длительного хранения тритийсодержащей воды, поступающей из контуров замедлителя и теплоносителя, в баках-отстойниках [27].

В США и Канаде, в рамках существующих концепций обращения с тритием, переработка тритийсодержащих отходов считается целесообразной в том случае, если она может служить экономически оправданным способом получения «продуктового» трития (в виде  $T_2$ ) с концентрацией не ниже 90%. В остальных случаях рекомендуется его долговременное хранение, причем наиболее предпочтительным считается его хранение в виде тритида металла, а наименее предпочтительным – в виде воды, причем желательно также в виде твердых отходов [48]. Аналогичный подход предлагается применять и для обращения с тритийсодержащими отходами в ITER [50]. Хранение тритийсодержащего водорода в баллонах под давлением ограничивается протеканием реакции радиоактивного распада трития с образованием  $^3\text{He}$ . За счет этого из двухатомной молекулы водорода ( $T_2$ , HT или DT) образуются

две одноатомные молекулы гелия, что в замкнутом объеме приводит к увеличению давления в пределе – до 2 раз (см. рис. 1.4).

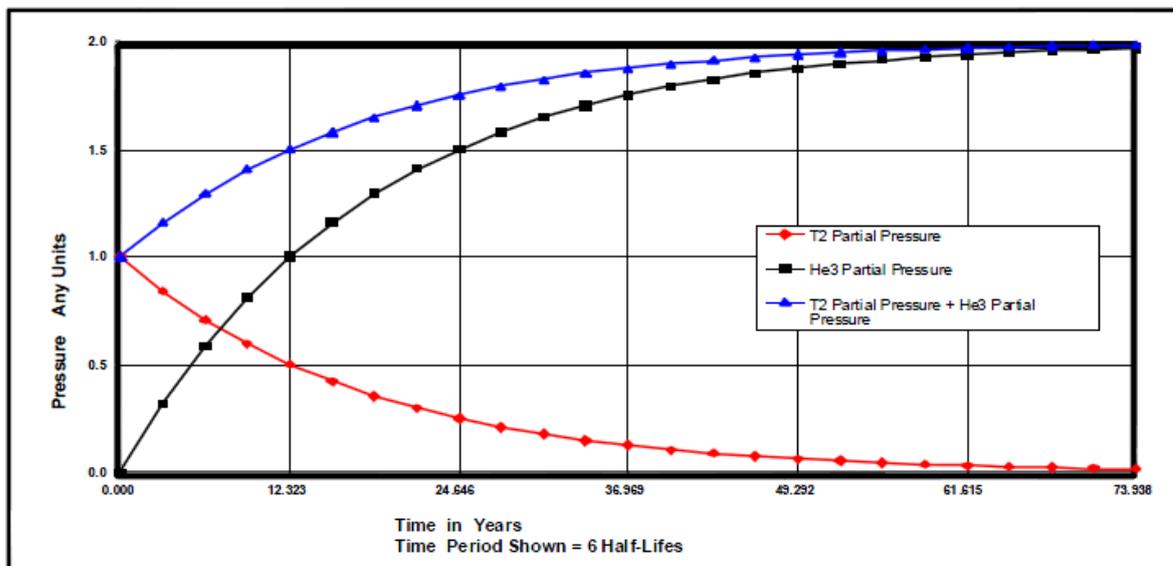


Рис. 1.4. Изменение давления в сосуде с тритием (цит. по 48])

При хранении тритированной воды в жидком состоянии происходит реакция автордиолиза воды, приводящая к образованию газообразных  $^3\text{He}$ , кислорода и водорода, в результате чего в закрытой емкости хранения тритийсодержащей воды происходит увеличение давления. [2, 29, 80] При этом следует отметить, что, поскольку 1 г (0,05 моль) НТО соответствует активности трития 1500 Ки, то даже при высоких концентрациях радионуклида большого роста давления в емкости хранения наблюдаться не будет.

Для хранения газообразного тритийсодержащего водорода в связанном состоянии предлагаются гидридообразующие металлы с высокой емкостью по водороду, такие как уран, палладий, цирконий и титан, а также интерметаллические соединения типа  $\text{LaNi}_5$  [47, 81 - 94]. При этом следует отметить, что этот метод имеет ряд недостатков, основными из которых являются большой объем твердой фазы вследствие небольшой емкости по водороду (несколько процентов), невозможность полного извлечения (регенерации) трития, сложная конструкция контейнеров хранения и т.п.

Разработка методов отверждения тритийсодержащих водных отходов также проводится рядом ученых в различных странах. Для этого

предлагаются как адсорбционные методы, например, с использованием цеолитов [61, 68, 69, 71, 95], так и отверждение с использованием вяжущих или полимерных материалов [96–101]. Следует, однако, отметить, что перевод жидких отходов в твердые означает резкое увеличение объема РАО, а также ненадежность фиксации воды в матрицах, обусловленное фазовым равновесием с парами воды в воздухе.

Отдельного внимания заслуживает вопрос об обращении с радиоактивными, в том числе тритийсодержащими отходами. Основными принципами обращения с РАО являются: кондиционирование, т.е. перевод в химически устойчивую форму, которая сохраняет стабильность в течение времени хранения РАО (периода, необходимого для уменьшения активности до уровня естественного фона); минимизация объемов; обеспечение радиационной безопасности на всех стадиях обращения с РАО, а также максимальная простота, надежность и безопасность технологий транспортировки, хранения, переработки и захоронения [44, 102].

В различных странах системы классификации радиоактивных отходов основаны на различных принципах, учитывающих экологические аспекты, а также существование определенных типов отходов и технологий их переработки. При этом в настоящее время не существует согласованных количественных критериев (концентрации радионуклидов или уровня удельной активности), позволяющих четко разграничить эти классы отходов. Особенно это характерно для жидких радиоактивных отходов (ЖРО). Это связано с тем, что в основу системы категорирования отходов положены различные критерии, например: тип контейнера, при использовании которого мощность экспозиционной дозы при обращении с отходами не превышает установленных пределов; удельная активность (объемная или массовая); отдельная оценка вклада различных радионуклидов; концентрация продуктов деления (стронций-90 и цезий-137), которые являются основными источниками внешнего ионизирующего излучения; концентрация радионуклидов с очень большими периодами полураспада (в основном  $\alpha$ -излучатели), определяющих необходимость весьма долговременной изоляции отходов и т.п. [102, 103]

Во всем мире радиоактивные отходы подразделяют по агрегатному состоянию РАО на газообразные (ГРО), жидкие (ЖРО) и твердые (ТРО), а по

уровню активности – на высокоактивные (ВАО), среднеактивные (САО) и низкоактивные (НАО) [49, 102 – 104]. Также в ряде стран вводят класс очень низкоактивных отходов. Обычно к низкоактивным относят РАО, не требующие применения защитных и дистанционно управляемых средств обращения, к среднеактивным – требующие применения защитных и дистанционно управляемых средств обращения, и к высокоактивным – РАО, которые кроме требования использования защитных и дистанционно управляемых средств обращения, характеризуются значительным тепловыделением из-за радиационного саморазогрева [102]. Кроме этого, на уровне государственного регулирования часто применяется классификация по периоду полураспада радиоизотопов, который определяет время, необходимое для их изоляции. По этому признаку РАО делят на очень короткоживущие (часы, дни), короткоживущие (месяцы), среднеживущие (годы) и долгоживущие (столетия и выше) [102]. При этом следует отметить, что в различных странах признаки классификации могут существенно отличаться. Так, например, по стандарту МАГАТЭ радиоактивные отходы подразделяются на 6 классов: освобождаемые от контроля отходы (EW); очень короткоживущие отходы (VSLW); очень низкоактивные отходы (VLLW); низкоактивные отходы (LLW); среднеактивные отходы (ILW) и высокоактивные отходы (HLW) [103]. В этом же документе приводятся методика расчета для определения принадлежности РАО к тому или другому классу.

Как отмечалось выше, в различных странах реализуются собственные подходы к классификации РАО. Например, в США кроме традиционных высокоактивных и низкоактивных выделяют также трансурановые отходы и «хвосты» горнодобывающих предприятий, а применительно к тритию при категорировании используют в основном понятия «класс опасности» для помещений и оборудования. [48] Во Франции в связи со строительством реактора ITER увеличилось внимание к тритийсодержащим отходам. При этом в стране предложены свои принципы и методики классификации этих отходов. Так, например, уровню VLLW соответствуют тритийсодержащие отходы с удельной активностью 1000 Бк/г [105].

В соответствии с российскими нормативами, система обращения с жидкими и твердыми радиоактивными отходами включает их сбор,

сортировку, упаковку, временное хранение, кондиционирование (концентрирование, отверждение, прессование, сжигание), транспортирование, длительное хранение и (или) захоронение. При удельной активности техногенных радионуклидов в отходах менее МЗУА (для трития  $10^6$  Бк/г [49]), но больше значений, допускающих их неограниченное использование (100 Бк/г), их следует направлять на специально выделенные участки объектов размещения производственных отходов в соответствии с законодательством в сфере обращения с отходами производства и потребления. [104]

На радиационных объектах, где образуется значительное количество ЖРО (более 200 л в день), должна быть предусмотрена система спецканализации, в которую нерадиоактивные стоки не должны попадать. [104]

В России классификация по активности радионуклидов предполагает три класса – НАО, САО и ВАО. В таблице 1.8 представлены критерии категорирования жидких и твердых РАО.

Таблица 1.8

Классификация жидких и твердых радиоактивных отходов [104]

Категория отходов	Удельная активность, кБк/кг			
	Тритий	бета-излучающие радионуклиды (исключая тритий)	альфа-излучающие радионуклиды (исключая трансурановые)	Трансурановые радионуклиды
Низкоактивные	от $10^6$ до $10^7$	менее $10^3$	менее $10^2$	менее $10^1$
Среднеактивные	от $10^7$ до $10^{11}$	от $10^3$ до $10^7$	от $10^2$ до $10^6$	от $10^1$ до $10^5$
Высокоактивные	более $10^{11}$	более $10^7$	более $10^6$	более $10^5$

Из таблицы видно, что тритийсодержащие отходы вынесены в отдельную группу, причем граничные значения удельной активности для них на 3-4 порядка выше, чем для прочих бета-активных излучателей. При этом следует отметить, что, согласно Постановлению Правительства Российской Федерации от 19 октября 2012 г. № 1069 [106], вводится понятие удаляемых радиоактивных отходов. Жидкие (органические и неорганические) радиоактивные отходы, не подлежащие дальнейшему использованию, относятся к классу 5 удаляемых отходов (подлежат захоронению в пунктах глубинного захоронения), и для тритийсодержащих ЖРО устанавливается принадлежность к среднеактивным РАО при активности от  $10^4$  до  $10^8$  Бк/г

(кБк/кг) и к низкоактивным – до  $10^4$  Бк/г (кБк/кг). При этом отвержденные тритийсодержащие ЖРО относятся к твердым РАО 2 класса – высокоактивные с удельной активностью более  $10^{11}$  Бк/г (подлежат захоронению в пунктах глубинного захоронения без предварительной выдержки для снижения их тепловыделения); 3 класса – среднеактивные с удельной активностью от  $10^8$  до  $10^{11}$  Бк/г (подлежат захоронению в пунктах приповерхностного захоронения РАО, размещаемых на глубине до 100 м); 4 класса – низкоактивные с удельной активностью от  $10^7$  до  $10^8$  Бк/г и очень низкоактивные с удельной активностью до  $10^7$  Бк/г (подлежат захоронению в пунктах приповерхностного захоронения, размещаемых на одном уровне с поверхностью земли). [106]

В большинстве стран мира концепция обращения с тритийсодержащими водными отходами предполагает минимизацию объемов ЖРО с последующим переводом тритийсодержащих отходов в твердую фазу для захоронения или долговременного хранения. Так, например, в Канаде и США предпочтение отдается первому варианту [27, 48], а, например, во Франции рассматривается вариант промежуточного хранения НТО в течение 50 лет с последующим захоронением отходов [105]. В случае образования больших технологических потоков тритийсодержащей воды проводится их детритизация для возврата в технологический цикл или сброса в окружающую среду. Образующийся при этом концентрат с повышенным содержанием трития может рассматриваться как ЖРО и передаваться на хранение и захоронение в соответствии с принятой в стране концепцией [2, 27, 47]. При этом следует отметить, что применявшийся до недавнего времени способ разбавления очень низкоактивных тритийсодержащих водных отходов и потоков до сбросных норм с последующим сбросом в окружающую среду в настоящее время запрещен в большинстве стран мира, в том числе и в России [104].

Возвращаясь к проблеме трития для тяжеловодных реакторов, необходимо учитывать, что в данном случае тритийсодержащая тяжелая вода не может рассматриваться как ЖРО, поэтому необходимо проведение ее очистки от трития с последующим возвратом в контур замедлителя или теплоносителя реакторной установки. Решение задачи очистки тяжелой воды

от трития, как впрочем, и от протия, возможно только с использованием физико-химических методов разделения изотопов.

### 1.3. Методы разделения изотопов водорода и области их применения

Поскольку задача переработки тяжелой воды, являющейся замедлителем или теплоносителем в тяжеловодных реакторах, должна обеспечивать ее очистку как от протия, так и от трития, то ее решение возможно только с использованием методов разделения изотопов водорода. Решение таких задач требует организации многоступенчатых противоточных процессов. В табл. 1.9 представлены основные технологии, которые находили применение для решения различных задач разделения изотопов водорода [1, 6, 61, 62, 107].

Таблица 1.9

Используемые технологии разделения изотопов водорода [62, 107]

Метод	Рабочая температура, К	$\alpha_{HD}$	$\alpha_{HT}$	Энергозатраты, МВт·ч/кг D <sub>2</sub> O	Используется для
Электролиз воды	313-333	1,5-10	2-15	120-150	Производство D <sub>2</sub> O
Ректификация					
Ректификация H <sub>2</sub> *	23	1,47	1,90	4-5	Производство D <sub>2</sub> O Детритизация потоков
Ректификация NH <sub>3</sub>	253	1,036	-	8	Производство D <sub>2</sub> O
Ректификация H <sub>2</sub> O	333	1,047	1,055	40	Производство D <sub>2</sub> O
Химический изотопный обмен					
Система H <sub>2</sub> S-H <sub>2</sub> O (двухтемпературный)	303/403	2,34/1,82	3,34/2,36	2,8	Производство D <sub>2</sub> O
Система NH <sub>3</sub> -H <sub>2</sub> * (двухтемпературный)	248/338	5,16/2,87	-	1,0	Производство D <sub>2</sub> O
Система CH <sub>3</sub> NH <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> * (двухтемпературный)	248/333	6,12/3,12	-	1,0	Производство D <sub>2</sub> O
Система H <sub>2</sub> O- H <sub>2</sub> * (однотемпературный)	328	3,22	5,40	65-70	Переработка отходов Детритизация воды

\*- системы, требующие использования катализаторов активации водорода

Электролиз воды является одним из наиболее привлекательных способов разделения изотопов водорода вследствие больших значений коэффициента разделения ( $\alpha$ ), характеризующего отношение относительных

концентраций тяжелого изотопа (дейтерия или трития) в обогащенной и обедненной им фракциях. Именно электролиз был первым методом получения тяжелой воды. В его основе лежит изотопный эффект разделения, имеющий место при разложении воды на водород и кислород под действием электрического тока по реакции  $H_2O \rightarrow H_2 + \frac{1}{2} O_2$ . [1– 3, 47, 108 – 110].

Существенным недостатком метода является его высокие энергозатраты, так на получение 1 м<sup>3</sup> водорода требуется 4,5 – 5,5 кВт·ч электроэнергии, поэтому как самостоятельный метод разделения изотопов водорода он использовался только на начальном этапе производства  $D_2O$  (середина XX века), когда потребность в тяжелой воде была очень острой, электролитический метод производства водорода из воды был уже развит, а других технологий для решения этой задачи пока не существовало. Электролитический метод был реализован в Рьюкане (Норвегия), в Трйле (Канада) и в Чирчике, Березниках, Днепропетровске, Горловке и др. (СССР) [1, 2, 6, 14, 15, 62, 111]. В настоящее время электролиз в основном используется как вспомогательный процесс получения водорода в составе других способов разделения. [1, 2, 62, 108, 112].

Вторым существенным недостатком метода электролиза является его пожаровзрывоопасность, вследствие генерации водорода и кислорода в одном аппарате, что накладывает жесткие требования на конструкцию электролизеров при их использовании в процессах детритизации воды. Наиболее распространенным способом осуществления реакции является электролиз щелочных растворов, а в последнее время широкое распространение получили также электролизеры с твердым полимерным электролитом (ТПЭ). В связи с этим, применительно к электролизу тритийсодержащей воды важным является вопрос о радиационной устойчивости элементов конструкции электролизера, в частности электрокатализатора и ТПЭ (мембраны). Исследования зарубежных авторов и их опыт использования электролизеров с ТПЭ в различных системах детритизации показывают, что используемые мембраны типа Nafion демонстрируют устойчивую работу в течение нескольких месяцев при концентрации трития на уровне до 100 Ки/кг [113, 114]. Применительно к работе в области высоких концентраций трития разрабатываются новые типы электролизеров с твердооксидным керамическим электролитом, который,

вследствие высокой радиационной устойчивости керамики, предполагается для получения высокоактивной тритийсодержащей воды. [115, 116]

Вторая группа методов разделения изотопов – это *методы ректификации*, основанные на различии изотопного состава между различными фазами рабочего вещества, в качестве которого могут использоваться водород, аммиак и вода. Для обеспечения развитой поверхности контакта фаз для обеспечения эффективного массообмена процесс проводят в противоточных колоннах с контактными устройствами тарельчатого или насадочного типа (характеристики различных контактных устройств будут рассмотрены ниже). Данные методы существенно проигрывают электролизу с точки зрения коэффициентов разделения, однако оказываются гораздо менее энергозатратными. [1, 2, 6, 62]

Ректификация водорода характеризуется аномально высокими значениями коэффициента разделения, однако для его осуществления необходимы низкие температуры (температура кипения жидкого водорода при атмосферном давлении – около 23 К) и использование катализатора для осуществления реакции гомомолекулярного изотопного обмена  $H_2 + D_2 \leftrightarrow 2HD$ . Следует также отметить, что процесс является взрывоопасным и исходный водород требует очень глубокой степени очистки от примесей кислорода [1, 2, 6, 62, 117, 110]. Тем не менее, несмотря на такие жесткие технологические требования, данный метод применялся в XX веке для получения тяжелой воды в Чирчике, Березниках, Днепропетровске, Горловке и др. (СССР), а также в Нангале (Индия), и Тулузе (Франция) [2, 6, 11, 15, 62]. Следует отметить, что, вследствие взрывоопасности процесса, к помещениям для размещения установки накладываются два противоречивых требования, а именно – взрывобезопасность (помещение с «легкой» крышей и наличие «выбиваемых» окон) и герметичность после взрыва для предотвращения выброса трития в окружающую среду [117]. Несмотря на это, в настоящее время низкотемпературная ректификация водорода находит применение в процессе детритизации тяжелой воды и переработки тритийсодержащих жидких и газообразных РАО в основном в сочетании с изотопным обменом водорода с водой. Установки такого типа созданы или разрабатываются как для тяжеловодных реакторов, так и для термоядерных установок JET и ITER. Кроме этого, метод низкотемпературной ректификации водорода позволяет получать газообразный дейтерий и тритий

с концентрацией более 99% [52, 53, 61, 118]. Работы ведутся в ряде стран мира, в том числе Канаде, Румынии, России и др. [2, 53, 76, 119, 120 – 124].

Метод ректификации аммиака был реализован во второй половине XX века для получения тяжелой воды в СССР и Великобритании. Энергозатраты на получение тяжелой воды данным методом составляли порядка 5МВт/кг D<sub>2</sub>O, что примерно в 6 раз меньше, чем при электролизе за счет применения схемы рекуперации тепла. Однако, из-за низких значений коэффициента разделения в системе, обуславливающих большой объем разделительного оборудования, а также в связи с последующим появлением более эффективных методов разделения, технология, основанная на ректификации аммиака, в дальнейшем не использовалась [1, 2, 62, 110, 125]. Возможность применения данного метода для детритизации легководных ЖРО (обмывочных и сбросных вод, содержащих неорганические и органические примеси, а также моющие средства) рассмотрена в работе [117]. Предлагаемая схема включает в себя обменную колонну, где собственно детритизация воды происходит за счет изотопного обмена с газообразным аммиаком, а колонна ректификации NH<sub>3</sub> служит для концентрирования трития в виде NH<sub>2</sub>T. В работе также описан опытный стенд, созданный в ПИЯФ (Россия). [117]

Ректификация воды под вакуумом вследствие своей простоты была использована для получения тяжелой воды в США, где в 1943 – 1945 гг. были построены 3 установки с суммарной проектной производительностью 2,4 т D<sub>2</sub>O в месяц. Методом ректификации воды осуществляли концентрирование дейтерия до 90 ат. %, а на стадии получения продукта (до 99,8 ат.% дейтерия) использовали электролиз. Вследствие малой эффективности колонн и высоких энергозатрат, после наработки 23 т тяжелой воды их эксплуатация была прекращена. [1, 2, 6, 110] В настоящее время процесс используется для конечного концентрирования дейтерия, как метод кондиционирования тяжеловодных отходов в России, США и других странах мира, а также для депротизации тяжеловодного теплоносителя [1, 2, 11, 15, 18, 20, 24, 62]. В частности, на единственном в России тяжеловодном промышленном реакторе ЛФ-2 очистка теплоносителя от протия проводится в каскаде ректификационных колонн а его детритизация не предусмотрена [18, 16]. Возможность применения ректификации воды для детритизации

леководных потоков рассматривается также в работах [1, 2, 51, 110, 117, 126–128]. Следует также отметить, что в настоящее время метод ректификации воды под вакуумом является основным промышленным способом получения тяжелоокислородной воды, а также воды с пониженным содержанием дейтерия, которые находят применение в исследованиях медицинского и биологического направлений [129–131]. Основными проблемами, сдерживающими развитие ректификационной технологии разделения изотопов водорода в крупном масштабе, являются достаточно высокие энергозатраты на испарение воды, а также малые значения коэффициента разделения, что обуславливает необходимость переработки больших потоков, т.е. создания крупногабаритных разделительных установок. Более подробный анализ технологии и способов решения указанных выше проблем будет рассмотрен в следующем разделе.

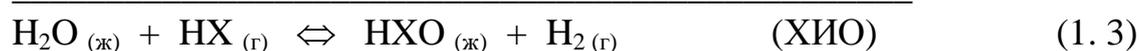
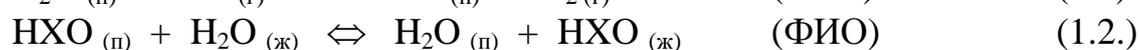
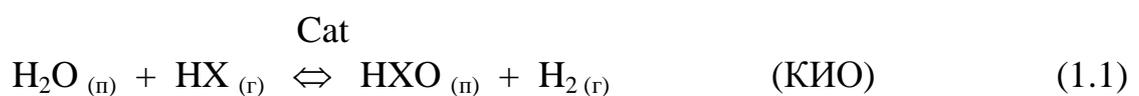
Наибольшее применение для решения различных задач разделения изотопов находят реакции *химического изотопного обмена* (ХИО), которые характеризуются значительно более высокими значениями коэффициентов разделения, чем методы ректификации (см. табл. 1.9).

Отдельного внимания среди методов ХИО заслуживает изотопный обмен между водой и сероводородом, который не требует катализатора и описывается уравнением реакции  $\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})} + \text{HDS}_{(\text{г})} \leftrightarrow \text{HDO}_{(\text{ж})} + \text{H}_2\text{S}_{(\text{г})}$ . Данный процесс характеризуется достаточно высокими значениями коэффициента разделения с резкой температурной зависимостью. Это позволило реализовать двухтемпературную технологию разделения изотопов водорода, отличительной особенностью которой является отсутствие узла обращения потоков. Вместо него используется вторая колонна изотопного обмена, куда направляется обогащенный тяжелым изотопом поток воды и которая работает при более высокой температуре, что обеспечивает сдвиг изотопного равновесия и, следовательно, перевод тяжелого изотопа водорода в газовый поток, который возвращает его в «холодную» колонну [1, 2, 47, 110]. Этот метод, впервые реализованный в 1947 г. в СССР, был реализован в крупных масштабах в США, а затем и в Канаде. Впоследствии одновременно со строительством реакторов CANDU метод тиражировался и в другие страны – Индию, Францию, Румынию и др. [1, 2, 6, 11, 110, 132]. В XX веке двухтемпературный сероводородный метод стал основным способом

получения тяжелой воды. Так, в 1996 году суммарные мощности производства  $D_2O$  данным методом составили 1300 т/год, а всего им было получено около 90% всей произведенной в мире тяжелой воды. [6, 11, 12] Однако, вследствие технологических и экологических проблем, таких как возможность образования элементарной серы, высокая коррозионная активность, взрывоопасность и токсичность сероводорода, большинство заводов к началу XXI века были закрыты [2, 6, 11]. Несмотря на это, рядом авторов рассматривается возможность применения сероводородного метода для детритизации легководных и тяжеловодных потоков [1, 2, 47]. При этом в последнем случае, во избежание изотопного разбавления тяжелой воды рабочим газообразным веществом, циркулирующим в установке должен быть сероводород в виде  $D_2S$ , для чего должен быть создан дополнительный узел его синтеза, например, дейтерированием серы на катализаторе. Следует отметить, что информация о практической реализации установки детритизации воды сероводородным методом в литературе отсутствует, а в доступных источниках [1, 2, 47] приводятся только расчетные характеристики возможности протекания процесса, основанные на данных, полученных для системы протий-дейтерий.

Среди химобменных систем с молекулярным водородом ( $H_2 - NH_3$ ,  $H_2 - H_2O$ ,  $H_2 - CH_3NH_2$ ) наибольший интерес представляет система вода-водород, получившая в последнее время распространение для решения задач детритизации воды. Отличительной особенностью всех этих систем является необходимость применения катализаторов для активации молекулярного водорода [1, 2, 47, 133].

Реализация химического изотопного обмена (ХИО) водорода с водой происходит на гетерогенных катализаторах, обычно с нанесенной платиной, и включает в себя две стадии, первая из которых – каталитический изотопный обмен (КИО) – проходит в газовой фазе на катализаторе, а вторая – фазовый изотопный обмен воды (ФИО) – без катализатора на развитой поверхности контакта фаз:



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

Первоначально метод был реализован по реакции (1.1) в газовой фазе – процесс VPCE (Vapor Phase Catalytic Exchange) с катализаторами, в качестве носителя для активных металлов (платина, палладий, никель) использовались оксид алюминия, активированный уголь и т.п. [2, 47, 110]. Для проведения стадий КИО и ФИО использовались пространственно разделенные отдельные контактные устройства, исключающие попадание жидкой воды на катализатор. Несмотря на обусловленные этим сложности реализации процесса, связанные, в первую очередь, с организацией противотока, этот вариант был реализован в Канаде на заводе в Трейле и был предназначен для получения тяжелой воды [6, 110].

Создание в 70-х годах XX века гидрофобных катализаторов, сохраняющих свою активность в присутствии жидкой воды, дало развитие данному направлению. Такие катализаторы, созданные в Канаде, Японии, России, Румынии и др, представляют собой платину или металлы платиновой группы, нанесенные на гидрофобный носитель (например, сополимер стирола с дивинилбензолом или тефлон), или гидрофобизированные тефлоном или силиконом катализаторы на гидрофильных носителях [1, 2, 47, 134–140]. Проведение ХИО водорода с жидкой водой (LPCE – Liquid Phase Catalytic Exchange) осуществляют в противоточных колоннах, заполненных чередующимися слоями или равномерной смесью гидрофобного катализатора и гидрофильной мелкой нерегулярной насадки [1, 2, 47]. Обычно процесс проводят по однотемпературному методу с использованием в качестве нижнего узла обращения потоков электролизера, в этом случае в иностранной литературе процесс обозначается аббревиатурами CECE (Combined Electrolysis and Catalytic Exchange) или ELEX (Electrolysis and Exchange). Этот метод в настоящее время считается наиболее перспективным и разрабатывается в ряде стран мира для решения задач кондиционирования тяжелой воды и очистки от трития легководных отходов [1, 2, 21–23, 40, 47, 52, 61, 62, 77, 79, 107, 112, 121, 124, 126–128, 141–143].

К безусловным достоинствам системы вода-водород относится высокий коэффициент разделения (см. табл. 1.9). Однако, вследствие гидрофобных свойств катализатора, колонны ХИО имеют небольшую

пропускную способность (обычно линейная скорость водорода не превышает 30 см/с), при этом диаметр известных колонн ХИО обычно не более 100 мм. Типичные значения высоты эквивалентной теоретической ступени разделения (ВЭТС) для активных катализаторов в колоннах диаметром до 10 см при температурах 333-345 К лежат в диапазоне 20 – 30 см [1, 23, 47, 77]. При этом значения ВЭТС очень сильно зависят как от активности катализатора, так и от диаметра колонны, а также от величины и соотношения потоков. По данным [144], в колоннах диаметром от 20 до 100 мм в зависимости от условий значения ВЭТС изменялись в диапазоне от 10 до 50 см.

При этом следует отметить, что для снижения энергозатрат на электролитическое разложение воды, а также для уменьшения проблем, связанных с радиационной устойчивостью электролита, описанных выше, часто процесс ХИО водорода с водой используют без нижнего узла обращения потоков в сочетании с низкотемпературной ректификацией водорода. При этом колонна изотопного обмена в варианте LPCE или VPCE служит только для перевода трития из жидкой фазы в водород (HT или DT), который для дальнейшего концентрирования дейтерия или трития направляется в блок низкотемпературной ректификации водорода [53, 76, 119, 121, 145].

Такого типа установки депротизации и детритизации реализованы в Канаде, Франции, США и т.д. В России возможность использования такой схемы была предложена для системы изотопной очистки для реактора ПИК в ПИЯФ (Гатчина), однако целиком схема не была пущена в эксплуатацию. В настоящее время там работает только установка ХИО, которая находится в опытно-промышленной эксплуатации с 1995 г. и используется для кондиционирования тяжелой воды из тяжеловодных отходов [20–23, 146].

Еще одной проблемой метода ХИО водорода с водой является ее верхний узел обращения потоков, где необходимо безопасно и количественно осуществлять конверсию водорода в воду. При этом следует отметить, что пламенные горелки для окисления водорода кислородом являются ненадежными и взрывоопасными, что затрудняет их использование, особенно в случае осуществления процесса детритизации. В литературе имеются данные о разработке каталитических конверторов на

основе как гидрофильных, так и гидрофобных катализаторов [63, 112, 141, 147–149, 150]. Возможность применения таких конверторов описана в некоторых работах [112, 128, 141, 149], однако в большинстве случаев реализуется схема процесса ХИО со сбросом очищенного водорода в окружающую среду [64, 79, 121, 124]. В России, в опытно-промышленной установке «ЭВИО» а ПИЯФ (Гатчина) также реализован процесс ХИО водорода со сбросом водорода в окружающую среду [23, 77, 142].

В ряде работ предлагается использовать процесс ХИО в сочетании с ректификацией воды под вакуумом. Так, например, такая схема была предложена для системы детритизации воды в ITER, где на стадии предварительной очистки используется ректификация воды, далее методом ХИО в колонне LPCE тритий переводится в газовую фазу, а дальнейшее концентрирование трития до 90 ат.% производится методом газовой диффузии [51]. Российские ученые из Радиевого института (г. Санкт-Петербург) предложили аналогичный подход для детритизации водных ЖРО. В их разработках после предварительного концентрирования трития в колонне ректификации воды, установка СЕСЕ служит для концентрирования трития, который отбирают из электролизера в виде водорода, а затем переводят в твердую форму гидрида-третида титана. В работах заявляется достижение степени концентрирования трития в 20000 раз по сравнению с его исходным содержанием. [127, 128]. К сожалению, в доступной литературе отсутствуют данные о реализации данной разработки и подтверждении заявленных параметров.

Несмотря на большое количество публикаций, посвященных разработке и использованию метода химического изотопного обмена водорода с водой, необходимо отметить, что он является крайне взрыво- и пожароопасным, что в сочетании с наличием трития в установке создает дополнительные проблемы обеспечения радиационной безопасности. Кроме того, сложности реализации процесса в России также обусловлены отсутствием надежных литературных данных об использовании электролизеров отечественного производства в условиях высоких концентраций трития, а также отсутствием опыта в промышленном или опытно-промышленном масштабе разрабатываемых в стране каталитических конверторов водорода.

В связи с этим представляет интерес вернуться к рассмотрению вопроса о возможности применения метода ректификации воды под вакуумом не только для депротизации, но и для детритизации тяжелой воды.

#### 1.4. Ректификация воды как метод разделения изотопов водорода

##### 1.4.1. Основы теории разделения изотопов методом ректификации воды

Ректификация воды как многоступенчатый процесс разделения изотопов характеризуется следующими важными преимуществами – простотой создания противотока и обращения потоков, осуществляемого путем испарения и конденсации, а также неагрессивностью рабочих веществ и умеренными энергозатратами.

В основе разделения изотопов водорода методом ректификации воды лежат законы фазового равновесия в системе жидкость – пар. Реакция изотопного обмена описывается уравнением (1.2), причем тяжелый изотоп концентрируется в жидкой фазе [1, 2].

Термодинамическое равновесие в этой системе характеризуется коэффициентом разделения  $\alpha$ , равном отношению относительных концентраций тяжелого изотопа в обогащенной и обедненной фазах [1, 2]:

$$\alpha = \frac{x \cdot (1 - y)}{y \cdot (1 - x)}, \quad (1.4)$$

где применительно к реакции (1.2)  $x$  – концентрация (атомная доля) тяжелого изотопа водорода в жидкой воде, а  $y$  – его концентрация в паре.

Для бинарной смеси значения коэффициентов разделения могут быть рассчитаны с использованием парциальных давлений изотопологов воды [151]. Так, в области температур  $T = 273\text{--}400$  К значения коэффициента разделения в системах протий–дейтерий ( $\alpha_{\text{H-D}}$ ), протий–третий ( $\alpha_{\text{H-T}}$ ) и дейтерий–третий ( $\alpha_{\text{D-T}}$ ) могут быть рассчитаны по следующим уравнениям [2, 151]:

$$\alpha_{\text{H-D}} = \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}^0}{P_{\text{HDO}}^0} = \sqrt{\frac{P_{\text{H}_2\text{O}}^0}{P_{\text{D}_2\text{O}}^0}} \quad (1.5)$$

$$\alpha_{\text{H-T}} = \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}^0}{P_{\text{HTO}}^0} = \sqrt{\frac{P_{\text{H}_2\text{O}}^0}{P_{\text{T}_2\text{O}}^0}} \quad (1.6)$$

$$\alpha_{D-T} = \frac{P_{D_2O}^0}{P_{D_2O}^0} = \sqrt{\frac{P_{D_2O}^0}{P_{T_2O}^0}} \quad (1.7)$$

Для расчета отношения давления паров изотопологов воды H<sub>2</sub>O–D<sub>2</sub>O и H<sub>2</sub>O–T<sub>2</sub>O при температурах  $T = 273\text{--}400$  К предложены уравнения [1, 2, 151]:

$$\ln \frac{P_{H_2O}^0}{P_{D_2O}^0} = \frac{26398,8}{T^2} - \frac{89,6065}{T} + 0,075802; \quad (1.8)$$

$$\ln \frac{P_{H_2O}^0}{P_{T_2O}^0} = \frac{68702,3}{T^2} - \frac{244,687}{T} + 0,224388. \quad (1.9)$$

Расчет коэффициента разделения в области высокого содержания дейтерия может проводиться по уравнению (1.10), которое с хорошей точностью согласуется с экспериментальными данными [1, 2, 151]:

$$\ln \alpha_{D_2O-D_2O} = \frac{9918,5}{T^2} - \frac{40,68}{T} + 0,0426. \quad (1.10)$$

В области малых концентраций тяжелого изотопа кислорода в интервале температур  $T = 273 - 403$  К коэффициент разделения в системе H<sub>2</sub><sup>16</sup>O–H<sub>2</sub><sup>18</sup>O описывается уравнением [151]:

$$\ln \alpha_{^{16}O-^{18}O} = \frac{1037}{T^2} - \frac{0,4156}{T} - 0,00207. \quad (1.11)$$

Численные значения коэффициентов разделения для различных изотопных систем представлены в таблице 1.10 [2].

Таблица 1.10

Температурная зависимость коэффициента разделения при ректификации воды [2]

Изотопная система	323 К	333 К	343 К	353 К
H <sub>2</sub> O – D <sub>2</sub> O	1,053	1,046	1,035	1,034
H <sub>2</sub> O – T <sub>2</sub> O	1,066	1,056	1,046	1,039
D <sub>2</sub> O – D <sub>2</sub> O	1,012	1,010	1,0083	1,0068

Из анализа приведенных данных видно, что с увеличением температуры коэффициент разделения снижается, поэтому с учетом температурной зависимости давления паров воды, процесс проводят под вакуумом. При этом оптимальным считается давление на уровне 0,2 – 0,3 атм, что соответствует температурам 60 – 70 °С [1, 2].

Малые значения коэффициента разделения при ректификации воды, особенно для системы дейтерий-тритий, обуславливают необходимость создания разделительных аппаратов с большим числом теоретических

ступеней разделения. Для умножения однократного эффекта разделения процесс проводится в противоточных разделительных колоннах, принципиальные схемы которых представлены на рис. 1.5 [1, 2].

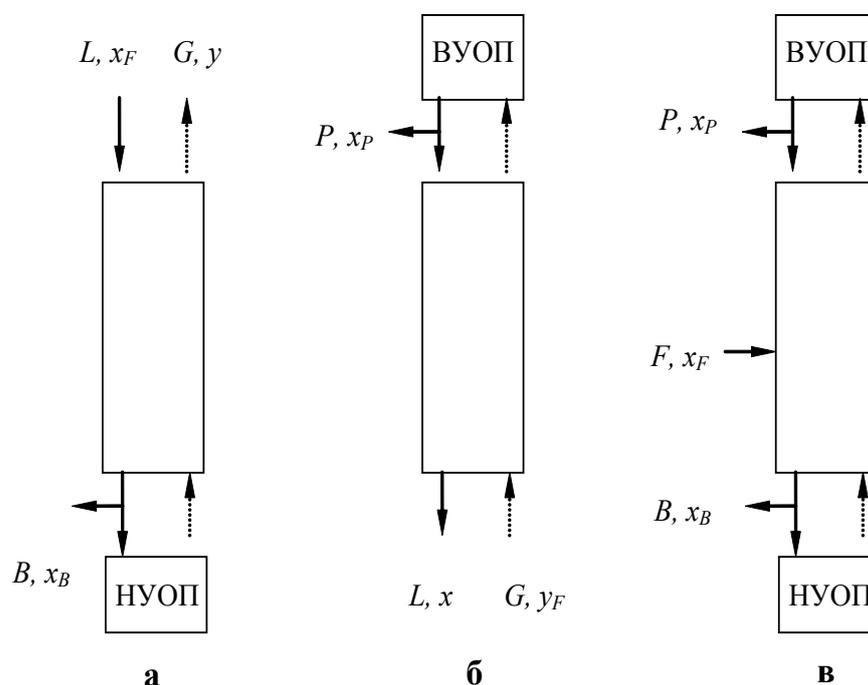


Рис. 1.5. Принципиальные схемы разделительных установок: ВУОП - верхний узел обращения потоков; НУОП - нижний узел обращения потоков а - открытая схема концентрирования тяжелого изотопа; б - открытая схема истощивания тяжелого изотопа; в - закрытая схема

«Открытая» схема имеет только концентрирующую (рис. 1.5. а) или истощивающую (рис. 1.5. б) по тяжелому изотопу часть колонны и один узел обращения потоков. Степень извлечения изотопа в «открытой» схеме невелика и обычно ее применяют, если необходимо получать только обогащенный или обедненный по тяжелому изотопу продукт, а ресурсы исходного сырья велики. «Закрытая» схема (рис. 1.5. в) представляет собой колонну, состоящую из двух частей - концентрирующей (от  $x_F$  до  $x_B$ ) и истощивающей (от  $x_F$  до  $x_P$ ), а также два узла обращения потоков. Этот вариант используется для повышения степени извлечения из питающего потока ( $F$ ), или в случае, когда ценными являются оба отбираемых продукта - обедненный ( $P$ ) и обогащенный ( $B$ ) тяжелым изотопом [1, 2].

Противоток пара и жидкости в колонне обеспечивается за счет испарения воды в кубе (испарителе) на нижнем конце колонны, который является нижним узлом обращения потоков (НУОП), а на верхнем конце

колонны, в верхнем узле обращения потоков (ВУОП) – конденсаторе (дефлегматоре) происходит конденсация выходящего сверху колонны пара и обеспечивается его возврат в колонну в виде жидкой воды. Пар ( $G$ ) движется снизу вверх по колонне и, контактируя со стекающей навстречу ему кипящей жидкостью ( $L$ ), обогащается легким изотопом, а жидкость, по мере своего движения сверху вниз, обогащается тяжелым изотопом [1, 2]. За счет изменения состава разделяемой смеси и гидравлического сопротивления потоку пара возникает градиент температуры по высоте колонны, что приводит к снижению коэффициента разделения  $\alpha$  и, следовательно, к росту числа теоретических ступеней разделения (ЧТСР) для получения продукта  $B$  с заданной концентрацией  $x_B$ . Это накладывает ограничения на высоту разделительной колонны. Поэтому достижение высоких значений степеней разделения в одной колонне не всегда возможно [1, 2].

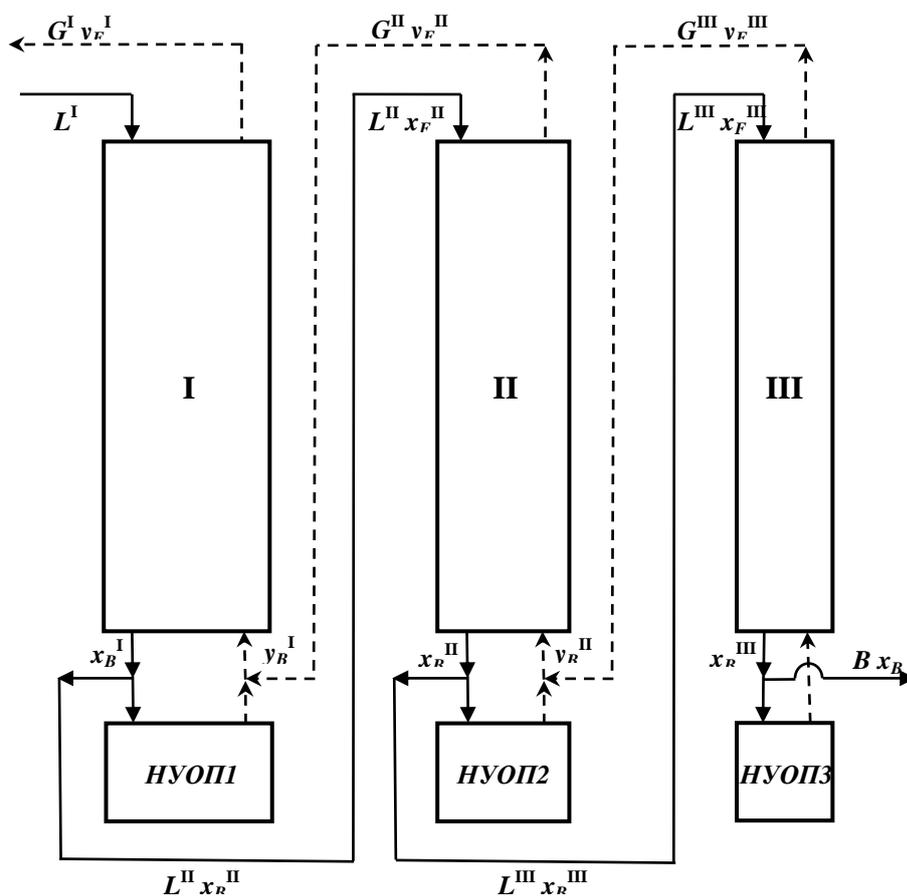


Рис. 1.6. Принципиальная схема концентрирующего трехступенчатого каскада с сокращением потоков

Для достижения высоких значений степени разделения (концентрирования и/или исчерпывания) для систем с малыми значениями коэффициента разделения используются каскадирование разделительных

колонн. На рис. 1.6 в качестве примера представлена принципиальная схема концентрирующего по тяжелому изотопу каскада с сокращением потоков [1, 2]. Принцип построения каскада с сокращением потоков основан на том, что увеличение концентрации по мере движения потока от ступени к ступени позволяет этот поток сократить, за счет этого уменьшается объем разделительной части аппаратуры и снижаются энергозатраты.

Характеристикой эффективности массообмена в разделительной колонне является высота эквивалентной теоретической ступени разделения (ВЭТС), которая равна высоте участка колонны, на которой достигается равновесие между изотопными концентрациями в выходящих потоках пара и воды. Кроме понятия теоретической ступени разделения, для характеристики массопереноса используется понятие числа единиц переноса (ЧЕП), которое рассчитывается по уравнению [1, 2]:

$$n_{oy} = \int_{y_1}^{y_2} \frac{dy}{y - y_{\infty}}, \quad (1.12)$$

где  $y - y_{\infty}$  – локальная движущая сила, которая меняется от сечения к сечению;  $y_{\infty}$  – это значение концентрации тяжелого изотопа в паровой фазе, которое имел бы пар в состоянии равновесия к составу жидкой фазы ( $x$ ) в данном сечении колонны.

Таким образом, высота единицы переноса (ВЕП) – это высота участка колонны, на котором разность концентраций равна средней движущей силе. Связь между ВЭТС и ВЕП для области малых концентраций тяжелого изотопа описывается уравнением [1, 2]:

$$h_{экс} = h_{oy} \cdot \frac{\alpha}{\alpha - \lambda} \cdot \ln \frac{\alpha}{\lambda}, \quad (1.13)$$

где  $\lambda$  - мольное отношение потоков пара ( $G$ , моль/ч) и жидкой воды ( $L$ , моль/ч).

Учитывая близкие к 1 значения коэффициента разделения, величины ВЭТС и ВЕП для процесса ректификации воды близки между собой [1, 2].

Для обеспечения эффективного массообмена при ректификации необходимо создание развитой поверхности контакта паровой и жидкой фаз. Для этого в ректификационных колоннах используют различные контактные устройства, эффективность которых характеризуется значением ВЭТС, а величина пропускной способности контактных устройств определяет диаметр колонны.

#### 1.4.2. Типы контактных устройств и их характеристики в процессе ректификации воды

Выбор контактных устройств при создании разделительных установок зависит от поставленной задачи и определяется совокупностью трех основных их характеристик – ВЭТС, пропускной способности и гидравлического сопротивления. Для ректификации воды под вакуумом используются колонны с тарельчатыми и насадочными контактными устройствами.

Тарельчатые колонны представляют собой корпус, в котором одна над другой располагаются контактные устройства – тарелки, при этом расстояние между ними является важным параметром колонны. Отличительной особенностью таких колонн является ступенчатое изменение состава фаз – от тарелки к тарелке. В этих контактных устройствах поверхность контакта фаз развивается за счет барботажа потока пара через слой жидкости, находящейся на тарелке. Наиболее распространенными являются колпачковые и ситчатые тарелки с переливными устройствами (рис. 1.7), а также провальные. Тарельчатые контактные устройства используются для переработки больших потоков в колоннах больших диаметров, при этом их эффективность невысока, вследствие чего колонны имеют большие высоты при относительно невысокой разделительной способности [1, 2].

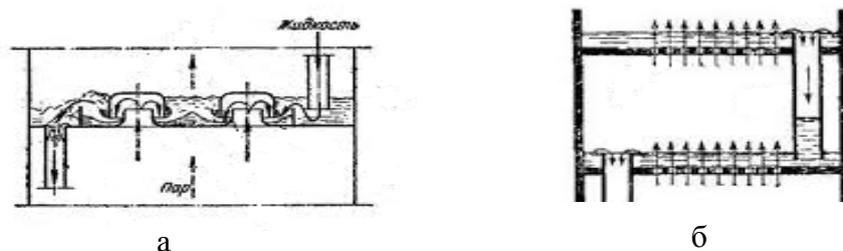


Рис. 1.7. Принципиальная схема движения потоков на колпачковой (а) и ситчатой (б) тарелках [1, 2]

Разделительные колонны с колпачковыми тарелками использовались в США в каскадах производства тяжелой воды методом ректификации воды под вакуумом [2, 110]. Так, например, на заводе в Саванна-Ривер конечное концентрирование тяжелой воды от 10-15% мас. D<sub>2</sub>O осуществлялось в пятиступенчатом каскаде колонн с колпачковыми тарелками высотой по 24,4 м и диаметрами от 2,28 м до 1,22 м [2]. В каскадах начального концентрирования D<sub>2</sub>O в Уобаш-Ривере, Алабаме и Моргантауне (США)

использовались аналогичные колонны с диаметрами от 4,6 м до 0,25 м [110]. В настоящее время в России такие контактные устройства работают в каскаде регенерационной установки, осуществляющей депротизацию замедлителя тяжеловодного реактора ЛФ-2 на ФГУП «ПО «Маяк» [16, 18].

Тарельчатые контактные устройства широко применяются для разделения различных смесей в нефтеперерабатывающей, химической, нефтехимической, газовой, пищевой промышленности, вследствие чего работы по разработке новых конструкций и совершенствованию известных проводятся и по сей день [152 - 156].

Общим недостатком контактных устройств тарельчатого типа является высокое гидравлическое сопротивление, а также низкая эффективность массообмена. Так, например, в работе [157] были исследованы различные тарельчатые контактные устройства в экспериментальной колонне диаметром 1200 мм с использованием модельной смеси «толуол-ортоксилол». В работе показано, что коэффициент полезного действия для таких контактных устройств лежит в диапазоне 40 – 75%, причем увеличение эквивалентного диаметра тарелки и углубление вакуума приводят к снижению эффективности массообмена при ректификации [157].

Насадочные колонны характеризуются непрерывным изменением изотопного состава обменивающихся фаз; поверхность контакта создается при стекании жидкости по поверхности твердых насадочных тел, заполняющих рабочий объем колонны, пар движется противотоком в свободном пространстве между элементами насадки [2]. Насадки бывают регулярные, в которых реализуются геометрически правильные каналы для прохода пара, и нерегулярные (насыпные), когда отдельные элементы, располагаясь в слое случайным образом, образуют извилистые каналы неправильной формы. В колоннах большой высоты слой насадки рекомендуется делить на несколько частей, устанавливая соответствующее число опорных решеток и распределителей орошения. Рекомендованная высота сплошного слоя насадки не должна превышать 2,5 – 3 диаметров колонны [2].

Наибольшую эффективность в процессах ректификации проявляют *нерегулярные насадки*, которые обладают высокой удельной поверхностью и большой удерживающей способностью по жидкости. Широкое применение нашли следующие типы насадок и их модификаций: кольца Наттера (Nutter

Ring), кольца Рашига (Raschig rings), спирально-призматическая насадка Левина и т.д.. некоторые из которых представлены на рис. 1.8. [1, 2, 158, 159]

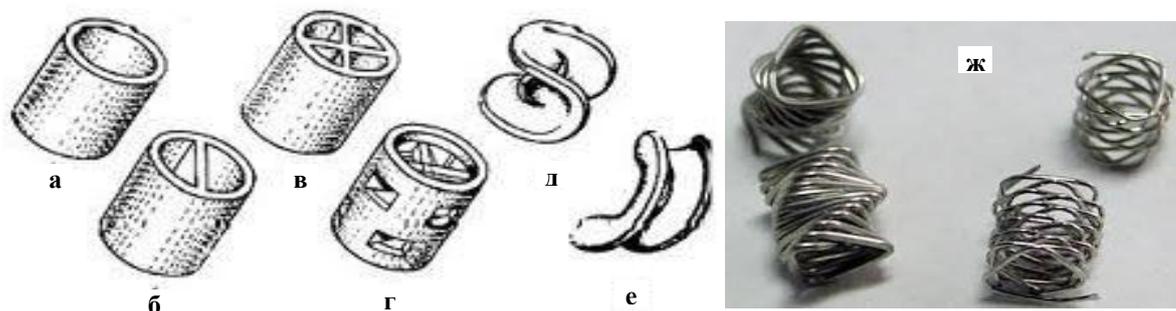


Рис. 1.8. Нерегулярные насадки

а – кольцо Рашига, б – кольцо с вертикальной перегородкой, в – кольцо с крестообразной перегородкой, г – кольцо Палля, д – седла Берля, е – седла «Инталлокс», ж – спирально-призматическая насадка

Обычно нерегулярные насадки делят на «промышленные» с размером элемента 10 мм и более, которые используются в разделительных колоннах, рассчитанных на большие потоки, и «мелкие» или «высокоэффективные» насадки с размером элементов чаще всего от 1,5–2 мм до 5–6 мм для маломасштабных производств [1, 2].

В таблице 1.11 представлены некоторые характеристики мелких эффективных насадок, представляющих интерес для их использования при ректификации воды под вакуумом.

В последние годы исследование характеристик мелких насадок проводится применительно к использованию ректификации воды под вакуумом для получения воды с измененным изотопным составом не только водорода, но и кислорода [129-131]. Так, в работе [129] приведены подробные данные о характеристиках спирально-призматической насадки (СПН) из нержавеющей стали различного размера (предельной пропускной способности и ВЭТС), полученных при ректификации воды для разделения смесей  $H_2O$ - $D_2O$  и  $H_2^{16}O$ - $H_2^{18}O$  и приведенных на рис. 1.9 и 1.10.

Также в работе [129] отмечается, что с ростом размера элемента пропускная способность насадки увеличивается, а эффективность разделения снижается. Так, для насадки размером  $2 \times 2 \times 0,2$  мм значения ВЭТС лежат в диапазоне 1,1 - 2,4 см, а для насадки  $3,5 \times 3,5 \times 0,2$  мм при тех же условиях – от 3 до 4 см. Кроме того, в работе приводятся данные о важном влиянии обработки насадки на эффективность массообмена.

Таблица 1.11

## Характеристики мелких эффективных насадок [1, 2]

Наименование	Материал	Размеры элемента, мм	Доля свободного объема, м <sup>3</sup> /м <sup>3</sup>	Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /м <sup>2</sup>	Масса единицы объема, кг/м <sup>3</sup>
Кольца Рашига	Фарфор	5,2x5,4x1,3	0,64	896	1060
	Керамика	4,4x3,7x1,1	0,60	100	1060
	Кварц	4,1x5,2x0,6	0,65	1380	780
	Стекло	4,1x4,1x0,5	0,71	1300	710
	Никель	6,2x6,2x0,6 3x3x0,5	0,77 0,66	850 1470	560 -
Спирально-призматическая насадка	Проволока никелевая	3x3x0,5	0,85	3500	1400
	Проволока из нержавеющей стали	2x2x0,2	0,82	2580	1114
		3x3x0,2	0,86	2140	855
		4x4x0,2	0,89	2700	220
	Капрон	2x2x0,22	0,81	2440	185
		3x3x0,22	0,85	1610	122
		4x4x0,22	0,89	1450	110
		5x5x0,22	0,90	2140	148
Кольца с перегородкой из сетки	Сетка из нержавеющей стали, 400 отв/см <sup>2</sup>	5,1x5,2x0,2	0,904	1180	760
	Сетка из нержавеющей стали, 2500 отв/см <sup>2</sup>	5,0x5,0x0,1	0,965	1260	280

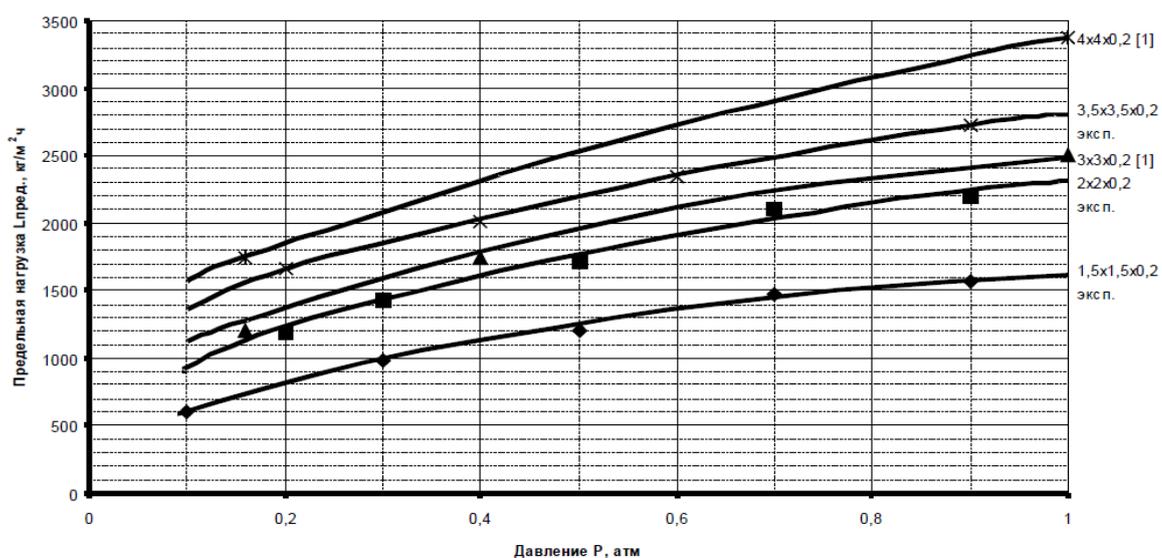


Рис. 1.9. Зависимость предельной пропускной способности спирально-призматической насадки от давления [129]

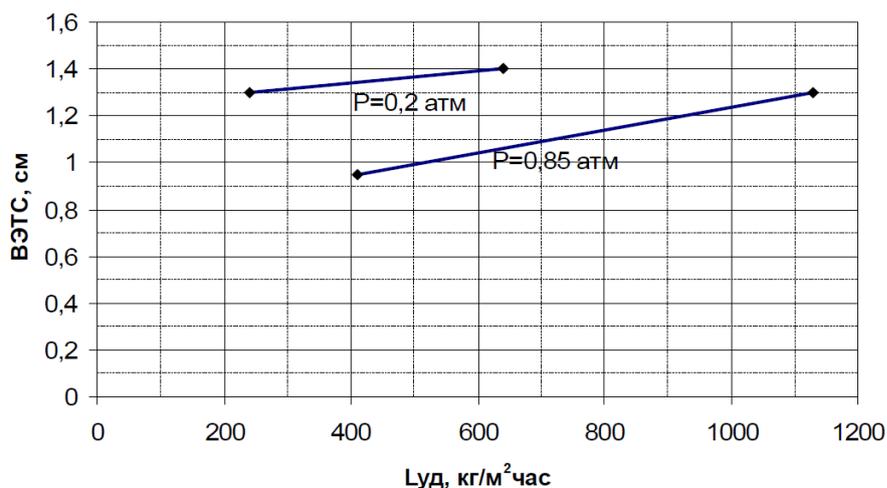


Рис. 1.10. Зависимость ВЭТС для спирально-призматической насадки  $1,5 \times 1,5 \times 0,2$  мм от нагрузки [129]

При сравнении результатов экспериментов по разделению смеси  $H_2O - D_2O$  с СПН с размером элемента  $2 \times 2 \times 0,2$  мм, отмытой от масла с применением моющих средств обычным способом, было получено ВЭТС около 6 см. Затем эта же насадка была протравлена в концентрированной царской водке, после чего аналогичных условиях эксперимента была получена величина ВЭТС, равная 2 см [129]. Эти данные хорошо согласуются с результатами работы [160], где для СПН с размерами элементов  $2 \times 2 \times 0,2$  мм и  $3,5 \times 3,5 \times 0,2$  мм при ректификации воды при атмосферном давлении и нагрузке 0,8 от предельной значения ВЭТС составляли 2,0 см и 3,6 см соответственно. Отмечено также, что увеличение нагрузки от 0,6 до 0,95 от предельной приводит к слабому (не более, чем на 10%) росту ВЭТС. При этом переход к «затопленному» режиму, когда колонна с насадкой заполнена водой, а поток пара барботирует через нее, приводит к обратной зависимости – снижению эффективности при росте нагрузки, при этом абсолютные значения ВЭТС в этом случае оказываются выше, чем для «классического», пленочного режима [160].

В работе [161] представлены результаты исследования массообменных характеристик образцов СПН из различных материалов при их испытании в колоннах диаметром 50 – 150 мм при ректификации воды под вакуумом. В работе показано, что насадка  $1,5 \times 1,5 \times 0,2$  мм из черной меди обладает более высокой пропускной способностью, чем из нержавеющей стали, причем с увеличением давления эта разница возрастает. Однако при размере

элемента СПН 4×4×0,2 мм большую пропускную способность имеет насадки из нержавеющей стали, причем разница может достигать 10%. Представленные в работе данные об эффективности массообмена показывают, что ВЭТС для насадки из черной меди оказываются ниже, чем для СПН из нержавеющей стали (см. рис. 1.11).

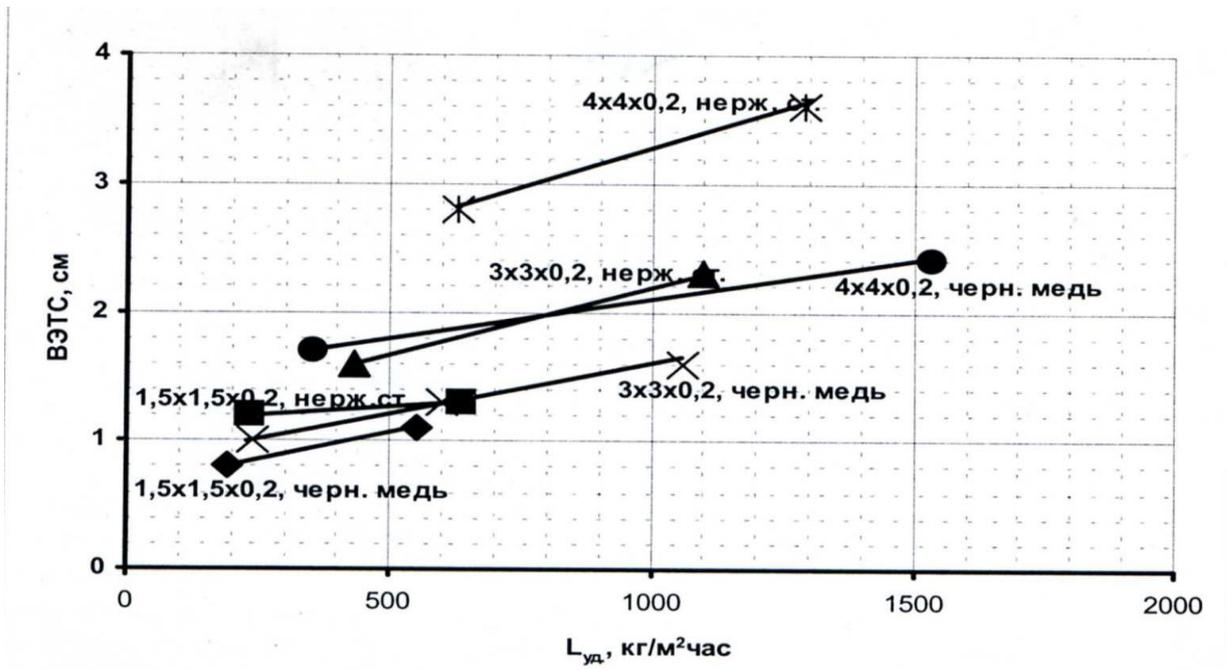


Рис. 1.11. Зависимость ВЭТС от удельной нагрузки при  $P=0,2$  атм.[161]

К недостаткам насадочных контактных устройств относится каналообразование при загрузке колонны и уплотнение насадки под собственным весом, что приводит к и нарушению равномерности движения фаз [2]. На практике для снижения негативных явлений применяют секционирование колонны (высота слоя в царге не более 1 м) и соблюдение отношения диаметра колонны к диаметру элемента насадки в диапазоне от 8:1 до 10:1 [1, 2]. Еще одним негативным фактором, присущим мелким насадкам, является достаточно резкое увеличение ВЭТС с увеличением диаметра колонны. Оценку величины коэффициента масштабного перехода (КМП) можно проводить с использованием эмпирической зависимости, приведенной в работе [162]:

$$КМП = 1 + \frac{2(1-\eta)}{\eta} \lg \frac{D_K}{D_0}, \quad (1.14)$$

где  $D_K/D_0$  – отношение диаметров производственной и модельной колонн;  $\eta$  – параметр, характеризующий степень упорядоченности процесса ( $\eta=0,6-0,7$  –

для нерегулярной насадки;  $\eta=0,85$  – для высокоорганизованной регулярной насадки).

На практике для колонн с мелкой насадкой принимают, что при увеличении диаметра колонны на 30-40 мм (не более, чем до 150 мм) ВЭП (ВЭТС) возрастает пропорционально  $D_K/D_0$  в степени 0,8 при одноточечном распределении орошения и в степени 0,2 – 0,25 при многоточечном орошении [1, 2]. Таким образом, применение высокоэффективных мелких насадок ограничивается колоннами диаметром 150 мм.

Для ректификационных колонн диаметром более 150 мм используют **регулярные насадки**, которые обладают меньшей эффективностью массообмена, однако обеспечивают в несколько раз большую пропускную способность [1, 2, 163 - 166]. Некоторые разновидности таких насадок представлены на рис. 1.12.

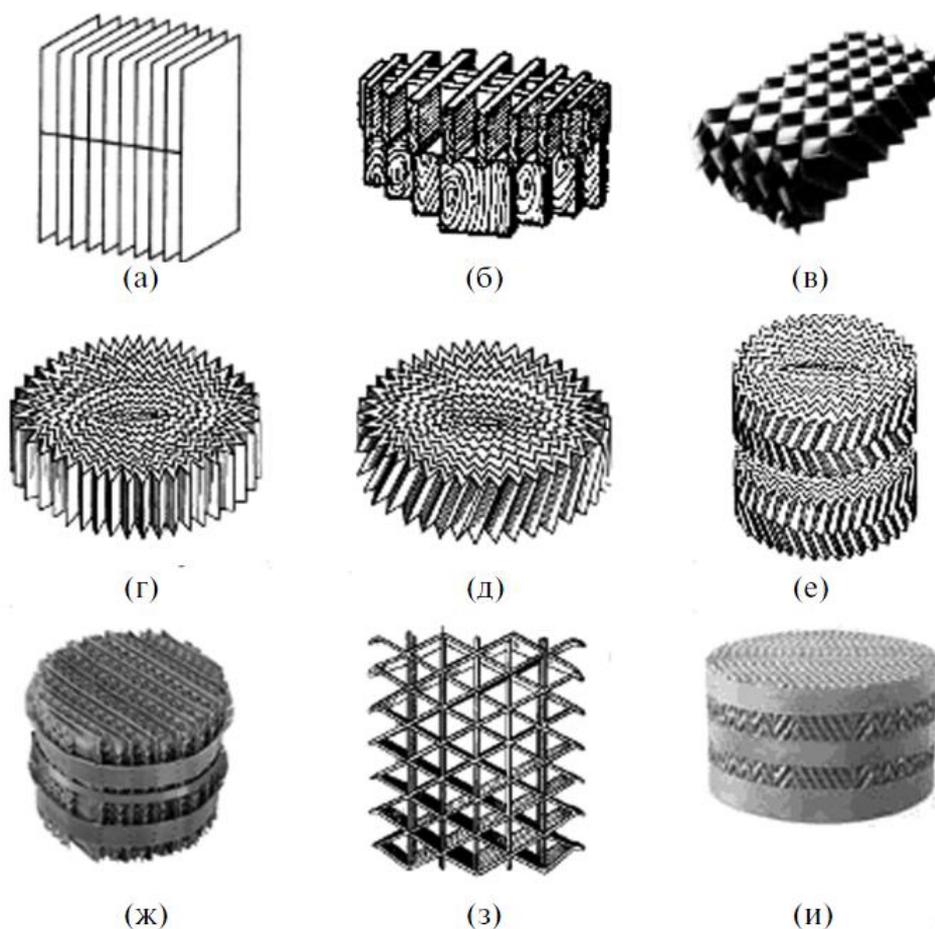


Рис. 1.12. Регулярные насадки [163]

а – плоскопараллельная насадка; б – хордовая насадка; в – насадка Флексипак; г – рулонная насадка с прямым гофром; д – рулонная насадка с косым гофром; е – насадка «зиг-заг»; ж – насадка Катарак-SP; з – насадка Стрейпак; и – насадка Sulzer BX gauze packing

В таблице 1.10 представлено сравнение основных характеристик нерегулярных и одной из типов регулярных насадок, полученных при разделении изотопов методом ректификации воды под вакуумом.

Таблица 1.10

Характеристики насадок, полученные при разделении изотопов водорода и кислорода методом ректификации воды [167]

Тип насадки	Размер элемента насадки, мм.	Давление кПа	Удельная нагрузка кг/м <sup>2</sup> ч	ВЭТС, см	Коэффициент массопередачи, кг/м <sup>3</sup> ч	$\Delta p$ , Па Гидравлическое сопротивление единицы переноса	Рабочая система
СПН нерегулярная, из нержавеющей стали	2x2x0,2	16	850	2,4	$35 \cdot 10^3$	130	H <sub>2</sub> O-H <sub>2</sub> O
	3x3x0,2	16	950	3	$31 \cdot 10^3$	83	
	2x2x0,2	100	1760	2,2	$30 \cdot 10^3$	98	
	4x4x0,2	100	2700	4,1	$65 \cdot 10^3$	51	
Кольца из сетки с перегородкой	3,4x3,1	100	3000	1,8	$66 \cdot 10^3$	53	вода
	5,1x5,1	100	4100	3	$109 \cdot 10^3$	45	
Регулярная насадка, рулоны	1200 отверстий на 1 см <sup>2</sup> сетки нерж. сталь	13,3	2200	9,1	$24 \cdot 10^3$	102	
		27	3200	9,4	$35 \cdot 10^3$	110	
	Тоже из латуни	27	4200	8,6	$49 \cdot 10^3$	157	

Из представленных данных видно, что значения ВЭТС для регулярной насадки в несколько раз превышают ВЭТС для нерегулярных насадок. Однако, за счет значительно большей пропускной способности и меньшего гидравлического сопротивления на единицу высоты колонны, регулярные структуры являются более предпочтительными для проведения крупномасштабных процессов разделения изотопных смесей.

В последние годы появилось большое количество работ, направленных на создание регулярных насадок различной конфигурации, предназначенных для реализации различных тепло- и массообменных процессов. Интересной представляется разработка, описанная в работах [165, 168]. Это - ленточная насадка, представляющая собой горизонтальные гофрированные ленты и

плоские вертикальные листы, заключенные в каркас из металлических стержней, уголков, полых трубок или проволоки (см. рис. 1.13). Насадка может изготавливаться из металла или неметаллических материалов, устойчивых к среде, в которой будет работать насадка.

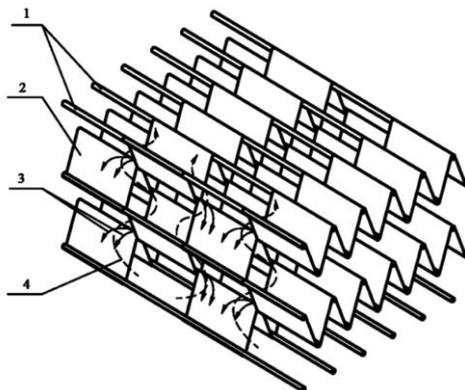


Рис. 1.13. Ленточная насадка [165]:

1 – прутья каркаса, 2 – ленты, 3 – жидкая фаза, 4 – газовая фаза

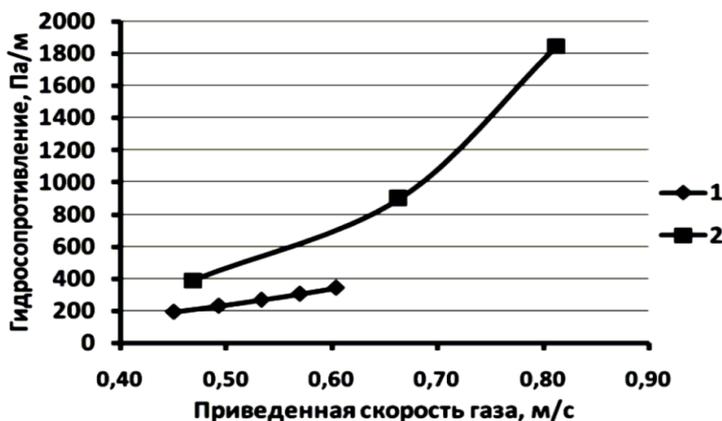


Рис. 1.14. Сравнение гидравлического сопротивления колец Рашига и ленточной насадки [165]

1 - кольца Рашига, 2 – ленточная насадка

В работе [165] представлены результаты исследования гидравлического сопротивления ленточной насадки в сравнении с насадкой из колец Рашига при различных нагрузках по газу и жидкости (рис. 1.14). В качестве рабочих сред использовались воздух и вода. Показано, что при практически равных значениях эквивалентных диаметров ленточной насадки и колец Рашига, гидравлическое сопротивление регулярной насадки 1,5–2 раза ниже, чем нерегулярной.

В настоящее время наибольшее распространение получили регулярные насадки, изготовленные из гофрированных пластин из тонкого листового

металла или проволоки, которые располагаются под определенным углом к центральной оси колонны ( $30^\circ$  - тип насадки X,  $45^\circ$  - тип насадки Y) или образуют сотовую структуру ( $0^\circ$ ) [169, 170]. При этом геометрия движения потоков газа и жидкости определяется расположением гофр относительно друг друга. Удельная поверхность таких насадок составляет от 40 до  $900 \text{ м}^2/\text{м}^3$  [164, 169, 170]. Для равномерной подачи жидкости по сечению колонны используются многоточечные распределители орошения [171].

Швейцарская фирма Зульцер (Sulzer) выпускает регулярные насадки, различных типов (Rombopak, Mellapak, Gauze packings, Katarapak), которые используются для проведения процессов разделения различных смесей методами абсорбции и ректификации [164, 169, 172 - 174]. Регулярная насадка, изготовленная из гофрированных полос, Sulzer CY-типа (Sulzer metal gauze packing, type CY) с удельной поверхностью около  $800 \text{ м}^2/\text{м}^3$ , предназначенная для разделения смесей с близкими свойствами, успешно зарекомендовала себя в составе промышленных установок по производству тяжелой воды в Канаде (значение ВЭТС = 10 см) [1, 2]. Насадка изготавливается из вертикальных полос из нержавеющей стальной сетки, расположенных параллельно на определенном расстоянии друг от друга, которые соединяются между собой с помощью точечной сварки, а упаковка в блоки производится за счет жесткого бандажа гладкими пластинами или пластинами с «лепестками» (рис. 1.15).



Рис. 1.15. Элементы насадки фирмы Sulzer [169]:  
а - CY-типа, гладкий бандаж; б - Katarapak-SP, бандаж с «лепестками»

Насадки Sulzer CY-типа являются, пожалуй, наиболее эффективными из выпускаемых промышленным образом регулярных насадок, причем основным их достоинством, наряду с небольшими значениями ВЭТС (от 8 см до 23 см в зависимости от давления и нагрузки), является слабая зависимость от диаметра колонны. По данным разработчика, насадка остается

эффективной вплоть до диаметра 1,8 м. Это означает, что при линейной скорости газа 1,1 м/с пропускная способность колонны диаметром 1,8 м составит более 10000 м<sup>3</sup>/ч. Насадка предназначена для работы в диапазоне давлений 0,001– 1 атм при плотности орошения не менее 0,05 м<sup>3</sup>/м<sup>2</sup>·ч. [169]

Насадка такого типа была исследована при изучении фазового изотопного обмена воды применительно к решению задачи очистки воздуха от паров тритированной воды при различной влажности воздуха и температурах не ниже комнатной [73 - 75]. В данных работах на колонне диаметром 62 мм и высотой насадочного слоя 96 см были изучены массообменные характеристики процесса ФИО на насадках Sulzer CY-типа, изготовленных из оксидированной меди и нержавеющей стали. В работе [74] показано, что медная насадка имеет большую эффективность, чем аналогичная насадка из нержавеющей стали. Так, например, при температуре 40°С и линейной скорости газа-носителя 1,85 м/с значения ВЕП составили 6,6 см и 45 см соответственно. Также отмечается, что важным фактором эффективности массообмена является степень смоченности насадки. Так, в работе [175] приводятся данные о том, что при проведении процесса при атмосферном давлении, температуре 20 °С и влажности воздуха менее 100% значения ВЭТС составили для насадки из нержавеющей стали в сухом состоянии 370,7 см, а после ее смачивания методом затопления колонны – 24,2 см. Аналогичная тенденция была получена для медной насадки – при 12°С и том же потоке воздуха значения ВЕП составили 8,0 см и 6,0 см для сухой и влажной насадки [75]. По мнению авторов, это связано с изменением динамической задержки жидкости на насадке, которая для мокрой насадки оказывается почти в 10 раз больше. Динамическая задержка также влияет на гидравлическое сопротивление насадки, которое при потоке воздуха 12 м<sup>3</sup>/ч для насадки из нержавеющей стали в сухом состоянии составило 15 мм. рт. ст./м, а во влажном – 60,0 мм. рт. ст./м [175].

Особое внимание следует уделить вопросу о коэффициенте масштабного перехода. В работе [75] показано, что для Sulzer CY-типа при изменении диаметра колонны от 32 мм до 110 мм при одинаковых нагрузках по газу (линейная скорость газа в сечении колонны 1,1 м/с) в сопоставимых условиях массообменные характеристики процесса ФИО не зависят от диаметра.

В работах [176, 177] представлены результаты исследования влияния способа пуска колонны диаметром 60 мм и высотой насадочного слоя 1,12 м с насадкой Sulzer Mellapak 750.Y из нержавеющей стали на эффективность процесса. Испытания проводили в режиме ректификации воды природного изотопного состава при атмосферном давлении. Изотопный анализ проводился по дейтерию и кислороду-18. Были исследованы такие режимы пуска колонны, как традиционное предварительное «захлебывание» колонны за счет большого потока пара, создание пленки жидкости за счет конденсации пара на предварительно охлажденной поверхности насадки, предварительное затопление всего слоя насадки жидкостью с последующим сливом, а также заполнение колонны водой с последующим непрерывным орошением насадки до установления заданной нагрузки. В работах отмечается, что разница в значениях ВЭТС может достигать 2,5 раз. Наилучшие результаты по эффективности разделения были получены при запуске с непрерывным орошением насадки во время слива предварительно созданного столба жидкости в колонне. Значение ВЭТС в этом случае составило  $8,0 \pm 0,5$  см при удельной нагрузке по воде  $5660 \text{ кг/м}^2 \cdot \text{ч}$  [176, 177]. Аналогичные исследования [177] применительно к процессу ФИО с использованием насадки Sulzer из нержавеющей стали и оксидированной меди показали, что при одинаковых способах пуска колонны значения ВЭТС для медной насадки оказываются примерно в 2 раза ниже, чем для стальной, что хорошо согласуется с данными работы [74].

В России в рамках создания импортозамещающих альтернативных регулярных насадок проводятся работы в ряде научных организаций. Так, например, в РНЦ «Прикладная химия» разработана регулярная насадка «ГИПХ» различных модификаций из гофрированных металлических сеток полотняного плетения [164]. Насадка изготавливается в виде блоков (пакетов) высотой 120 – 150 мм в виде упругого эллипса размером больше диаметра колонны, что обеспечивает ее установку в царгу без зазора со стенкой. Вид насадки представлен на рис. 1.16.

Проведенные в работе [164] исследования влияния высоты гофра насадки ГИПХ на эффективность разделения показывают, что при увеличении высоты гофра с 3,5 до 6 мм эффективность разделения снижается примерно в 1,4 раза.

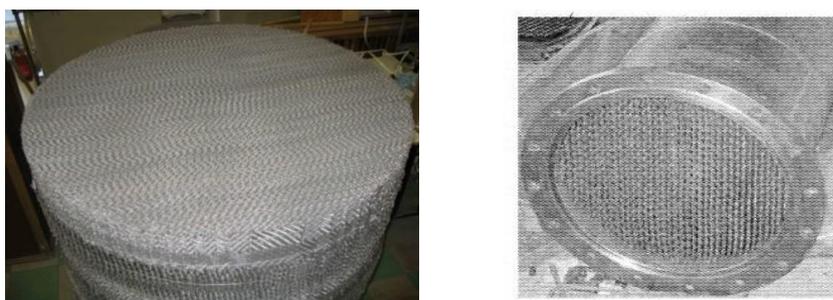


Рис. 1.16. Насалка типа ГИПХ – вил пакета и насалка в папге

В таблице 1.12 представлены результаты сравнения насадок ГИПХ с насадками фирмы Зульцер, полученные на промышленных колоннах диаметром 200 – 1400 мм при ректификации различных смесей. [164]

Таблица 1.12

Сравнительные характеристики регулярных насадок ГИПХ и Sulzer [164]

Тип насадки	Эффективность, ЧТСР/м	Нагрузочный фактор $F^*$ , $\text{кг}^{0.5}/(\text{с}\cdot\text{м}^{0.5})$	Съем продукции с единицы объема, $I^{**}$ , $\text{кг}/\text{м}^3\cdot\text{с}$
ГИПХ-6	6	2.5	18
ГИПХ-8	8	1.9	18.2
ГИПХ-10	10	1.7	20.4
Sulzer BX	6	1.1	7.9
Sulzer CY	10	0.9	10.8
Sulzer Mellapak 750 Y	5.8	1.6	11.1

\*  $F = w \cdot \rho_p^{0.5}$ , где  $w$  – скорость паров в свободном сечении колонны, м/с;  $\rho_p$  – плотность пара,  $\text{кг}/\text{м}^3$ .

\*\*  $I = G \cdot n = w \cdot \rho_p \cdot n = F \cdot n \cdot \rho_p^{0.5}$ , где  $n$  – число теоретических ступеней разделения (ЧТСР);  $G$  – удельный поток пара,  $\text{кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$ .

В работе авторы делают заключение о том, что насадки ГИПХ превосходят по своим характеристикам насадки фирмы Зульцер различных типов. Однако, поскольку в работе не указаны условия проведения данных исследований и состав разделяемых смесей, то можно лишь надеяться на корректность проведенного сопоставления и что приведенные в таблице данные можно напрямую переносить на процесс ректификации воды под вакуумом. Проведенная авторами [164] оценка показала, что за счет замены тарельчатых колонн на насадку ГИПХ снижение высоты ректификационных колонн может составить от 1,5 до 3 раз в зависимости от состава разделяемых смесей.

Еще одной российской разработкой в области создания эффективных регулярных насадок является насадка РЛВН (рулонная ленточно-винтовая

насадка), разработанная в РХТУ им. Д.И. Менделеева [178, 179]. Насадка изготавливается из сетки из нержавеющей стали путем намотки под углом друг к другу либо только гофрированных лент [179], либо поочередно гофрированных и плоских лент [178]. Особенностью РЛВН является то, что высота блока обычно соответствует высоте царги, в отличие от насадок Sulzer и ГИПХ, имеющих стандартные высоты блоков [178]. В работе [160] приводятся результаты испытаний РЛВН с высотой гофра 5 мм и углом намотки  $45^\circ$  в процессе ректификации воды при атмосферном давлении при скоростях пара от 1,5 до 2,5 м/с. В работе показано, что при проведении процесса в обычном «пленочном» режиме при увеличении нагрузки от 0,6 до 0,95 от ее предельного значения значение ВЭТС слабо возрастает с 11,6 до 12,5 см. При проведении процесса в «затопленном» режиме, когда насадка полностью залита водой, а пар барботирует через слой воды, при таком же изменении нагрузки наблюдается обратная зависимость – ВЭТС уменьшается от 22 до 13 см [160]. Следует также обратить внимание на то, что значения ВЭТС, полученные для РЛВН в данной работе, несколько превышают характеристики насадок Sulzer и ГИПХ [2, 164], однако она, по нашему мнению, является вполне перспективной для применения в отечественных установках ректификации.

В заключение следует отметить, что, несмотря на большое количество публикаций, посвященных исследованию свойств различных видов насадок, провести сравнение их характеристик не всегда представляется возможным. Это связано в первую очередь, с тем, что насадки испытывались в разных условиях при разделении различных смесей, свойства которых могут сильно отличаться. Кроме этого, поскольку ВЭТС определяется по результатам колонных испытаний, то на ее величину могут оказывать влияние особенности конструкции колонны и распределяющих устройств. Таким образом, экстраполяция литературных данных на исследуемый в работе процесс ректификации воды для разделения изотопов водорода может приводить к значительным ошибкам. Учитывая особенности использования ректификации воды для разделения изотопов водорода как процесса тонкого разделения, требующего большого количества теоретических ступеней разделения, к характеристикам контактных устройств предъявляются очень высокие требования, так как при проектировании разделительных установок любая ошибка может приводить как к необоснованному увеличению объема

разделительной аппаратуры, так и к недостаточной разделительной способности установок. В связи с этим хочется подчеркнуть актуальность проведения собственных экспериментальных исследований для получения систематизированной базы данных по характеристикам эффективных насадок в конкретной области условий проведения процесса разделения изотопов водорода вакуумной ректификацией воды.

#### 1.4.3. Перспективы совершенствования технологии ректификации воды

Основными препятствиями для развития технологии изотопной очистки тяжелой воды в XX веке и легководных тритийсодержащих ЖРО являлось отсутствие эффективных контактных устройств с большой пропускной способностью, а также значительные энергозатраты для проведения процесса. Анализ современного состояния работ показал значительные успехи в области создания контактных устройств регулярного типа, которые могут использоваться для решения масштабных задач разделения изотопов водорода методом ректификации.

Особое внимание следует уделить вопросу об энергозатратах на ректификацию воды. Действительно, испарение воды требует значительных энергетических затрат вследствие высоких значений теплоты испарения воды (см. например, табл. 1.1) [1, 2] При этом следует отметить, что снижение температуры процесса за счет его проведения под вакуумом не приводит к уменьшению энергозатрат вследствие слабой зависимости теплоты испарения от температуры.

Для решения проблемы экономии энергии и ректификации воды предлагались варианты использования комбинирования тепловой схемы процесса с паротурбинной установкой атомной или тепловой электростанции и утилизации тепла пара низкого давления [1, 2, 117].

Наибольший интерес представляют предложения по рекуперации тепла за счет использования теплового насоса по аналогии с процессом ректификации аммиака [1, 2].

Новые перспективы использования ректификации воды в изотопном производстве открываются за счет появления чиллеров с широким диапазоном мощности. Они представляют собой холодильные агрегаты, которые предназначены для нагрева или охлаждения жидких теплоносителей. Чиллер состоит из компрессора, в котором фреон сжимается

до необходимого давления, конденсатора, в котором фреон отдает тепло (теплота конденсации фреона) и конденсируется, испарителя, в котором фреон «забирает» тепло и испаряется, и расширительного устройства для охлаждения фреона перед подачей в испаритель. Роль расширительного устройства может выполнять дроссельный вентиль (охлаждение фреона осуществляется за счет расширения жидкости и уменьшения ее давления) или терморегулирующий вентиль (ТРВ). [180, 181] Установка ректификации воды с тепловым циклом на базе чиллера была реализована в РХТУ им. Д.И. Менделеева [181, 182]. В данной схеме по отношению к чиллеру куб ректификационной колонны является конденсатором, а емкость с оборотной водой, подаваемой в конденсатор колонны – испарителем. При этом энергозатраты определяются количеством энергии, которое требуется для сжатия фреона, что значительно меньше, чем требуется для испарения воды [181, 182].

Испытания этой схемы были проведены в составе лабораторной ректификационной установки с колонной высотой 3 м и диаметром 300 мм и показали возможность снижения потребляемой мощности примерно в 2,4 раза по сравнению с традиционным способом испарения воды за счет внешнего подвода тепла, а с учетом затрат на конденсацию – до 3 раз [182]. При этом авторы отмечают, что в случае отказа от использования промежуточного водяного контура возможно добиться дальнейшего снижения энергозатрат на проведение ректификации воды под вакуумом. При этом автор [181] высказывает предположение о возможности снижения энергозатрат до уровня, сопоставимого с затратами на ректификацию аммиака, что позволит повысить перспективы использования ректификации воды под вакуумом как конкурентоспособной технологии для производства тяжелой воды из природного сырья.

Таким образом, современный уровень технологии позволяет рассматривать ректификацию воды под вакуумом как перспективный и безопасный способ решения различных по масштабам задач разделения изотопов водорода, в том числе, несмотря на низкие значения однократного разделительного эффекта, и для детритизации тяжелой воды.

## 1.5. Математическое моделирование ректификационных процессов

Математическое моделирование разделения изотопов водорода при ректификации воды с целью проведения проектных и проверочных расчетов (как одиночных колонн, так и разделительных каскадов, в том числе – в нестационарном состоянии) предпринималось в разные годы разными авторами [183-186]. Большинство предложенных моделей рассматривает общий случай многокомпонентной ректификации, что предполагает запись уравнений равновесия и материального баланса по каждому компоненту смеси. Все они без исключения базируются на более общих моделях, применимых не только в случае ректификации воды, но и любой смеси веществ, например, изотопных форм водорода (эта задача рассматривается в литературе чаще всего).

В соответствии с возможностью описывать нестационарное состояние колонны, а также заложенными в модель приближениями и допущениями существующие модели можно разбить на три основные группы.

1. *Динамическое моделирование с использованием понятия теоретической ступени разделения (ТСР)* [187, 188]. В отсутствие стационарного состояния колонн (пусковой период, изменения в составе сырья, варьирование внешних и внутренних потоков, периодическая ректификация) моделирование процесса многокомпонентной ректификации предполагает решение системы обыкновенных дифференциальных уравнений, выражающих материальный баланс на  $i$ -й ТСР: по  $j$ -му компоненту:

$$\frac{dh_{ij}}{dt} = F_i x_{F,ij} + L_{i+1} x_{i+1,j} - (L_i - S_i^L) x_{ij} + (V_{i-1} - S_{i-1}^V) y_{i-1,j} - V_i y_{ij}, \quad (1.14)$$

в целом

$$\frac{dH_i}{dt} = F_i + L_{i+1} - L_i + V_{i-1} - V_i - S_i^L - S_{i-1}^V, \quad (1.15)$$

и тепловой баланс

$$\frac{dQ_i}{dt} = F_i q_{F,i} + L_{i+1} q_{L,i+1} - (L_i - S_i^L) q_{L,i} + (V_{i-1} - S_{i-1}^V) q_{V,i-1} - V_i q_{V,i} + E_i, \quad (1.16)$$

где  $h$  – задержка компонента на ТСР,  $H$  – общая задержка на ТСР,  $Q$  – суммарная энтальпия всех компонентов на ТСР,  $F$  – питающий поток, поступающий на ТСР,  $S^L$  и  $S^V$  – потоки отбора с ТСР в виде жидкости и пара

соответственно,  $L$  и  $V$  – внутренние потоки жидкости и пара соответственно,  $x$ ,  $y$  и  $x_F$  – мольные доли компонента в жидкости, паре и питании соответственно,  $q_L$ ,  $q_V$  и  $q_F$  – удельные энтальпии соответствующих потоков,  $E$  – тепловая мощность, выделяемая или поглощаемая на ТСР (в том числе вследствие радиоактивного распада).

Помимо этого в модель закладываются алгебраические уравнения, описывающие парожидкостное равновесие на ТСР, зависимости энтальпии жидкости и пара от температуры, а также гидродинамические и массообменные характеристики контактного устройства колонны.

Необходимость решения смешанной системы дифференциальных и нелинейных алгебраических уравнений с размерностью  $N \times (4C+8)$  (где  $N$  – ЧТСР,  $C$  – число разделяемых компонентов) привела автора работы [189] к идее об описании целых групп ТСР в колонне как отдельных ТСР с КПД по Мэрффри более 100% (*supertrays*, или «супертарелки»). Такой подход действительно позволяет получить хорошее согласие между теорией и экспериментом и при этом в десятки раз сократить объем вычислений. Однако результат в значительной мере зависит от способа разбиения колонны на «супертарелки», который зачастую неочевиден и, кроме того, должен корректироваться в ходе расчетов. В связи с развитием возможностей компьютерной техники авторы компьютерных программ для динамического моделирования предпочитают использовать классическое понятие ТСР [190, 191].

2. *Динамическое моделирование без использования гипотезы о ТСР* [123]. В рамках другого подхода, более строгого, но и более трудоемкого, ректификационная колонна разбивается по высоте (координата  $z$ ) на малые участки (не более 1-2 мм), для каждого из которых решаются уравнения массопереноса каждого  $j$ -го компонента смеси в жидкой и паровой фазе:

$$\frac{\partial(h_L x_j)}{\partial t} = \frac{\partial(Lx_j)}{\partial z} - K_{Lj}\sigma[x_j - x_j^*(\mathbf{y})], \quad (1.17)$$

$$\frac{\partial(h_V y_j)}{\partial t} = -\frac{\partial(Vy_j)}{\partial z} + K_{Vj}\sigma[y_j - y_j^*(\mathbf{x})]. \quad (1.18)$$

Здесь  $h_L$  и  $h_V$  – задержки по жидкости и пару на единице высоты,  $K_L$  и  $K_V$  – коэффициенты массопередачи компонента, выраженные по жидкой и паровой фазе соответственно,  $\sigma$  – сечение колонны,  $\mathbf{x}$  и  $\mathbf{y}$  – векторы

концентраций компонентов, \* символизирует равновесную концентрацию. Модель содержит также уравнения, описывающие термодинамическое равновесие, и формулы для определения коэффициентов массопередачи. При интегрировании системы уравнений в частных производных предполагается, что потоки жидкости и пара постоянны в пределах  $i$ -го участка колонны, так что для каждого из них выполняются соотношения материального и теплового баланса:

$$F_i + L_{i+1} - L_i + V_{i-1} - V_i - S_i^L - S_{i-1}^V = 0, \quad (1.19)$$

$$F_i q_{F,i} + L_{i+1} q_{L,i+1} - (L_i - S_i^L) q_{L,i} + (V_{i-1} - S_{i-1}^V) q_{V,i-1} - V_i q_{V,i} + E_i = 0. \quad (1.20)$$

Интегрирование системы производится методом конечных разностей.

Аналогичный подход, названный авторами [192] «аналоговой моделью», в приложении к описанию стационарного состояния колонны может использоваться для определения ВЭТС в тех случаях, когда коэффициенты массопередачи для всех компонентов близки и понятие ТСР имеет, таким образом, физический смысл.

3. *Моделирование стационарного состояния* [193, 194]. Это самый популярный подход к проведению расчетов установок многокомпонентной ректификации. В рамках данного подхода система уравнений равновесия и материального баланса по каждому компоненту  $j$  записывается в матричной форме:

$$\begin{bmatrix} B_{1j} & C_{1j} & 0 & \dots & 0 & 0 & 0 \\ A_{2j} & B_{2j} & C_{2j} & \dots & \dots & 0 & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & A_{ij} & B_{ij} & C_{ij} & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & 0 & \dots & \dots & A_{N-1,j} & B_{N-1,j} & C_{N-1,j} \\ 0 & 0 & 0 & \dots & 0 & A_{Nj} & B_{Nj} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} x_{1j} \\ x_{2j} \\ \dots \\ x_{ij} \\ \dots \\ x_{N-1,j} \\ x_{Nj} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} D_{1j} \\ D_{2j} \\ \dots \\ D_{ij} \\ \dots \\ D_{N-1,j} \\ D_{Nj} \end{bmatrix}$$

где  $A_{ij} = L_{i-1}$ ,  $B_{ij} = -L_i - S_i^L - K_{ij}(V_i + S_i^V)$ ,  $C_{ij} = K_{i+1,j}V_{i+1}$ ,  $D_{ij} = F_i x_{F,ij}$ ,  $K_{ij}$  – коэффициенты парожидкостного равновесия.

Размерность каждой матрицы равна  $N \times N$ , причем сами матрицы имеют тридиагональный вид: массообмен имеет место только между соседними ТСР. Отыскание решения (векторов  $x_i$ ) каким-либо итерационным методом (например, методом Ньютона-Рафсона) при современном уровне развития численных методов и компьютерной техники не представляет

сложности. При этом значения внутренних потоков  $L_i$  и  $V_i$ , которые определяются не только заданием входящих и выходящих потоков и флегмовым числом, но в общем случае и уравнениями теплового баланса, корректируются в ходе решения.

На основе данного подхода были созданы такие известные программы для расчета установок разделения изотопов, как CRYDIS-2 [195] и FLOSHEET [184]. Последняя представляет собой комплекс для расчета совмещенных процессов ректификации воды, ректификации водорода и изотопного обмена в системе «вода – водород». С ее помощью проводилось моделирование сложных систем разделения изотопов водорода для термоядерных установок [196]. Позже код FLOSHEET вошел в состав программного пакета CFTSYM для динамического моделирования топливного цикла ITER [197].

Для проведения расчета с помощью программы типа FLOSHEET необходимо изначально задавать и далее варьировать до получения удовлетворительного результата множество таких параметров, как входящие и выходящие потоки, ЧТСР, флегмовое число и др. При проведении проектных расчетов это следует расценивать как неизбежное неудобство, заставляющее перебирать огромное количество вариантов компоновки разделительного каскада. Кроме того, указанные программы оперируют характеристиками контактного устройства лишь одного типа (зачастую – даже неполным набором таких характеристик), что является уже существенным недостатком, ограничивающим возможности проектирования.

## 1.6. Выводы из литературного обзора

1. Задачи разделения изотопов водорода являются актуальными для стран, эксплуатирующих тяжеловодные реакторные установки.

2. Основным методом изотопной очистки тяжеловодного замедлителя и теплоносителя в настоящее время является метод низкотемпературной ректификации водорода в сочетании с каталитическим обменом водорода с водой. Данный метод, несмотря на преимущества, обусловленные большими значениями коэффициента разделения, является взрывоопасным, что создает проблемы при его использовании в условиях высокого содержания трития.

3. Ректификация воды под вакуумом является наиболее простым и безопасным способом разделения изотопов водорода, однако, вследствие малых значений коэффициента разделения и значительных энергетических затрат, используется в ограниченном масштабе.

4. В России проводятся работы, направленные на создание высокоэффективных контактных устройств для осуществления процессов ректификации. Одним из примеров удачных отечественных разработок является регулярная рулонная ленточно-винтовая насадка, обладающая высокой пропускной способностью и хорошей разделительной способностью.

5. Существующие математические модели описания процесса ректификации рассматривают общий случай многокомпонентной ректификации с итерационным подходом к решению поставленной задачи. При этом в расчет закладываются характеристики одного контактного устройства, что является недостатком при моделировании каскадов тонкого разделения с сокращением потоков.

6. Создание новых высокоэффективных контактных устройств регулярного типа, а также появление технических возможностей контроля и регулировки больших потоков жидкости и пара, наряду с предпосылками для реализации рекуперации тепла, открывают новые перспективы для использования метода ректификации воды под вакуумом как альтернативного способа решения масштабных задач депротизации и детритизации тяжеловодного замедлителя и теплоносителя реакторных установок.

## 2. МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

### 2.1. Методика проведения экспериментов на лабораторных установках

#### 2.1.1. Методика проведения экспериментов на лабораторном стенде с колоннами диаметром до 150 мм

Испытания проводились в РХТУ им. Д.И. Менделеева на лабораторной установке, предназначенной для проведения гидродинамических и массообменных испытаний регулярных и нерегулярных насадочных контактных устройств в процессе ректификации воды под вакуумом. Работы проводились с использованием воды природного изотопного состава. Принципиальная схема установки представлена на рисунке 2.1.

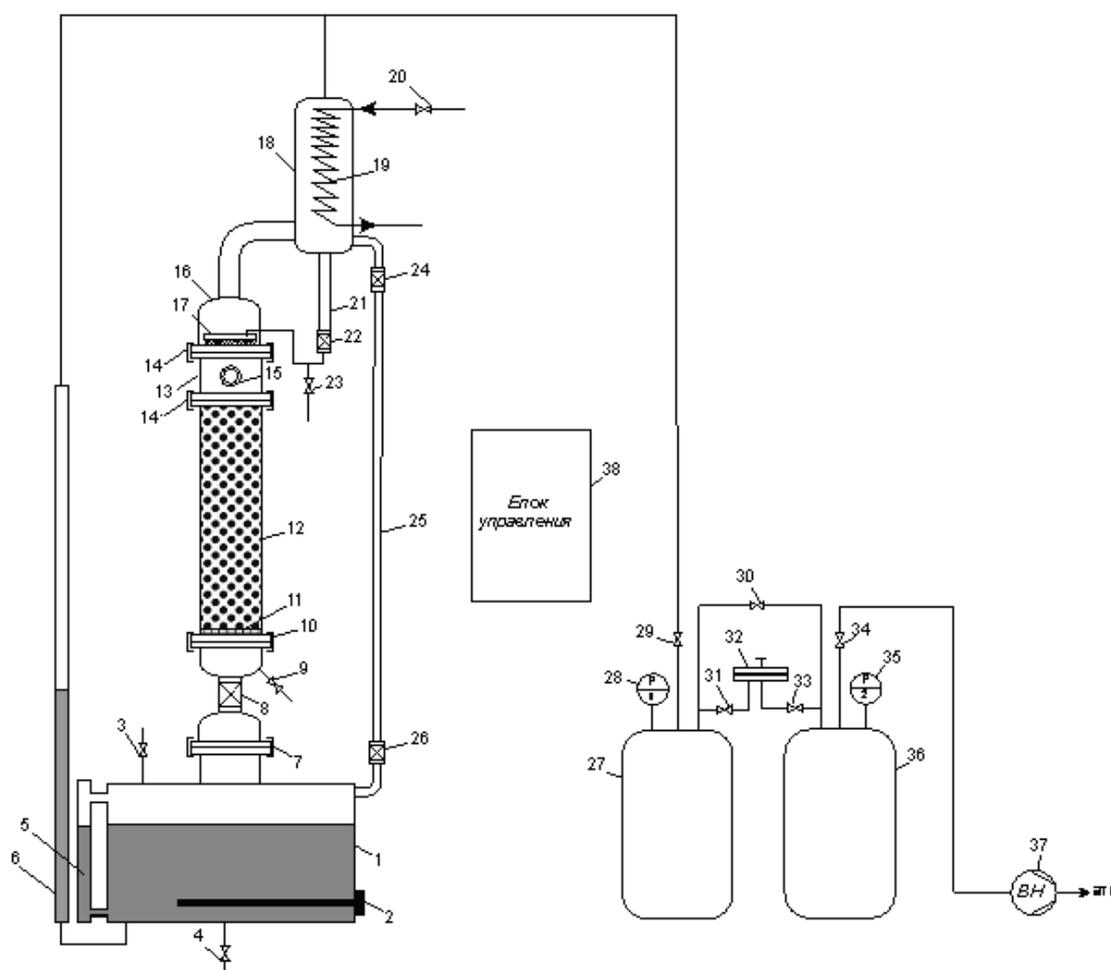


Рис. 2.1. Принципиальная схема лабораторной установки ректификации воды с колонной диаметром до 150 мм

1 – куб-испаритель; 2 – ТЭНы; 3,4,8,9,20,22, 23,24,26, 29-31,33,34 – краны; 5,6,21 – мерные трубки; 7,10,14 – соединение типа CLAMP; 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

Куб-испаритель (1) колонны имеет объем 50 л и снабжен погружными нержавеющими ТЭНами (2) суммарной мощностью 36 кВт (9 ТЭНов по 4 кВт). Один из ТЭНов имеет возможность регулировки мощности от 0 до 4 кВт, что позволяет плавно регулировать мощность нагрева от 0 до 36 кВт и обеспечивает подачу потока пара до 54 кг/час.

Залив разделяемой смеси осуществляется через кран (3), а слив – через кран (4), который также используется для отбора проб воды из куба. Для измерения уровня жидкости в кубе служит мерная трубка (5), а вторая мерная трубка (6) соединена с линией рабочего вакуума, что позволяет по разнице уровней в трубках (6) и (5) определять гидравлическое сопротивление колонны. Для присоединения к кубу колонны и других элементов служит CLAMP (7) с Ду = 150 мм. Между кубом и колонной находится вставка из двух эллиптических днищ, соединенных шаровым краном (8) диаметром 2 дюйма. Она служит для обеспечения возможности отсоединения колонны от куба при изучении способов запуска колонны. В верхнем эллиптическом днище находится также кран (9) для отбора проб воды из нижней части колонны.

Верхнее эллиптическое днище присоединяется к крану (8) при помощи трубной резьбы, уплотненной лентой ФУМ. Таким образом, меняя диаметр верхнего днища, обеспечивается возможность устанавливать на куб (1) колонны различного диаметра до 150 мм. Колонна (12) присоединяется при помощи соединения CLAMP (10). Использование таких соединений позволяет присоединять царги колонны диаметром 50 – 150 мм и высотой от 1 м до 3 м. В настоящей работе использовали колонны диаметром 60 мм и 120 мм с высотой насадочного слоя 1 мм.

Для проведения испытаний насыпных насадок царга колонны (12) в нижней части имеет опорную решетку (11). Над колонной установлена вставка (13), присоединяемая при помощи двух соединений CLAMP (14), и снабженная смотровым окном (15) для наблюдения за работой распределителя орошения (17).

Выходящий из колонны пар попадает в конденсатор (18), в котором на змеевиках (19), охлаждаемых проточной водой, подаваемой через кран (20), происходит конденсация и образование возвратного потока флегмы. Для измерения потока по колонне служит калиброванная мерная трубка (21), в

нижней части которой установлен кран (22). Отбор проб из головы колонны осуществляется через кран (23).

Для изучения различных вариантов запуска колонны предусмотрена возможность направлять пар из куба непосредственно в конденсатор через паропровод (25) и краны (26) и (24). Это позволяет при закрытом кране (8) заполнить колонну конденсатом для залива слоя насадки для смачивания.

Для создания и поддержания рабочего давления (вакуума) в колонне стенд оснащен вакуумной системой, включающей буферную емкость рабочего давления (27) с вакуумметром (28), буферную емкость нулевого давления (36) с электроконтактным вакуумметром (35), механический регулятор давления (32), вакуумный насос (37) и систему кранов (29–31, 33–34). Управление стендом осуществляется с помощью единого блока управления (38).

Перед началом эксперимента в колонну загружалась исследуемая насадка. После проверки установки на герметичность, заполняли дистиллированной водой куб-испаритель (1) примерно на 2/3 объема, после чего включали вакуумный насос (37) и устанавливали рабочее разрежение в колонне. Далее проводили ее включение по одному из трех вариантов способов осуществления пуска.

#### *Способ 1. Включение без захлебывания при заданной нагрузке .*

Для соединения колонны с испарителем открывали кран (8), подавали охлаждающую воду в конденсатор (18) и включали нагрев необходимого количества ТЭНов (2) в кубе-испарителе (1) в соответствии с требуемым потоком пара по колонне.

После достижения температуры кипения в испарителе (1) при заданном давлении, пары воды начинали подниматься по колонне (12), прогревая насадку и вытесняя воздух в буферную емкость рабочего давления. При этом уровень воды в уровнемере (6) начинал подниматься. Разность уровней в уровнемерах (6) и (5) соответствует гидравлическому сопротивлению колонны  $\Delta H$ .

После прогрева колонны за счет конденсации пара в конденсаторе (18) возникал флегмовый поток воды, который перед подачей в колонну определяли путем измерения времени заполнения калиброванного объема в уровнемере (21) при закрытом положении крана (22). После чего для подачи

флегмы на орошение насадки в колонне (12) кран (22) переводили в открытое положение. Повторяли измерение потока несколько раз через 10 мин. После того, как поток переставал изменяться, считали, что в колонне установился заданный режим.

### *Способ 2. Включение с захлебыванием*

Для соединения колонны с испарителем открывали кран (8), подавали охлаждающую воду в конденсатор (18) и устанавливали максимальную мощность нагрева ТЭНов (2) в кубе (1). В этом режиме проводили прогрев колонны до появления потока флегмы. После этого снижали мощность нагрева до минимального значения, оставляя включенным один ТЭН.

Далее постепенно увеличивали поток пара по колонне, последовательно включая по одному ТЭНу с интервалом примерно в 5 минут, контролируя при этом гидравлическое сопротивление колонны по перепаду уровней воды в мерных трубках (5) и (6). Кроме этого, визуально контролировали захлебывание колонны, фиксируя появления слоя жидкости в смотровом окне (15). Захлебывание колонны обычно наступает при гидравлическом сопротивлении колонны не менее 300 мм вод. ст.\* на метр (2,88 кПа/м) слоя насадки.

По показаниям приборов на блоке управления (38) определяли минимальную мощность нагрева, при которой происходит захлебывание колонны, и при этой мощности выдерживали колону в течение 5 - 10 мин (чтобы нижняя часть конденсатора заполнилась водой). После этого снижали мощность нагрева до 90-95% от мощности захлебывания и при данном режиме дожидались, когда вода сольется с насадки и гидравлическое сопротивление колонны стабилизируется. Далее устанавливали мощность нагрева, соответствующую заданному режиму эксперимента.

### *Способ 3. Включение с затоплением насадки и последующим непрерывным орошением*

Закрывали кран (8), отсекая колонну от испарителя (1), подавали охлаждающую воду в конденсатор (18). На байпасной линии, соединяющей куб-испаритель (1) с конденсатором (18), открывали краны (24) и (26). С помощью прозрачного шланга из фторопласта через краны (9) и (3)

---

\* Здесь и далее для удобства восприятия значения давлений приводятся с использованием традиционных внесистемных единиц – мм водяного столба (1 мм вод. ст. = 9,806 Па) и атмосферах (1 атм = 101,3 кПа).

соединяли низ колонны (12) и испаритель. После этого устанавливали максимальную мощность нагрева ТЭНов (2) в кубе-испарителе (1).

После достижения температуры кипения в испарителе образующийся пар поступал в конденсатор (18), и формирующаяся флегма начинала заполнять колонну (12). После появления уровня жидкой воды в смотровом окне (15) открывали краны (9) и (3), при этом вода из колонны начинала сливаться в куб при непрерывном орошении слоя насадки конденсатом пара. Далее устанавливали мощность нагрева ТЭНов (2), соответствующую режиму эксперимента. После слива жидкости из колонны, контролируемого визуально по фторопластовой линии, открывали кран (8) для подачи пара в колонну и отсоединяли байпасную линию, закрыв краны (24), (26). Далее колонна работала в заданном режиме.

При проведении *определения пропускной способности* насадки, в колонне (12) с предварительно смоченной насадкой создавали давление, равное 0,1 атм (0,01 МПа). В кубе-испарителе (1) устанавливали мощность нагрева ТЭНов, равную 0,1 от максимального значения. После стабилизации гидравлического сопротивления колонны, определяемого по разнице уровней жидкости в трубках (5) и (6), измеряли поток  $L$  (кг/час) по колонне. Для этого закрывали кран (22) и измеряли время заполнения калиброванного объема уровнемера (21). После этого, увеличивая пошагово мощность нагрева ТЭНов на 2 кВт, повторяли измерения до захлебывания колонны. При приближении к режиму захлебывания устанавливали шаг увеличения мощности нагрева, равный 0,5 кВт.

Повышая рабочее давление в колонне с шагом 0,1 атм, повторяли измерения гидравлического сопротивления и потока по колонне вплоть до атмосферного давления.

По результатам измерений строили графики зависимости гидравлического сопротивления  $\Delta H$  (мм. вод. ст.) от величины потока воды в колонне  $L$  (кг/час) при различном рабочем давлении  $P$  (атм).

Значение предельной пропускной способности насадки  $L_{уд}^*$  [кг/(ч·м<sup>2</sup>)] рассчитывали по величине потока, отнесенной к площади поперечного сечения колонны, соответствующей захлебыванию колонны, при котором наблюдалось появление жидкости в смотровом окне (15). На

графике оно соответствовало точке перегиба кривой, при которой наблюдалось начало участка резкого роста гидравлического сопротивления.

Максимальную рабочую нагрузку  $L_{уд, max}$  [кг/(ч·м<sup>2</sup>)] принимали равной 80% от предельной  $L_{уд}^*$ .

Эксперименты по определению высоты эквивалентной теоретической ступени разделения определяли при рабочем давлении 0,2 атм (0,02 МПа), при нагрузке, соответствующей предельной рабочей нагрузке ( $L_{уд, max}$ ) для каждого образца насадки. Эксперименты проводили с использованием воды природного изотопного состава.

После установления в колонне стационарного температурного колонны каждые 12 часов отбирали пробы для изотопного анализа из нижней (через кран (9)) и верхней (через кран (23)) частей колонны.

#### 2.1.2. Методика проведения экспериментов на лабораторном стенде с колонной диаметром 250 мм

Испытания насадок в колоннах большого диаметра проводились на лабораторном стенде, принципиальная схема и внешний вид которого представлена на рис. 2.2 и 2.3.

Схема установки аналогична описанной в разделе 2.1.1. Основным отличием является наличие узла рекуперации энергии на основе фреонового теплового насоса (6) с двумя дополнительными циркуляционными водяными контурами – нагрева (8) и охлаждения (9), позволяющими осуществлять как нагрев куба при помощи змеевиков с циркулирующей горячей водой, так и охлаждение конденсатора при помощи змеевиков с циркулирующей холодной водой. При этом за счет возврата тепла конденсирующихся паров в куб достигается существенное снижение потребляемой электрической мощности и расхода охлаждающей воды.

В установке использовалась насадочная колонна с внутренним диаметром 250 мм (за счет использования соединений типа CLAMP её диаметр может быть увеличен до 300 мм) и высотой 1 м или 3 м. Куб колонны (1) имеет объем 150 л и снабжен погружными нержавеющими ТЭНами (2) суммарной мощностью 72 кВт (6 трехфазных ТЭНов по 12 кВт). Один из ТЭНов по одной фазе имеет возможность регулировки мощности от 0 до 4 кВт. Таким образом, возможно плавно регулировать мощность нагрева

от 0 до 72 кВт, что соответствует потоку испаряемой воды 100 кг/час (с учетом тепловых потерь).

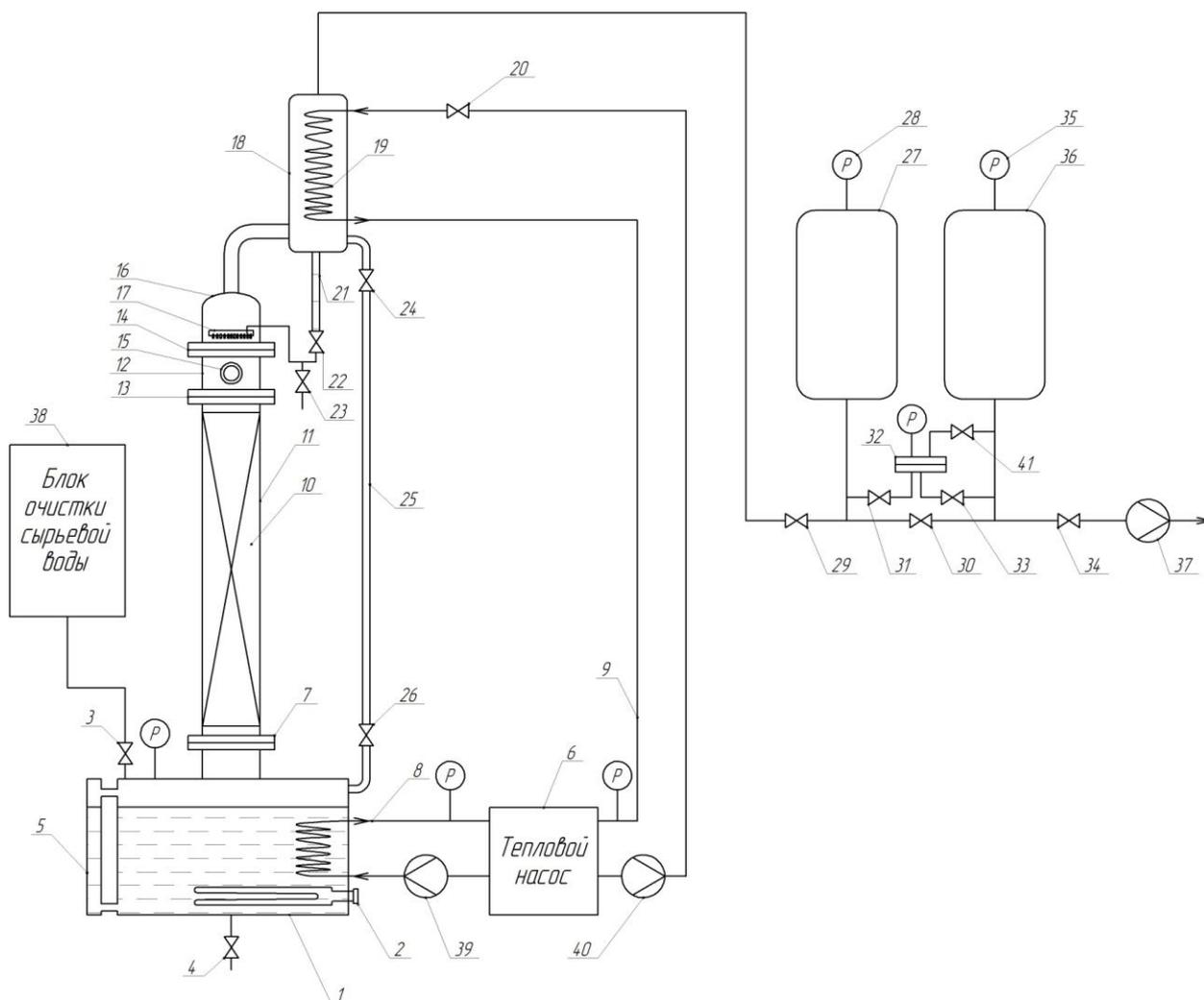


Рис. 2.2. Принципиальная схема лабораторной установки ректификации воды с колонной диаметром 250 мм:

1 – куб; 2 – ТЭНы; 3,4,20,22, 23,24, 26, 29-31, 33, 34 ,41– краны; 5, 21 – мерные трубки; 6 – тепловой насос; 7, 13, 14 – фланец; 8 – контур нагрева; 9 – контур охлаждения; 10 – разделительные элементы, 11 – колонна; 12 – 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 очистки сырьевой воды; 39, 40 – центробежные насосы

Методика пуска и работы установки аналогична представленной в разделе 2.1.1 за исключением того, что после установления теплового и гидродинамического режима в колонне ТЭНы выключали, подключали тепловой насос и дальнейшее теплоснабжение колонны осуществлялось за счет возврата тепла конденсации пара на нагрев в кубе при помощи

фреонового теплового цикла. Это позволило увеличить поток пара и обеспечить необходимую нагрузку при проведении опытов.



Рис. 2.3. Лабораторный стенд с колонной диаметром 250 мм  
1 – колонна диаметром 250 мм, высотой 3 м; 2 – испаритель; 3 – конденсатор;  
4 – вакуумная система; 5 – чиллер (фреоновый); 6 – автоматизированный блок  
управления; 7 – система очистки питающей воды (обратный осмос)

В заключение следует отметить, что лабораторные испытания в рамках данной работы проводились с использованием колонны высотой 1 м. После окончания экспериментов была установлена колонна диаметром 250 мм высотой 3 м (рис. 2.3), на которой проводились предварительное тестирование блоков насадки, поставляемой на ФГУП «ПО «Маяк» для создания опытной колонны ROA4/5000 диаметром 250 мм.

## **2.2. Методика проведения экспериментов на укрупненной опытной установке на ФГУП «ПО «Маяк»**

Верификация лабораторных исследований характеристик насадок, а также отработка технического регламента ее использования применительно к проведению процессов депротизации и детритизации тяжелой воды с различной концентрацией дейтерия проводилась на укрупненной опытной

установке, разработанной в РХТУ им. Д.И. Менделеева и расположенной на площадке регенерационной установки (РУ) тяжеловодного теплоносителя реактора ЛФ-2 на ФГУП «ПО «Маяк». При создании установки были использованы коммуникации и элементы оборудования ректификационного каскада РУ, поэтому на схеме используются обозначения элементов, принятые на предприятии. Принципиальная схема установки представлена на рис. 2.4.

Основным элементом установки является ректификационная колонна ROA6200, разделительная часть которой состоит из 10 царг с внутренним диаметром 120 мм. В нижней части царги расположена опорная решетка, на которую помещается исследуемая насадка и распределитель орошения. Высота насадочного слоя в царге составляет 985 мм. В царгах № 3 и 8 (снизу колонны) имеются патрубки ввода питания в свободное пространство под опорную конусообразную решетку для возможности ее использования по закрытой схеме с концентрированием и исчерпыванием. Нижняя (первая) царга имеет днище с патрубками для ввода пара и отвода жидкой воды. Верхняя царга имеет вверху над слоем насадки конусообразное расширение, к которому с помощью фланцевого соединения крепится конденсатор. Колонна снабжена штуцерами для установления датчиков контроля температуры давления по высоте колонны, а также датчиками уровня жидкости в конденсаторе и внизу колонны.

Нагрев воды в испарителе ROT6200 объемом 50 л может осуществляться потоком греющего пара или с помощью погружных нержавеющей ТЭНов суммарной мощностью 19,2 кВт (4 группы ТЭНов по 4,8 кВт). Суммарная производительность аппарата по испаренной воде составляет порядка 100 кг/ч.

Установка подключена к штатным системам вакуумирования, обеспечивающим давление  $P = 0,27$  атм ( $P_{\text{вак}} = -74,5$  кПа\*), подачи греющего пара ( $P = 2$  ати) и охлаждающей воды действующего каскада ректификационных колонн на ФГУП «ПО «Маяк». Экспериментальная установка снабжена системой АСУТП, которая дает возможность дистанционного контроля за технологическими параметрами работы установки.

---

\* Вывод результатов мониторинга значений давления в колонне осуществляется в виде вакуумметрического давления в данном формате.

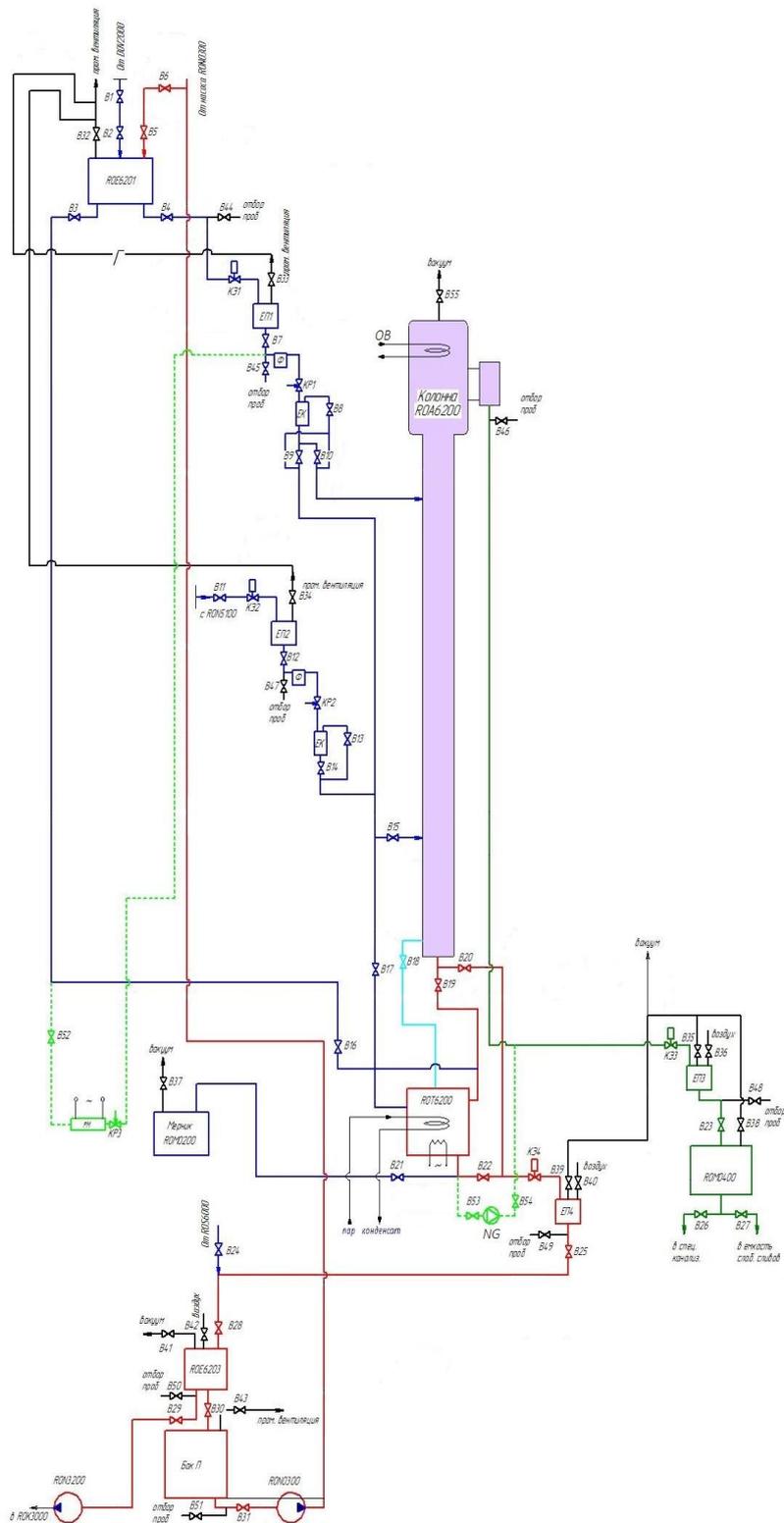


Рис. 2.4. Принципиальная схема опытной ректификационной установки с колонной диаметром 120 мм

ROA6200 – колонна; ROE6201 – питающая емкость; ЕП1–ЕП4 – промежуточная емкость; Ф – фильтр; ЕК – контрольная емкость; ROT6200 – испаритель; ROE6203 – бак; ROE6202 – приемная емкость; ROM0200 – мерник; П – бак; RON3200, RON0300 – насос, РМ – расходомер; В1–В55 – вентили; КЭ1–КЭ4 – клапан электромагнитный; КР1–КР3 – клапан регулирующий; NG – насос Grundfos; ОВ – охлаждающая вода

На рис.2.5 представлен типичный вид вывода результатов мониторинга технологических параметров работы колонн в режиме текущего времени.

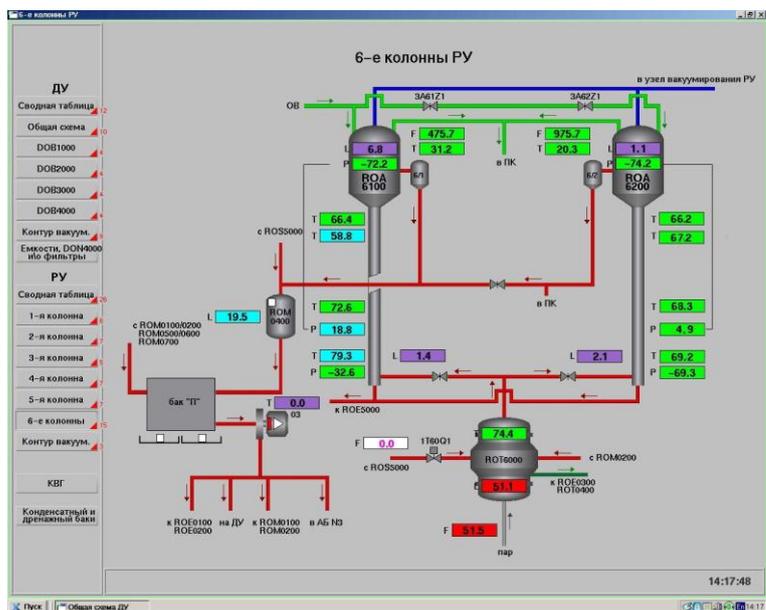


Рис. 2.5. Вид вывода результатов мониторинга технологических параметров работы экспериментальной установки

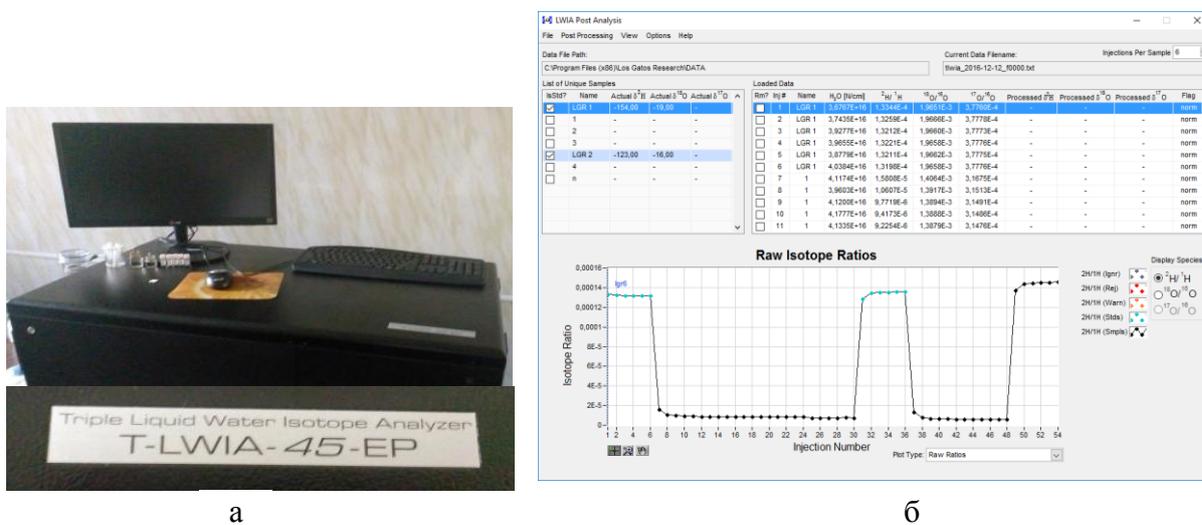
Пуск установки осуществлялся по модифицированной методике с затоплением насадки и последующим непрерывным орошением. Первоначально колонну ROA6200 вакуумировали и проверяли на герметичность по показаниям датчиков давления.

Перед пуском вакуум осуществляли затопливание насадки водой. Для этого, перекрыв вентиль В18 на паровой линии «испаритель-колонна», заполняли колонну водой, подаваемой в испаритель ROT6200, до появления уровня жидкости в конденсаторе. После этого включали циркуляционный насос Grundfos для осуществления непрерывной подачи воды из испарителя в верхнюю часть колонны по байпасной линии. Одновременно с этим начинали медленный слив воды из испарителя до достижения в нем уровня около 55–60 см. После этого включали вакуумирование колонны, подачу охлаждающей воды в конденсатор в количестве 1000 кг/ч и устанавливали подачу греющего пара из штатной линии в змеевики испарителя в количестве 30 кг/ч при открытом вентиле В18. После установления температурного профиля в колонне на уровне  $65 \pm 2$  °С, соответствующего давлению в колонне, отключали циркуляционный насос, сливали избыток воды из испарителя до уровня 50 см и проводили корректировку значений подачи греющего пара в соответствии с заданным режимом эксперимента.

Эксперименты проводили в безотборном режиме с использованием дистиллированной воды природного изотопного состава и реальных тяжеловодных сливов с различными концентрациями дейтерия и трития.

### 2.3. Методика изотопного анализа

При проведении экспериментов с использованием воды природного изотопного состава анализ проб по дейтерию и кислороду-18 проводили в РХТУ им. Д.И. Менделеева с использованием спектрального жидкостного изотопного анализатора «Т-LWIA-45-EP», предназначенного для анализа воды на уровне природного содержания изотопов (рис. 2.6а).



а

б

Рис. 2.6. Изотопный анализатор «Т-LWIA-45-EP»

а – внешний вид прибора; б – представление результатов анализа

В анализаторе прибора применяется технология Off-Axis ICOS, запатентованная компанией LGR, которая использует высокоточный оптический резонатор в качестве абсорбционной ячейки. В отличие от классических мультипроходных детекторов, длина оптического пути в которых ограничена 200 м, в данных ячейках происходит захват и многократное отражение лазерного фотона. Например, для ячейка, состоящая из двух 99,99% отражающих зеркал, расположенных на расстоянии 25 см друг от друга, имеет эффективную длину 2500 м. За счет этого прибор обеспечивает высокоточное проведение анализа с погрешностью измерения  $\pm 0.0001$  ат.% (1 ppm). При проведении анализа производится предварительное измерение трёх стандартных образцов. (Стандарты выбираются случайным образом из пяти имеющихся: 131,77; 136,50; 140,60; 147,72 и 154,32 ppm D). Далее перед каждым четырьмя измерениями

образцов необходимо измерить один из стандартов, по которому прибор проводит автоматическую подстройку. При анализе проводится шестикратное измерение каждой пробы. Требуемое количество пробы для однократного измерения составляет 1 мкл.

Полученные результаты представляются программой обработки прибора в виде отношения концентрации дейтерия в пробе к мировому стандарту VSMOW (Vienna Standard Mean Ocean Water) (рис. 2.6б), далее результаты экспортируются в программу постобработки, которая преобразует их в отношение количества изотопов IR, по которому далее рассчитывают абсолютные значения концентрации дейтерия и кислорода в пробе.

Анализ проб, полученных в экспериментах с использованием слабых тяжеловодных сливок, проводили на ФГУП «ПО Маяк» методом инфракрасной спектроскопии на ИК-Фурье спектрометре Nicolet iS10 по утвержденной на предприятии методике с использованием эталонных образцов сравнения.

Анализ проб на содержание трития проводили сцинтилляционным методом на приборе Tri Carb 2810 TR, с использованием сцинтилляционного раствора Ultima Gold™. По данным производителя, сцинтилляционный раствор Ultima Gold™ имеет следующий химический состав: полимер на основе алкилфенолэтоксилата (20 – 40%); 2- (2-бутоксипрокси)этанол (2,5 – 10%); полимер на основе нонилфенолэтоксилата (2,5 – 10%); жирный алкогольэтоксилат ( $\leq 2,5\%$ ); изомеры диизопропилнафталина (40 – 60%); 3,6-диметил-4-октин-3,6-диол ( $\leq 2,5\%$ ); 2,5-дифенилоксазол (PPO) ( $\leq 2,5\%$ ); 1,4-бис-(2-метилстирол)-бензин (MSB) ( $\leq 2,5\%$ ).

На ФГУП «ПО «Маяк» измерения проводили по утвержденной на предприятии методике. В РХТУ им. Д.И. Менделеева для проведения анализа в радиометрическую кювету помещали 4,5 мл сцинтилляционного раствора и 0,5 мл исследуемой воды. Время измерения проб подбиралось таким образом, чтобы средняя относительная ошибка анализа составляла 2–3%.

#### **2.4. Методика обработки результатов экспериментов**

По результатам изотопного анализа рассчитывали число теоретических ступеней разделения (ЧТСР) по уравнению Фэнске для безотборного режима:

$$K = \alpha^n, \quad (2.1)$$

где  $K$  – степень разделения в колонне;  $\alpha$  – коэффициент разделения в системе  $\text{H}_2\text{O}$ – $\text{HDO}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ – $\text{HTO}$  или  $\text{H}_2^{16}\text{O}$ – $\text{H}_2^{18}\text{O}$ , рассчитываемый по уравнениям (1.8), (1.9) или (1.11) соответственно;  $n$  – ЧТСР.

Расчет степени разделения проводили по следующим формулам:

- в области малых концентраций трития, а также дейтерия и кислорода-18 в экспериментах с использованием воды природного изотопного состава:

$$K = \frac{x_{\text{H}}}{x_{\text{B}}} \quad (2.2)$$

- в экспериментах с использованием слабых сливов для дейтерия:

$$K = \frac{x_{\text{H}}(1-x_{\text{B}})}{x_{\text{B}}(1-x_{\text{H}})}, \quad (2.3)$$

где  $x_{\text{H}}$ ,  $x_{\text{B}}$  – концентрация в жидкой фазе в испарителе и конденсаторе дейтерия или кислорода-18 [ppm, ат. доля], и трития [Ки/кг, Бк/мл].

Высота эквивалентная теоретической ступени разделения рассчитывалась как отношение высоты блока насадки к ЧТСР:

$$h = \frac{H}{n}, \quad (2.4)$$

где  $H$  – высота насадочного слоя [см].

Обработка экспериментальных данных проводилась по стандартным методикам статистической обработки результатов для ограниченного числа измерений с использованием распределения Стьюдента [198]. Средняя относительная ошибка определения ВЭТС не превышала 3-4% в случае анализа изотопного состава дейтерия и кислорода-18 на приборе LGR 500 и трития, а в случае анализа дейтерия – методом ИК-спектроскопии – 10%.

Следует отметить, что наличие высокотехнологичного изотопного анализатора «Т-LWIA-45-EP» в РХТУ им. Д.И. Менделеева обеспечило достижение высокой точности определения ВЭТС в экспериментах с природной водой и увеличение достоверности результатов за счет одновременного определения параметров разделения по дейтерию и кислороду-18.

### 3. РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

#### 3.1. Исследование характеристик нерегулярных насадок\*

Нерегулярная спирально-призматическая насадка Левина (СПН) относится к типу высокоэффективных насадок и используется для разделения смесей методом ректификации. Несмотря на их широкое использование, в литературе отсутствуют систематизированные данные по исследованию массообменных характеристик таких насадок применительно к разделению изотопов водорода методом ректификации воды под вакуумом. При этом следует отметить, что на характеристики насадки может оказывать влияние не только размер элемента и материал, из которого она была изготовлена, но и другие параметры, такие как способ обработки поверхности, способ загрузки в колонну, эффективность орошения насадки и др. В связи с этим в данном разделе работы были проведены комплексные исследования свойств СПН, изготовленных в РХТУ им. Д.И. Менделеева, в унифицированных условиях для разработки рекомендаций по их эффективному использованию при разделении изотопов водорода в промышленных условиях.

##### 3.1.1. Лабораторные исследования характеристик спирально-призматических насадок

Данная серия исследований проводилась на лабораторном стенде (рис. 2.1) с использованием колонн диаметром 60 мм и 120 мм и высотой насадочной части 1 м при многоточечном орошении. Эксперименты проводились на дистиллированной воде природного изотопного состава.

Для испытаний использовались образцы СПН из нержавеющей стали с размерами элементов 2×2×0,2 мм, 3×3×0,2 мм №3, 4×4×0,25 мм, 6×6×0,4 мм, 8×8×0,4 мм и 10×10×0,5 мм. Перед загрузкой в колонну насадка была протравлена в 3% растворе «царской водки» (1 часть азотной кислоты + 3 части соляной кислоты) по методике, разработанной в РХТУ им. Д.И. Менделеева [129] В табл. 3.1 представлены основные параметры исследуемых образцов СПН.

---

\* Материал данного раздела опубликован в статье: 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.

Таблица 3.1

Характеристики спирально-призматических насадок из нержавеющей стали

Размер элемента, Z, мм	Толщина проволоки, $\delta$ , мм	Доля свободного объема, $V_{св}$ , м <sup>3</sup> /м <sup>3</sup>	Удельная поверхность, $a$ , м <sup>2</sup> /м <sup>3</sup>	Насыпная плотность, $\gamma$ , кг/м <sup>3</sup>
2	0.2	0.830	3480	1366
3	0.2	0.880	2360	926
4	0.25	0.891	1810	870
6	0.4	0.915	850	680
8	0.4	0.934	631	492
10	0.5	0.947	423	413

Определение предельной пропускной способности насадки проводилось по методике, изложенной в разделе 2.1. На рис. 3.1 и 3.2 представлены типичные виды зависимости гидравлического сопротивления от величины удельного потока жидкости по колонне и предельной пропускной способности от давления, полученные в колонне диаметром 60 мм.

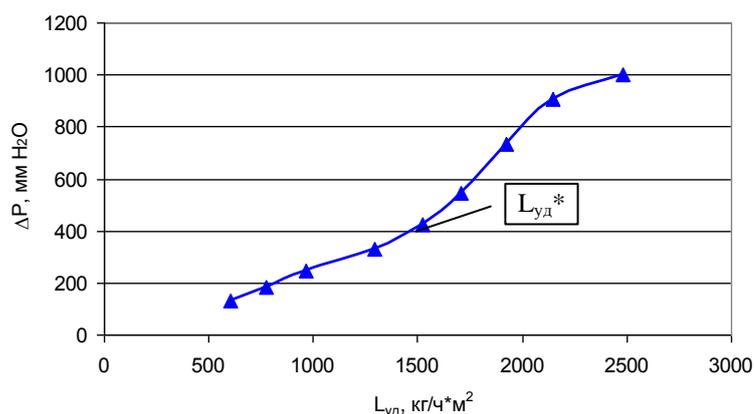


Рис. 3.1. Зависимость гидравлического сопротивления СПН 3×3×0,2 мм от удельной нагрузки при P=0,2 атм

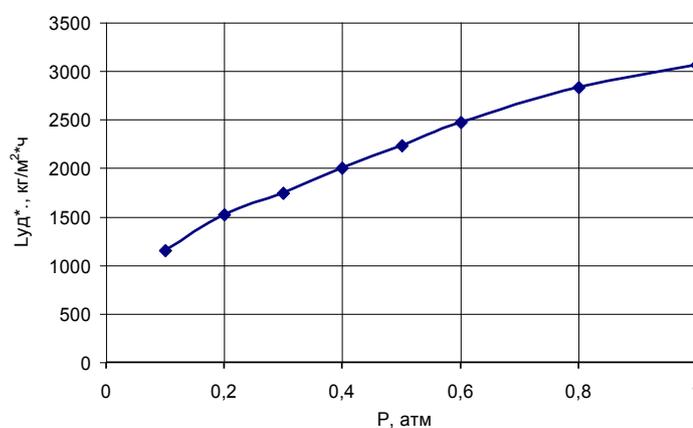


Рис. 3.2. Зависимость предельной пропускной способности СПН 3×3×0,2 мм от давления

Из рисунка 3.1 видно, что при малых нагрузках гидравлическое сопротивление с увеличением  $L_{уд}$  возрастает слабо, а, начиная с некоторого значения, зависимость становится более резкой, и колонна «захлебывается». Таким образом, график имеет точку перегиба, удельную нагрузку для которой принимают за предельную пропускную способность насадки при данном режиме ( $L_{уд}^*$ ). Для зависимости на рис. 3.1 значению  $L_{уд}^*$  соответствует нагрузка, равная 1500 кг/(м<sup>2</sup>·ч).

В табл. 3.2 представлены результаты определения предельной пропускной способности СПН различных размеров в зависимости от давления, полученные в колонне диаметром 120 мм.

Таблица 3.2

Зависимость предельной пропускной способности СПН различного размера от давления при ректификации воды в колонне диаметром 120 мм

$P$ , атм	$L_{уд}^*$ , кг/(м <sup>2</sup> ·ч)					
	$Z=2$ мм	$Z=3$ мм	$Z=4$ мм	$Z=6$ мм	$Z=8$ мм	$Z=10$ мм
0.1	650.0	1150	1500	2250	2800	3300
0.2	912	1488	2005	3080	3900	4600
0.3	1112	1750	2375	3430	4500	5300
0.4	–	2000	2650	3750	4900	5900
0.5	1400	2238	2910	4000	5300	6300
0.6	–	2475	3200	4230	5600	6600
0.7	1650	–	–	4500	5850	6900
0.8	–	2838	3640	4750	6050	7100
0.9	1875	–	–	5000	6300	7300
1,0	2000	3062	4000	5300	6500	7400

Из данных рис. 3.2 и табл. 3.2 видно, что с ростом давления пропускная способность насадок возрастает не линейно. При этом с увеличением давления с 0,1 атм до 0,3 атм для всех исследованных насадок пропускная способность увеличивается примерно в 1,5 раза. Дальнейшее увеличение давления оказывает меньшее влияние на  $L_{уд}^*$ . Так, при увеличении давления в 10 раз пропускная способность всех исследованных образцов СПН в среднем возрастает в 2.5 раза.

Сопоставление результатов измерения предельной пропускной способности от диаметра колонны представлено на примере влияния размера элемента насадки на  $L_{уд}^*$ , представленной на рис. 3.3.

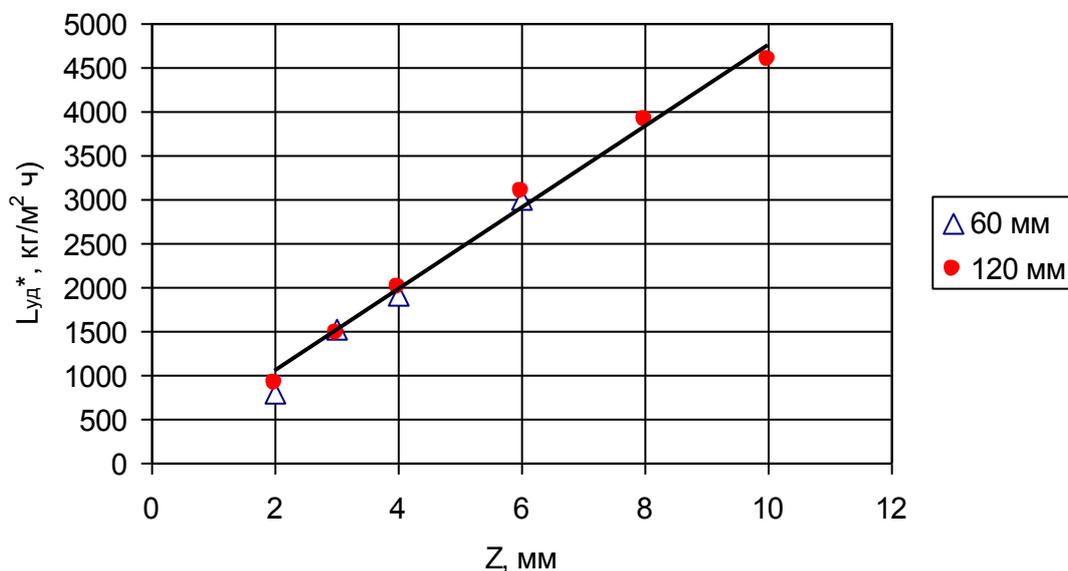


Рис. 3.3. Зависимость предельной пропускной способности спирально-призматической насадки от размера элемента при давлении 0,2 атм

Из представленных данных видно, что пропускная способность линейно возрастает с увеличением размера элемента насадки. При этом значения предельной пропускной способности для СПН, полученные в колоннах с диаметрами, отличающимися в 2 раза, в пределах точности определения совпадают. Таким образом, можно считать, что результаты определения пропускной способности СПН, полученные в лабораторных колоннах малого диаметра, можно использовать при проектировании промышленных разделительных установок большего диаметра без учета поправок на масштабный переход.

Все дальнейшие эксперименты проводились при удельной нагрузке, равной 0,8 от предельной пропускной способности насадки в заданных условиях.

Определение влияния способа загрузки насадки в колонну на величину высоты эквивалентной теоретической ступени разделения проводили в колонне диаметром 120 мм при рабочем давлении 0,2 атм. Важность данного исследования обусловлена тем, что для обеспечения равномерности распределения потока жидкости по диаметру и высоте колонны, а также для

эффективного процесса разделения насадка должна быть распределена в колонне равномерно (без пустот и каналов), при этом должна соблюдаться плотная упаковка элементов насадки без их деформации. В данной серии экспериментов использовали спирально-призматическую насадку из нержавеющей стали с размером элемента  $3 \times 3 \times 0,2$  мм. Запуск колонны осуществляли в режиме с захлебыванием (способ 2 в разд. 2.1.1). Величина удельного рабочего потока жидкости по колонне соответствовала максимальной рабочей нагрузке и составляла  $L_{уд, \max} = 1190$  кг/(м<sup>2</sup>·ч).

Было исследовано два режима заполнения колонны насадкой. В первом случае в колонну насадку загружали, засыпая небольшими порциями (по 500 см<sup>3</sup>) и после каждой порции насадку уплотняли, постукивая по корпусу колоны и проливая водой. Значение высоты эквивалентной теоретической ступени разделения для данного варианта составило ВЭТС =  $8,5 \pm 0,3$  см.

Во втором случае в колонну насадку загружали, также засыпая небольшими порциями (по 500 см<sup>3</sup>), однако после каждой порции слой насадки разравнивали, а затем утрамбовывали металлического груза (диаметром 118 мм и высотой 150 мм) на веревке. Груз роняли на слой насадки с высоты 40 – 50 см 6-8 раз. При данном способе загрузки значение ВЭТС снизилось до  $3,1 \pm 0,3$  см. Таким образом, второй способ загрузки оказался более эффективным и его использовали при проведении остальных экспериментов.

Для обеспечения эффективного массообмена в процессе ректификации необходимо, чтобы поверхность насадки была равномерно покрыта непрерывной тонкой пленкой жидкости. Равномерность смачивания насадки обеспечивается во время пускового периода установки. Поэтому на следующем этапе исследовали влияние способа запуска колонны на эффективность разделения. В данной серии экспериментов также использовали СПН с размером элемента  $3 \times 3 \times 0,2$  мм, загруженной в колонну диаметром 120 мм по способу 2. Эксперименты проводили при рабочем давлении 0,2 атм и нагрузке по жидкости составляла  $L_{уд, \max} = 1190$  кг/(м<sup>2</sup>·ч). В работе исследовали три способа запуска, описанные в разделе 2.1.1. Было показано, что в случае проведения пускового периода путем *включения без захлебывания при заданной нагрузке* (способ 1) значение ВЭТС составило  $6,2 \pm 0,3$  см. При использовании в пусковой период режимов *включения с*

захлебыванием (способ 2) и включения с затоплением насадки с последующим непрерывным орошением (способ 3) были получены более низкие значения ВЭТС, которые составили  $2,8 \pm 0,3$  см и  $2,6 \pm 0,3$  см соответственно. Таким образом, очевидно, что способ 1 не позволяет обеспечить равномерное смачивание поверхности насадки, что приводит к ухудшению массообмена.

Сравнивая второй и третий способы запуска, следует отметить, что одинаковая эффективность разделения была получена в колонне с высотой насадочного слоя всего 1 м. По нашему мнению, при запуске колонн большой высоты более предпочтительным может оказаться способ 3, несмотря на более сложный пусковой период. Это обусловлено тем, что в данном случае, в отличие от традиционного захлебывания, во время слива избытка воды за счет принудительного орошения исключается возможность частичного осушения и нарушения сплошности пленки жидкости в верхних слоях насадки.

Эксперименты по исследованию эффективности разделения с использованием СПН различного размера проводили в безотборном режиме при давлении 0,2 атм. Загрузку насадки осуществляли по способу 2 (методом трамбовки), запуск колонны осуществляли по способу 3. Величина потоков жидкости и пара в колонне соответствовала значению  $L_{уд, max}$  для соответствующего образца насадки. В таблицах 3.3 и 3.4 представлены результаты исследования зависимости ВЭТС от размера элемента насадки.

Из представленных данных видно, что значения ВЭТС, полученные по результатам анализа дейтерия и кислорода-18 в пределах точности определения совпадают между собой. Таким образом, проведение экспериментов с использованием природной воды и последующим изотопным анализом на приборе «Т-LWIA-45-EP» позволяет значительно повысить достоверность экспериментальных данных за счет одновременного определения массообменных характеристик колонны по двум парам изотопов.

Таблица 3.3.

Массообменные характеристики СПН при ректификации воды под вакуумом  
в колонне диаметром 60 мм при P=0,2 атм

Изотопная система	$\alpha$	$L_{уд},$ кг/(м <sup>2</sup> ·ч)	Концентрация тяжелого изотопа, ppm		$K$	$h, \text{ см}$
			$x_H$	$x_B$		
$Z = 2 \text{ мм}$						
H <sub>2</sub> O–HDO	1,046	730	144	9	16,05	1,6
H <sub>2</sub> <sup>16</sup> O–H <sub>2</sub> <sup>18</sup> O	1,006		1966	1282	1,53	1,4
$Z = 3 \text{ мм}$						
H <sub>2</sub> O–HDO	1,046	1190	141	20	7,06	2,3
H <sub>2</sub> <sup>16</sup> O–H <sub>2</sub> <sup>18</sup> O	1,006		1965	1561	1,26	2,6
$Z = 4 \text{ мм}$						
H <sub>2</sub> O–HDO	1,046	1600	142	45	3,16	3,9
H <sub>2</sub> <sup>16</sup> O–H <sub>2</sub> <sup>18</sup> O	1,006		1965	1692	1,16	4,0
$Z = 6 \text{ мм}$						
H <sub>2</sub> O–HDO	1,046	2450	141	74	1,90	7,0
H <sub>2</sub> <sup>16</sup> O–H <sub>2</sub> <sup>18</sup> O	1,006		1964	1801	1,09	6,9

Таблица 3.4.

Массообменные характеристики СПН при ректификации воды под вакуумом  
в колонне диаметром 120 мм при P=0,2 атм

Изотопная система	$\alpha$	$L_{уд},$ кг/(м <sup>2</sup> ·ч)	Концентрация тяжелого изотопа, ppm		$K$	$h, \text{ см}$
			$x_H$	$x_B$		
$Z = 2 \text{ мм}$						
H <sub>2</sub> O–HDO	1,046	730	140	13	10,66	1,9
H <sub>2</sub> <sup>16</sup> O–H <sub>2</sub> <sup>18</sup> O	1,006		1966	1458	1,35	2,0
$Z = 3 \text{ мм}$						
H <sub>2</sub> O–HDO	1,046	1190	141	28	4,98	2,8
H <sub>2</sub> <sup>16</sup> O–H <sub>2</sub> <sup>18</sup> O	1,006		1965	1610	1,22	3,0
$Z = 4 \text{ мм}$						
H <sub>2</sub> O–HDO	1,046	1600	140	49	2,84	4,3
H <sub>2</sub> <sup>16</sup> O–H <sub>2</sub> <sup>18</sup> O	1,006		1966	1699	1,16	4,1
$Z = 6 \text{ мм}$						
H <sub>2</sub> O–HDO	1,046	2450	140	74	1,88	7,1
H <sub>2</sub> <sup>16</sup> O–H <sub>2</sub> <sup>18</sup> O	1,006		1965	1810	1,08	7,3
$Z = 8 \text{ мм}$						
H <sub>2</sub> O–HDO	1,046	3100	141	92	1,53	10,5
H <sub>2</sub> <sup>16</sup> O–H <sub>2</sub> <sup>18</sup> O	1,006		1965	1855	1,06	10,4
$Z = 10 \text{ мм}$						
H <sub>2</sub> O–HDO	1,046	3700	140	102	1,37	14,2
H <sub>2</sub> <sup>16</sup> O–H <sub>2</sub> <sup>18</sup> O	1,006		1965	1883	1,04	14,1

Следует также отметить, что полученные в работе значения ВЭТС для СПН с  $Z = (2 - 4)$  мм с учетом различия нагрузки по жидкости хорошо согласуются с данными работ [129, 160, 161] (см. рис. 1.11 и табл. 1.10).

Графическая интерпретация данных табл. 3.3 и 3.4, представленная на рис. 3.4 показывает, что зависимость ВЭТС от размера элемента насадки не линейна и хорошо описывается уравнением вида

$$h = 0,6514 \cdot Z^{1,3325} . \quad (3.1)$$

При этом увеличение размера элемента в 5 раз (с 2 мм до 10 мм) приводит к росту ВЭТС более чем в 7 раз для обеих колонн. Отдельного внимания заслуживают результаты, полученные с использованием крупных насадок (8 и 10 мм), имеющие пропускную способность и эффективность разделения, сопоставимые с характеристиками регулярной насадки Sulzer CY (см. разд. 3.2.1), что создает предпосылки для их возможного использования для переработки больших потоков при разделении изотопов водорода.

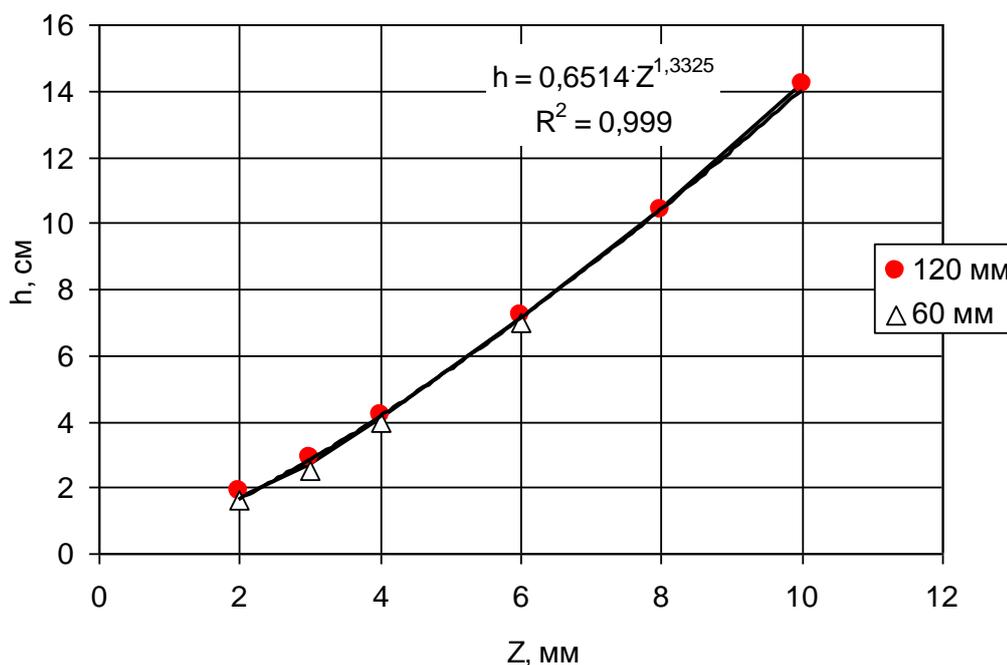


Рис. 3.4. Зависимость ВЭТС от размера элемента спирально-призматической насадки при давлении 0.2 атм

Сравнивая значения ВЭТС, полученные в колоннах различного диаметра, видно, что они оказываются близки между собой. При этом для СПН с размером элемента от 2 мм до 6 мм увеличение диаметра колонны в 2 раза приводит к росту ВЭТС в среднем в 1.11 раза, т.е. пропорционально

отношению диаметров в степени 0,17. Это хорошо согласуется с литературными данными, в соответствии с которыми для мелких высокоэффективных насадок при равномерном многоточечном орошении показатель степени, рекомендуемый для оценки коэффициента масштабного перехода, принят равным 0.2 [1].

Подставив полученное значение коэффициента масштабного перехода  $KMP=1,11$  в уравнение (1.14), получим, что величина термодинамического критерия подобия процесса  $\eta=0,85$ . В соответствии с принятым подходом к классификации процессов по величине  $\eta$  процесс ректификации воды под вакуумом при данных условиях относится к процессам с высокой организацией структуры потоков ( $\eta \geq 0,8$ ) [162]. Следует отметить, что такие высокие значения  $\eta$  характерны для секционированные колонны и колонны с регулярной насадкой типа Зульцер, а для колонн с нерегулярной насадкой обычно принимают значения  $\eta=0.45-0.55$ , относящиеся к процессам с низкой организацией потоков [162]. В этом случае увеличение диаметра колонны в 2 раза должен был приводить к росту ВЭТС в 1,5 – 1,7 раза. С другой стороны, в работах [1, 2] для колонн с мелкой нерегулярной насадки при многоточечном орошении (как в настоящем исследовании) предлагается принимать значение  $\eta=0,6-0,8$ , при котором значение  $KMP$  должно составлять 1,15–1,41.

Таким образом, можно сделать вывод о том, что применение использованных в работе способов обработки нерегулярной спирально-призматической насадки, ее загрузки в колонну и организацию пуска с затоплением насадки и последующим орошением, обеспечивает высокую смачиваемость СПН и приводят к улучшению массообменных характеристик процесса разделения.

### 3.1.2. Исследование спирально-призматической насадки в составе укрупненной опытной установки

Испытания проводили на укрупненной опытной установке с ректификационной колонной диаметром 120 мм и высотой насадочной части 10 м, расположенной на площадке ФГУП «ПО «Маяк», аналогичной описанной в разделе 2.2. Для этого в РХТУ им. Д.И. Менделеева была изготовлена и предварительно обработана «царской водкой» СПН с размером элемента  $3 \times 3 \times 0,2$  мм в количестве 115 л. При загрузке в колонну высота слоя

насадки в царге составляла 100 см. В данном эксперименте пуск колонны осуществляли традиционным способом с захлебыванием колонны, аналогичным описанному в разделе 2.1.2.

При проведении эксперимента осуществлялся непрерывный мониторинг параметров (см. рис. 2.4).

На первом этапе была проведена оценка КПД данного испарителя, позволившая получить зависимость между потоком магистрального греющего пара ( $P=2$  ати) и потоком по колонне в безотборном режиме\*:

$$L = 0,0382 \cdot G_{\text{гп}}^2 - 1,1145 \cdot G_{\text{гп}} + 19,074. \quad (3.2)$$

где  $L$  – поток воды по колонне, кг/ч,  $G_{\text{гп}}$  – поток греющего пара, кг/ч.

Определение пропускной способности колонны проводили на дистиллированной воде природного изотопного состава при потоке греющего пара от 15 до 30 кг/ч. На рис. 3.5 представлена зависимость гидравлического сопротивления колонны от нагрузки при давлении 0,29 атм ( $P_{\text{вак}} = -72$  кПа).

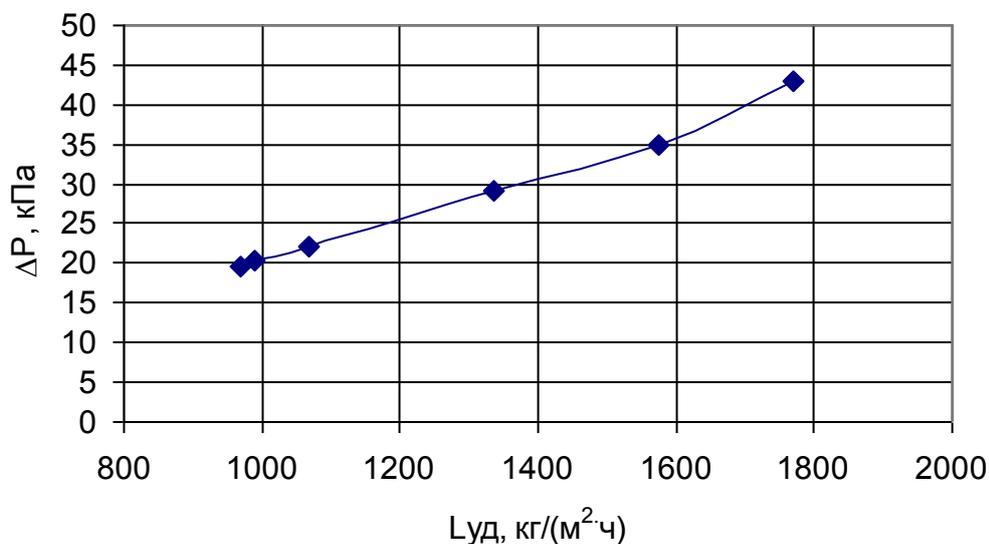


Рис. 3.5. Зависимость гидравлического сопротивления колонны с СПН  $3 \times 3 \times 0,2$  мм от удельного потока при  $P = 0,29$  атм

По результатам исследования значение предельной пропускной способности СПН  $3 \times 3 \times 0,2$  мм составило  $1740 \pm 50$  кг/(м<sup>2</sup>·ч) при давлении в колонне  $P = 0,29$  атм, что хорошо согласуется с данными лабораторных

\* Следует отметить, что данная зависимость была получена только для данной серии экспериментов и была связана с нестабильностью поддержания потока греющего пара. В дальнейшем, после устранения данного недостатка, КПД испарителя составил 96% в диапазоне расхода греющего пара от 15 до 60 кг/ч.

испытаний аналогичной насадки (см. табл. 3.2). На основании этого в качестве рабочей нагрузки (80% от предельной) для колонны было принято значение около  $1400 \text{ кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$ , что соответствует расходу греющего пара около  $26 \text{ кг}/\text{ч}$ .

Исследование массообменных характеристик насадки проводили с использованием тяжеловодных сливов с концентрацией дейтерия  $14,5 \text{ ат. \%}$  и трития  $1,23 \text{ Ки}/\text{кг}$ . Установочный расход греющего пара составлял  $26 \text{ кг}/\text{ч}$ , что соответствовало предельной рабочей нагрузке колонны по пару. В течение всего периода колонна работала стабильно, колебания потока греющего пара и температуры были в допустимых пределах. Давление вверху колонны поддерживалось равным  $P = (0,29 \pm 0,05) \text{ атм}$  ( $P_{\text{вак}} = -(72,0 \pm 0,5) \text{ кПа}$ ), среднее значение гидравлического сопротивления колонны, рассчитанное по показаниям датчиков давлений вверху и внизу колонны составило  $\Delta P = (23,3 \pm 1,5) \text{ кПа}$ . Средний поток греющего пара составлял  $26 \pm 3 \text{ кг}/\text{ч}$ . Запуск колонны осуществлялся классическим методом с захлебыванием (способ 2 в разд. 2.1). Эксперимент проводился в безотборном режиме при непрерывной работе колонны в течение 7 суток.

В табл. 3.5 представлены результаты эксперимента по определению эффективности разделения в опытной колонне.

Таблица 3.5.

Исследование массообменных характеристик СПНЗ $\times$ 3 $\times$ 0,2 мм в укрупненной опытной колонне на слабоконцентрированных тяжеловодных сливах

$$L_{\text{уд}} = 1410 \pm 50 \text{ кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч}); P_{\text{в}} = 0,29 \text{ атм}; t_{\text{в}} \approx 67^{\circ}\text{C}; t_{\text{н}} \approx 75^{\circ}\text{C}$$

$$\alpha_{\text{HD}} = 1,039; \alpha_{\text{HT}} = 1,046$$

Время от начала эксперимента, ч	по дейтерию				по тритию			
	$x_{\text{H,D}}$ , %	$x_{\text{B,D}}$ , %	$K_{\tau,D}$	h, см	$x_{\text{H,T}}$ , (Ки/кг)	$x_{\text{B,T}}$ , (Ки/кг)	$K_{\tau,T}$	h, см
0	14,50				1,3			
19	17,48	4,50	4,5	29,5	1,3	$1,1 \cdot 10^{-1}$	11,8	18,2
91	20,15	0,87	28,8	13,2	1,4	$1,0 \cdot 10^{-2}$	140	9,1
115	23,32	0,54	56,0	11,0	1,8	$1,6 \cdot 10^{-3}$	1125	6,4
139	21,60	0,63	43,5	11,7	1,6	$1,3 \cdot 10^{-3}$	1231	6,3
163	19,50	0,50	48,2	11,4	1,7	$1,4 \cdot 10^{-3}$	1214	6,3

Из представленных данных видно, что результаты анализа проб по дейтерию имеют очень большой разброс значений, а рассчитанные по ним

значения ВЭТС имеют аномально высокие для данного типа насадки значения, не согласующиеся с лабораторными испытаниями при сопоставимых условиях (см.табл. 3.4). По нашему мнению, это связано с большой погрешностью анализа методом ИК-спектроскопии при концентрациях дейтерия ниже 1 ат. %.

Анализируя данные, полученные из анализа по тритию, видно, что концентрация трития вверху колонны практически перестает изменяться через 5-6 суток после начала эксперимента и составляет  $(1,45 \pm 0,15) \cdot 10^{-3}$  Ки/кг. При этом следует отметить, что концентрация трития в кубе-испарителе за время эксперимента практически не изменилась, что связано со значительно большей задержкой в кубе по сравнению с разделительной колонной. Таким образом, можно полагать, что в течение 6 суток после начала эксперимента в колонне устанавливается профиль концентраций, позволяющий провести оценку ВЭТС, значение которой составило  $h = 6,3 \pm 0,5$  см. Сравнивая полученный результат с лабораторными испытаниями для аналогичной насадки (табл. 3.4), видно что в лабораторной установке такого же диаметра было получено значение ВЭТС в 2,2 раза ниже. Объяснением этого могут служить существенные колебания потока греющего пара в эксперименте, что могло приводить к нарушению равенства потоков пара и жидкости при безотборном режиме, а также влияние способа запуска колонны. Вероятно, при проведении пуска колонны большой высоты проявился негативный эффект нарушения пленки жидкости на насадке при сливе воды из колонны в течение более 2 часов. Можно предположить, что в лабораторных испытаниях при высоте слоя насадки 1 м за счет более быстрого опорожнения колонны осушение насадки было минимальным.

Следует, однако, отметить, что для СПН такого размера для колонн диаметром более 100 мм типичными являются значения ВЭТС на уровне 4–5 см [2]. Таким образом, с учетом изложенных выше погрешностей эксперимента, было принято решение о том, что полученные характеристики колонны с данной спирально-призматической насадкой из нержавеющей стали с размером элемента  $3 \times 3 \times 0,2$  мм являются удовлетворительными и данная колонна может быть использована в условиях реальной эксплуатации при проведении процесса ректификации воды под вакуумом на ФГУП «ПО «Маяк»».

## 3.2. Исследование характеристик регулярных насадок\*

### 3.2.1. Лабораторные исследования характеристик регулярных насадок

Эксперименты с использованием регулярных насадок проводились на лабораторных установках с колоннами диаметром 60 мм, 120 мм и 250 мм с высотой насадочного слоя 1 м (см. разд. 2.1). В данной серии опытов для пуска колонны использовали режим с затоплением насадки и последующим непрерывным орошением. Эксперименты проводились с использованием воды природного изотопного состава.

В работе были исследованы два типа регулярной рулонной ленточно-винтовой насадки (РЛВН), опытные партии которой были изготовлены в РХТУ им. Д.И. Менделеева, внешний вид которых представлен на рис. 3.6.

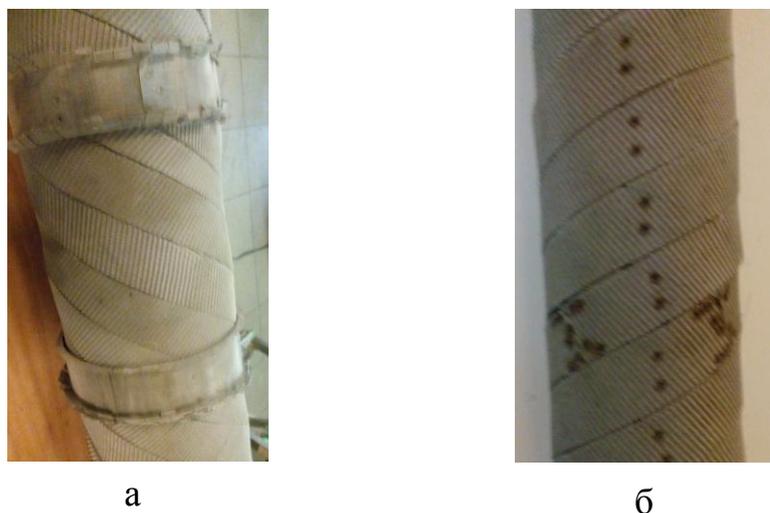


Рис. 3.6. Фрагмент блока рулонной ленточно-винтовой насадки  
а – с «юбочками»; б – без «юбочек»

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 сетки для намотки блока – 5 мм; намотка – с зазором между витками 3 мм; слой по 4 параллельные полосы; высота блока 1000 мм.

Традиционный тип насадки – блок РЛВН с «юбочками» (рис. 3.6.а), изготовленными из прямых лент из нержавеющей сетки, установленных на

---

\* Материал данного раздела опубликован в статье: 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.

расстоянии 200 мм друг от друга; диаметр блока изготавливается примерно на 10 мм меньше диаметра царги для того, чтобы при установке в колонну «юбочки» в расправленном состоянии обеспечивали контакт между насадкой и стенкой царги. Для получения РЛВН без «юбочек» (рис. 3.6.б) у обычного блока удаляли «юбочки» и проводили дополнительную намотку лент из гофрированной сетки с высотой гофра 5 мм до диаметра, равного диаметру царги для обеспечения плотной упаковки.

Перед загрузкой в колонну блоки РЛВН были предварительно обезжирены, протравлены в 3% растворе «царской водки» (1 часть азотной кислоты + 3 части соляной кислоты) и отмыты по методике, разработанной в РХТУ им. Д.И. Менделеева [129].

В качестве объекта сравнения в колонне 60 мм исследовали промышленную насадку швейцарского производства Sulzer Mellapak 750 CY из гофрированной нержавеющей сетки с высотой гофра 5 мм и высотой блока 160 мм (рис. 3.7).

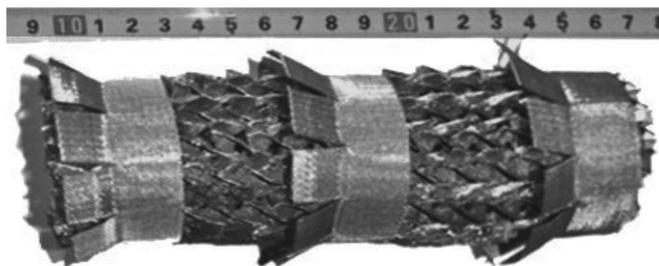


Рис. 3.7. Блок насадки Sulzer Mellapak 750 CY

На первом этапе традиционно проводились исследование гидравлических характеристик насадок в колоннах различного диаметра. На рис. 3.8 представлены зависимости гидравлического сопротивления РЛВН с «юбочками» от нагрузки в диапазоне давлений от 0,1 до 1 атм, полученные в колонне диаметром 120 мм.

Аналогичные зависимости были получены в колоннах с другими диаметрами для РЛВН, а также в колонне диаметром 60 мм для насадки Sulzer Mellapak 750 CY. На основании этих данных были определены значения предельной пропускной способности насадок в исследованном диапазоне давлений, представленные на рис. 3.9.

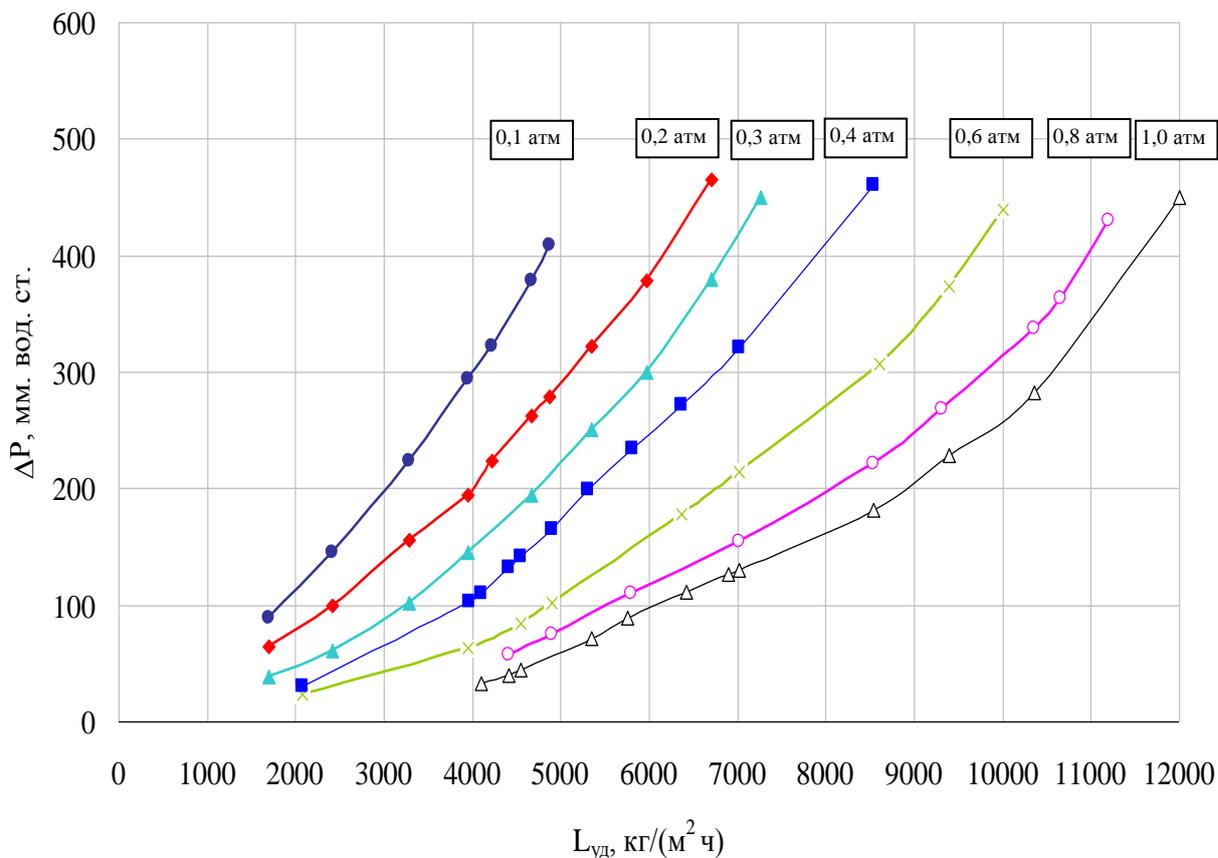


Рис. 3.8. Зависимость гидравлического сопротивления РЛВН от нагрузки

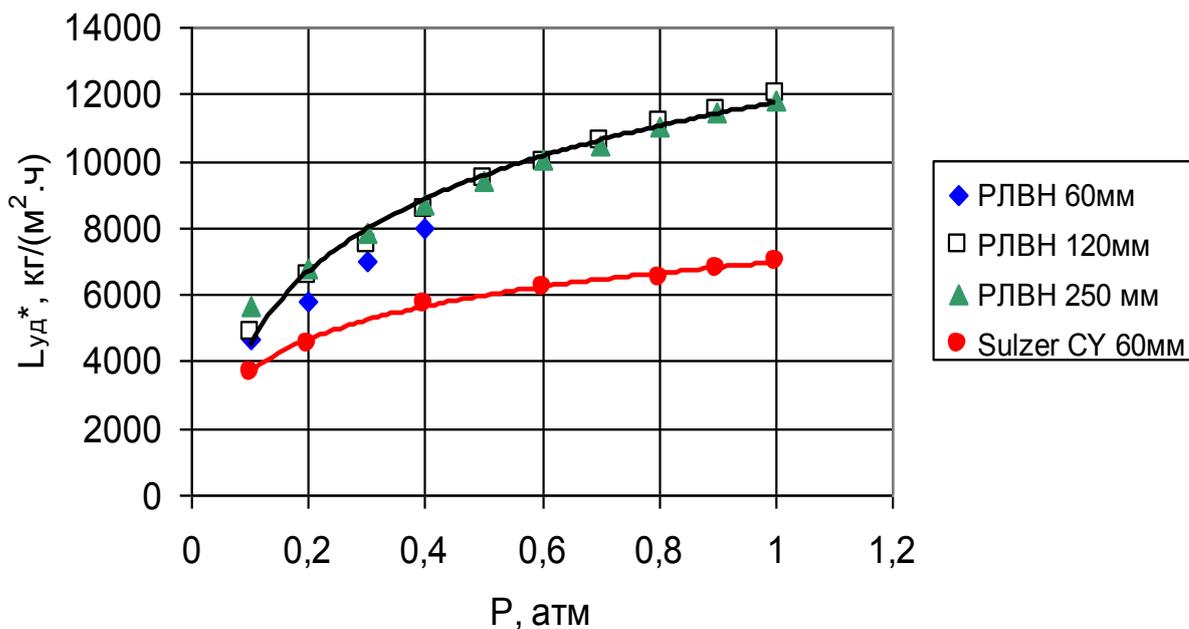


Рис. 3.9. Зависимость предельной пропускной способности регулярных насадок от давления

Из представленных данных видно, что значения предельной пропускной способности для образцов РЛВН, полученные в колоннах различного диаметра в пределах точности совпадают. При этом их пропускная способность оказывается примерно в 1.3 раза выше, чем для насадки Sulzer Mellapak 750 CY. С нашей точки зрения это может являться следствием того, что при использовании насадки фирмы Sulzer Mellapak 750 CY для создания насадочного слоя высотой 96 см в колонну было установлено 6 блоков друг на друга без дополнительных распределителей орошения. При этом в местах стыковки блоков нарушается регулярность формы насадки, а следовательно и режим течения жидкости, что приводит к росту гидравлического сопротивления и более раннему захлебыванию колонны. При использовании РЛВН, которая изготавливается в соответствии с высотой насадочной части царги, этот недостаток отсутствует. Таким образом, учитывая близкие технические характеристики насадок, можно считать, что с точки зрения гидродинамики РЛВН превосходит зарубежный аналог.

Исследование эффективности разделения в процессе ректификации воды под вакуумом для данных насадок проводилось при рабочем давлении 0.2 атм, что соответствовало температуре в колонне 60°C.

В колонне диаметром 60 мм было проведено сравнение эффективности насадок РЛВН и Sulzer Mellapak 750 CY при удельной нагрузке по жидкости, равной 0,8 от предельной при условиях эксперимента. Результаты представлены в табл. 3.6.

Таблица 3.6

Сравнение массообменных характеристик регулярных насадок при ректификации воды под вакуумом в колонне диаметром 60 мм при P=0,2 атм

Изотопная система	$\alpha$	$L_{уд},$ кг/(м <sup>2</sup> ·ч)	$\Delta P,$ мм. вод. ст.	Изотопная концентрация, ppm		$K$	$h,$ см
				$x_H$	$x_B$		
РЛВН из нержавеющей стали, $H = 100$ см							
H <sub>2</sub> O–HDO	1,046	5280	310±10	140	106	1,320	16,2
H <sub>2</sub> <sup>16</sup> O– H <sub>2</sub> <sup>18</sup> O	1,006			1965	1893	1,038	16,0
Sulzer Mellapak 750 CY из нержавеющей стали, $H = 96$ см							
H <sub>2</sub> O–HDO	1,046	3600	286±10	142	81	1,752	7,7
H <sub>2</sub> <sup>16</sup> O– H <sub>2</sub> <sup>18</sup> O	1,006			1966	1828	1,075	7,9

Из представленных данных видно, что значения ВЭТС, полученные для РЛВН оказались примерно в 2 раза выше, чем для Sulzer Mellapak 750 CY. Однако, следует обратить внимание, что поток по колонне с РЛВН был не только почти в 1,5 раза больше, чем использовавшийся в колонне с зульцеровской насадкой, но и был недостижим для нее при данном давлении, так как превышал значение  $L_{уд}^*$ . Следует также отметить, что значения ВЭТС, полученные для изотопных смесей  $H_2O-HDO$  и  $H_2^{16}O-H_2^{18}O$ , совпадают высокой точностью, и среднее значение ВЭТС для РЛВН с «юбочками» в колонне диаметром 60 мм составило  $h=16,1\pm 0,2$  см.

При сравнении полученных данных с литературными, было отмечено, что они согласуются с результатами аналогичных исследований, полученных при атмосферном давлении, в которых значения ВЭТС для РЛВН и Sulzer Mellapak 750 CY при аналогичном способе запуска колонны составили 15,9 см и 8,0 см соответственно [177].

Дальнейшее изучение массообменных характеристик рулонной ленточно-винтовой насадки проводили в колоннах диаметром 120 мм и 250 мм. Результаты испытаний представлены в таблице 3.7.

Таблица 3.7

Массообменные характеристики РЛВН при ректификации воды под вакуумом в колоннах диаметром 120 мм и 250 мм при  $P=0,2$  атм

Изотопная система	$\alpha$	$L_{уд},$ кг/(м <sup>2</sup> ·ч)	$\Delta P,$ мм. вод. ст.	Изотопная концентрация, ppm		$K$	$h,$ см
				$x_H$	$x_B$		
колонна 120 мм, РЛВН с «юбочками»							
$H_2O-HDO$	1,046	5280	310±10	141	100	1,280	18,2
$H_2^{16}O-H_2^{18}O$	1,006			1965	1901	1,033	18,2
$H_2O-HDO$	1,046	1760	70±4	141	109	1,285	17,9
$H_2^{16}O-H_2^{18}O$	1,006			1967	1900	1,034	17,7
колонна 250 мм, РЛВН с «юбочками»							
$H_2O-HDO$	1,046	5440	336±10	142	114	1,250	20,2
$H_2^{16}O-H_2^{18}O$	1,006			1966	1907	1,031	19,8
колонна 250 мм, РЛВН без «юбочек»							
$H_2O-HDO$	1,046	5420	334±10	142	121	1,178	27,3
$H_2^{16}O-H_2^{18}O$	1,006			1966	1922	1,023	26,7

Из результатов, полученных в колонне диаметром 120 мм видно, что в обоих экспериментах при разных потоках значения ВЭТС совпадают между собой в пределах точности при разделении как изотопов водорода, так и кислорода. Таким образом, на основании проведенных данных можно сделать заключение о том, что разделительная способность данного контактного устройства не зависит от нагрузки в диапазоне от 25% до 80% от значения предельной пропускной способности. По результатам обоих экспериментов с учетом анализа смесей  $H_2O-HDO$  и  $H_2^{16}O-H_2^{18}O$  ВЭТС для РЛВН с «юбочками» в колонне диаметром 120 мм составило  $h=18,0\pm 0,3$  см.

При увеличении диаметра колонны до 250 мм значение ВЭТС для аналогичного образца РЛВН увеличилось и составило  $h=18,0\pm 0,3$  см.

На основании значений ВЭТС, полученных в колоннах диаметром 60 мм, 120 мм и 250 мм (табл. 3.6 и 3.7), было получено уравнение расчета коэффициента масштабного перехода как отношения ВЭТС колоннах различного диаметра:

$$\frac{h_2}{h_1} = \left( \frac{D_2}{D_1} \right)^{0.156}, \quad (3.3)$$

где  $h_1$  – ВЭТС для модельной колонны с меньшим диаметром  $D_1$ ;  $h_2$  – ВЭТС для колонны большего диаметра  $D_2$ .

С использованием полученного значения КМП из уравнения (1.4) было получено значение параметра  $\eta$ , характеризующего степень упорядоченности процесса на насадке, которое составило  $\eta=0,84$ . С учетом точности экспериментов, можно считать, что исследованная насадка РЛВН с «юбочками» относится к высокоорганизованным регулярным насадкам.

Отдельного внимания заслуживают результаты, полученные в колонне диаметром 250 мм для образцов РЛВН различного типа – с «юбочками» и без них (табл. 3.7). Следует отметить, что при определении пропускной способности насадки без «юбочек» было получено значение  $L_{уд}^* = 6808\pm 34$  кг/м<sup>2</sup>ч, которое совпадает с  $L_{уд}^* = 6800\pm 35$  кг/м<sup>2</sup>ч для РЛВН с «юбочками». Из таблицы видно, что в случае наличия пристеночного зазора между блоком насадки и стенкой царги колонны, т.е. при использовании обычного образца РЛВН с установленными по высоте блока «юбочками» из нержавеющей сетки значение ВЭТС составляет  $h=20\pm 0,3$  см. Заполнение колонны насадкой

без пристеночного зазора (РЛВН без «юбочек»), несмотря на увеличение поверхности насадки на 8,5% (с 47,7 м<sup>2</sup> до 51,76 м<sup>2</sup>), приводит к увеличению ВЭТС в 1,35 раза (до 27±0,5 см) и, следовательно, к снижению разделительной способности колонны. По нашему мнению, это может быть связано с нарушением структуры течения жидкости по высоте колонны вследствие смещения жидкостного потока от центра насадки к стенкам царги потоком идущего противотоком потока пара в случае отсутствия пристеночного зазора. Таким образом, равномерно распределенная по сечению в верхней части колонны жидкость по мере продвижения к низу колонны частично перемещается к периферии и стекает по стенкам царги, практически не участвуя в процессе массообмена. В то время как установка через равные промежутки на блоках РЛВН «юбочек» обеспечивает возврат потока стекающей по стенкам жидкости к высокоразвитой поверхности блока насадки. Это обеспечивает более равномерное распределение жидкости по насадке и, следовательно, более полное использование поверхности насадки для контакта фаз, приводящее к росту эффективности массообмена в колонне.

В заключение следует отметить, что реализованная в установке с колонной 250 мм схема рекуперации тепла с фреоновым тепловым насосом (см. разд. 2.1.2) позволила снизить энергозатраты в испарителе примерно в 2,54 раза, что позволило проводить эксперименты с обеспечением плотности потока жидкости по колонне примерно 5500 кг/(м<sup>2</sup>·ч) в условиях имеющейся мощности ТЭНов. Таким образом, в данной серии экспериментов была продемонстрирована принципиальная возможность снижения энергозатрат в процессе ректификации воды под вакуумом за счет использования теплового насоса.

### 3.2.2. Исследование рулонной ленточно-винтовой насадки в составе укрупненной опытной установки

Испытания проводили на укрупненной опытной установке с ректификационной колонной ROA6200 диаметром 120 мм и высотой насадочной части 10 м, расположенной на площадке ФГУП «ПО «Маяк», описанной в разделе 2.2. Для испытаний были изготовлены 10 блоков РЛВН высотой 98.5 см каждый, аналогичные использовавшимся в лабораторных исследованиях. Запуск колонны проводили методом затопления насадки и

последующим непрерывным орошением. Эксперименты проводились в безотборном режиме при давлении в верху колонны 0,27 атм ( $P_{\text{вак}} = -74,0 \pm 0,1$  кПа).

На первом этапе в колонну была загружена насадка РЛВН с «юбочками» и исследована зависимость гидравлического сопротивления колонны от потока греющего пара и, следовательно, нагрузки по колонне. Величина гидравлического сопротивления  $\Delta P$  рассчитывалась как разница давлений внизу  $P_{\text{н}}$  и вверху колонны  $P_{\text{в}}$ . Результаты испытаний представлены в табл. 3.8.

Таблица 3.8

Зависимость гидравлического сопротивления колонны ROA6200 от потока греющего пара и нагрузки по колонне

$G_{\text{гп}}$ , кг/ч	$L_{\text{уд}}$ , кг/м <sup>2</sup> ч	$P_{\text{в}}$ , кПа *	$P_{\text{н}}$ , кПа *	$\Delta P$ , кПа
24	2095	-74,0	-73,3	0,7
32	2790	-74,0	-72,0	2,0
35	3055	-73,9	-71,6	2,3
40	3490	-73,9	-71,1	2,8
48	4190	-73,9	-70,7	3,2
58	5060	-73,9	-65,3	8,6

\* Приведены первичные данные по результатам показаний датчиков давлений в колонне ROA6200

Из представленных данных видно, что колонна с исследуемой насадкой РЛВН имеет малое гидравлическое сопротивление. Дальнейшее увеличение нагрева до достижения точки захлебывания колонны, необходимое для определения предельной пропускной способности колонны, не проводилось, что было обусловлено недостаточной поверхностью теплообмена в конденсаторе. Поскольку при длительной работе колонны это может приводить к неконтролируемому уносу пара в вакуумную линию и нарушению безотборного режима, было принято решение дальнейшие испытания проводить при потоке греющего пара равном 50 кг/ч, что соответствовало нагрузке по жидкости примерно 4350 кг/(м<sup>2</sup>·ч).

Далее был проведен тестовый эксперимент по оценке разделительной способности колонны, который проводился с использованием дистиллированной воды природного изотопного состава. Опыт проводился в безотборном режиме при непрерывной работе колонны в течение 4 суток. В

ходе эксперимента колебания рабочих параметров были приемлемыми и составляли: расход греющего пара  $50,0 \pm 0,5$  кг/ч, давление в верху колонны  $0,27 \pm 0,01$  атм ( $P_{\text{вак}} = -(74,0 \pm 0,4)$  кПа), поток охлаждающей воды в конденсаторе – не менее 1000 кг/ч. Среднее значение гидравлического сопротивления колонны, рассчитанное по показаниям датчиков давлений вверху и внизу колонны составило  $\Delta P = (5,2 \pm 0,5)$  кПа. Изотопный анализ проб проводился в РХТУ им. Д.И. Менделеева на приборе «Т-LWIA-45-EP». Результаты эксперимента представлены в табл. 3.9.

Таблица 3.9.

Массообменные характеристики РЛВН с «юбочками» в укрупненной опытной колонне с использованием воды природного изотопного состава  
 $L_{\text{уд}} = 4350 \pm 30$  кг/(м<sup>2</sup>·ч);  $P = 0,27$  атм;  $t_{\text{в}} \approx 65^{\circ}\text{C}$ ;  $t_{\text{н}} \approx 69^{\circ}\text{C}$

Время работы колонны,	Изотопная система Н – D, $\alpha=1,040$				Изотопная система <sup>16</sup> O – <sup>18</sup> O, $\alpha=1,0056$			
	[D], ppm		К	h, см	[ <sup>18</sup> O], ppm		К	h, см
	x <sub>в</sub>	x <sub>н</sub>			x <sub>в</sub>	x <sub>н</sub>		
Проба ОК	795,2				1491			
24 ч	69,8	215	3,10	34,1	1486	2052	1,382	17,0
48 ч	32,6	216	6,64	20,4	1493	2053	1,375	17,3
72 ч	28,9	223	7,71	18,9	1481	2066	1,395	16,5
84 ч	23,8	223	9,36	17,3	1480	2067	1,396	16,5
96 ч	23,7	230	9,70	17,0	1481	2080	1,404	16,2

Из представленных данных видно, что концентрации тяжелых изотопов в верху колонны практически перестают изменяться через 3,5 суток от начала работы установки. Через 96 часов эксперимента в опытной колонне ROA6200 были достигнуты значения степени разделения  $K=9,70$  для системы H<sub>2</sub>O–HDO и  $K=1,404$  для H<sub>2</sub><sup>16</sup>O–H<sub>2</sub><sup>18</sup>O, которым соответствовали величины ВЭТС равные 17.0 см и 16.2 см. Таким образом, в данном эксперименте среднее значение ВЭТС составило  $h=16,8 \pm 0,4$  см.

Сопоставляя полученные данные с результатами лабораторных испытаний, приведенными в таблице 3.7, можно констатировать, что значения ВЭТС, полученные в колоннах с 10 и 1 блоками РЛВН в пределах точности определения совпадают. Следует также отметить, что данные испытания подтверждают высказанные ранее предположения

об отсутствии зависимости ВЭТС от плотности орошения насадки и давления в колонне.

Для проверки предположения о влиянии пристеночного эффекта на эффективность разделения при плотной загрузке насадки блоки РЛВН были выгружены, и на них была произведена дополнительная намотка гофрированных лент до диаметра 120 мм.

После их установки в колонну был проведен тестовый пуск на природной воде в условиях, аналогичных предыдущему опыту. При изотопном анализе было обнаружено резкое увеличение концентрации дейтерия и трития в конденсате по сравнению с их содержанием в исходной воде, причем в дальнейшем концентрации в испарителе и конденсаторе практически не изменялись, что привело к значительному снижению разделительной работы установки. Объяснением этого может служить только наличие постоянной подпитки установки тяжелыми изотопами водорода, а поскольку дополнительной подачи воды в колонну не производилось, то единственной причиной может являться наличие обратной диффузии паров воды из системы вакуумирования каскада депротизации тяжеловодного теплоносителя реактора ЛФ-2 при подключении колонны ROA6200. Следует отметить, что этот эффект не носит систематического характера, однако для получения корректных данных о влиянии пристеночного эффекта при плотной упаковке насадки, было принято решение о проведении эксперимента на изотопозамещенной воде. Перед проведением эксперимента из установки была слита вода, оставшаяся после предыдущего эксперимента, после чего колонна ROA6200 была просушена путем вакуумирования.

Исследование РЛВН без «юбочек» в колонне ROA6200 проводили с использованием с использованием слабых тяжеловодных сливов с концентрацией дейтерия  $\sim 1,5$  ат.%. Опыт проводился в безотборном режиме при непрерывной работе колонны в течение 7 суток. В ходе эксперимента колебания рабочих параметров были приемлемыми и составляли: расход греющего пара  $50,0 \pm 0,3$  кг/ч, давление в верху колонны  $P_{\text{в}} = (0,27 \pm 0,2)$  атм ( $P_{\text{вак}} = -(74,0 \pm 0,2)$  кПа), среднее гидравлическое сопротивление колонны  $\Delta P = (4,7 \pm 0,3)$  кПа, поток охлаждающей воды в конденсаторе – не менее 1000 кг/ч. Изотопный анализ проб по дейтерию проводился в РХТУ им. Д.И. Менделеева на приборе «Т-LWIA-45-EP», а по

тритию – в РХТУ и на ФГУП «ПО «Маяк» на приборе Tri Carb. В таблице 3.10 представлены результаты эксперимента.

Таблица 3.10.

Массообменные характеристики РЛВН без «юбочек» в укрупненной опытной колонне с использованием слабый тяжеловодных сливов

$$L_{\text{уд}} = 4350 \pm 30 \text{ кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч}); P_{\text{в}} = 0,27 \text{ атм}; t_{\text{в}} \approx 66^{\circ}\text{C}; t_{\text{н}} \approx 69^{\circ}\text{C}$$

Время работы колонны,	Изотопная система Н – D, $\alpha=1,040$				Изотопная система Н – Т, $\alpha=1,0056$			
	[D], ppm		К	h, см	[Т], Ки/кг		К	h, см
	$x_{\text{в}}$	$x_{\text{н}}$			$x_{\text{в}}$	$x_{\text{н}}$		
Исходная	16900				$5,65 \cdot 10^{-2}$			
24 ч	2680	18300	6,82	20,6	$6,57 \cdot 10^{-3}$	$6,21 \cdot 10^{-2}$	1,382	21,0
48 ч	2580	18290	7,09	20,2	$6,37 \cdot 10^{-3}$	$6,28 \cdot 10^{-2}$	1,375	20,6
72 ч	2490	18420	7,40	19,8	$6,01 \cdot 10^{-3}$	$6,01 \cdot 10^{-3}$	1,395	20,0
144 ч *	-	-	-	-	$9,1 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{-1}$	1,396	19,7
168 ч *	-	-	-	-	$9,9 \cdot 10^{-3}$	$9,6 \cdot 10^{-2}$	1,404	20,7

\* Анализ данных проб проводился только на ФГУП «ПО «Маяк»

Из представленных данных видно, что тенденция изменения концентраций тяжелых изотопов вверху и внизу колонны имеет нормальный вид, при этом значения ВЭТС, рассчитанные как по дейтерию, так и по тритию, в пределах точности совпадают. Среднее значение ВЭТС, рассчитанное по данным анализа после 48 ч работы установки составило  $h=20,1 \pm 0,4$  см.

Сравнение полученного значения с данными табл. 3.11 показывают, что при плотной упаковке насадки значение ВЭТС увеличивается примерно в 1,2 раза, что согласуется с результатами лабораторных испытаний (табл. 3.7) и подтверждает предположение о влиянии пристеночного эффекта на разделительную способность РЛВН без «юбочек».

Таким образом, по результатам испытаний для практического применения было рекомендовано использование РЛВН с «юбочками».

### 3.3. Практическое применение результатов исследований

В заключение данной главы представляется важным показать примеры практического применения результатов проведенных исследований на ФГУП «ПО «Маяк».

Основным, на наш взгляд, результатом явилась модернизация действующего каскада депротизации тяжеловодного теплоносителя реакторной установки ЛФ-2 (рис. 3.10).

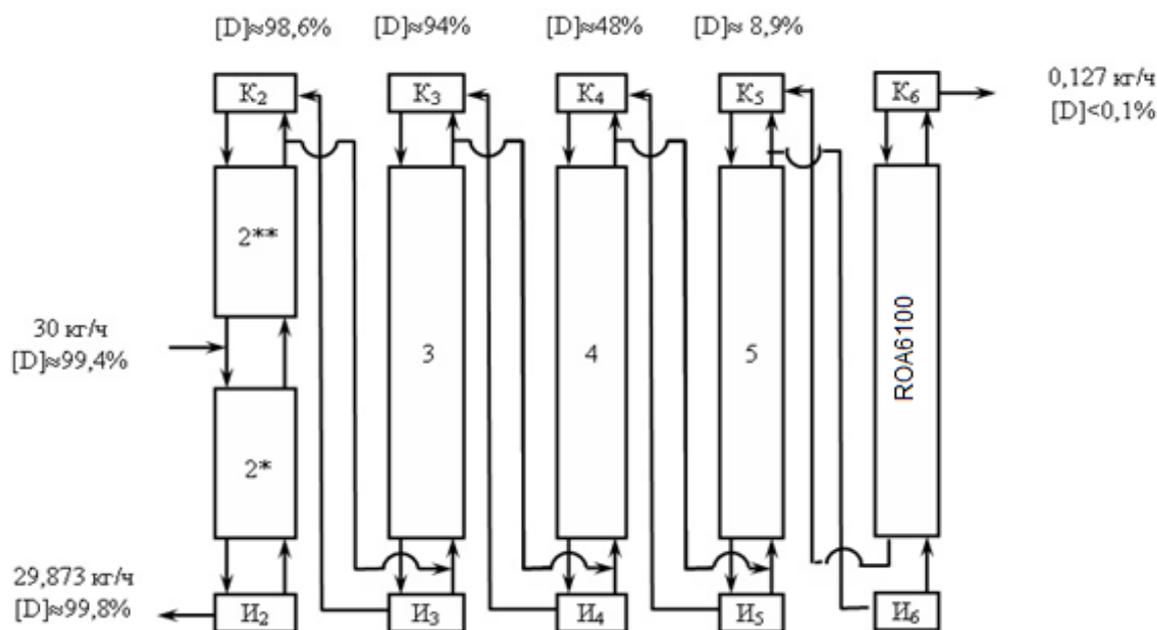


Рис. 3.10. Принципиальная схема каскада депротизации тяжеловодного теплоносителя ЛФ-2 после модернизации

2\* – нижняя (концентрирующая дейтерий) часть колонны №2; 2\*\* – верхняя (исчерпывающая по дейтерию) часть колонны №2; 3, 4, 5, 6-1 – концентрирующие по противу (исчерпывающие по дейтерию) колонны; И<sub>2</sub> – И<sub>6</sub> – нижние узлы обращения потока (испарители), К<sub>2</sub> – К<sub>6</sub> – верхние узлы обращения потока (дефлегматоры)

Первоначальный проект установки РУ включал в себя четыре тарельчатых и две насадочных колонн ректификации, причем последние были подключены к одному испарителю, вследствие чего не работали. До модернизации в составе каскада депротизации работали 4 ректификационные колонны с тарельчатыми контактными устройствами (колонны 2–5), первая из которых включала в себя концентрирующую и исчерпывающую части, а оставшиеся три работали в режиме исчерпывания по дейтерию. При этом отбор отвала осуществлялся из верха колонны 5 в количестве 5 кг/сутки с концентрацией дейтерия 4 – 5 ат.%, что приводило к накоплению слабых

тяжеловодных сливов. По результатам исследований была проведена модернизация каскада путем включения в него колонны ROA6100 с нерегулярной спирально-призматической насадкой с размером элемента  $3 \times 3 \times 0,2$  мм, которая предварительно была испытана в составе данной колонны (см. разд. 3.1.2). Проведенная модернизация позволила увеличить КПД исчерпывающей части каскада с 59 % до 70,5 % и проводить исчерпывание до концентрации дейтерия в отвале не более 0,1 ат.%, т.е. до уровня, не подпадающего под нормативы учета тяжелой воды. Таким образом, данное решение позволило исключить проблемы накопления слабых тяжеловодных сливов на установке депротизации тяжелой воды на ФГУП «ПО «Маяк».

В рамках перспектив использования экспериментальных колонн ROA6200 и ROA4/5000 диаметром 120 и 250 мм предлагается создание на площадке каскада ректификационных колонн депротизации участка по получению кондиционной тяжелой воды из тяжеловодных сливов с концентрацией дейтерия 42 ат.%.

Колонна ROA4/5000 изготовлена и монтируется на ФГУП «ПО «Маяк» в соответствии с планом работ по ФЦП «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). Данная колонна диаметром 250 мм с высотой разделительной части 36 м состоит из 12 царг, в каждую из которых загружена РЛВН из нержавеющей сетки с «юбочками», характеристики которой аналогичны приведенным в разделе 3.2.1. В каждую царгу загружено по 3 блока насадки высотой по 100 см, над верхним блоком устанавливается распределитель орошения жидкости. Колонна подключается к штатным системам вакуумирования ( $P = -74,5$  кПа или 0,27 атм), подачи греющего пара ( $P = 2$  ати) и охлаждающей воды действующего каскада ректификационных колонн на ФГУП «ПО «Маяк». Для данной установки разработана система АСУТП для возможности дистанционного контроля за технологическими параметрами работы установки.

Принципиальная схема установки переработки 42%-ной тяжелой воды представлена на рис. 3.11.

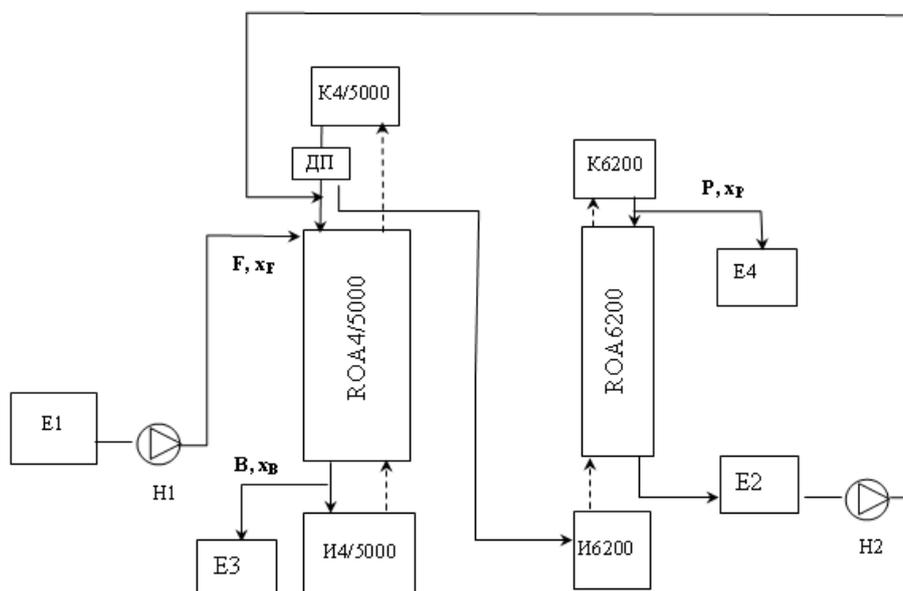


Рис. 3.11. Принципиальная схема установки получения тяжелой воды из 42% сырья методом ректификации воды под вакуумом

ROA4/5000 – концентрирующая колонна; ROA6200 – концентрирующая колонна; E1 –E4 – емкости; И4/5000, И6200 – испарители; K4/5000, K6200 – конденсаторы; ДП – делитель потока; N1, N2 – насосы

Установка представляет собой каскад из двух колонн с сокращением потоков. При этом колонна ROA4/5000 представляет собой концентрирующую часть каскада, а ROA6200 – исчерпывающую. Данная установка позволит перерабатывать 6,75 т/год 42%-ной тяжелой воды с получением кондиционной тяжелой воды с концентрацией дейтерия 99,8% в количестве 2,65 т/год.

Реализация данного проекта позволит получать тяжелую воду для компенсации ее потерь при работе промышленного тяжеловодного реактора ЛФ-2 «на месте». Следует отметить, что в настоящее время тяжелую воду для ФГУП «ПО «Маяк» получают на установке «ЭВИО» в г. Гатчина. Таким образом, создание предлагаемой установки позволит значительно улучшить логистику поставок тяжелой воды на ФГУП «ПО «Маяк».

## 4. МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ И ОПТИМИЗАЦИЯ КАСКАДОВ РЕКТИФИКАЦИИ ВОДЫ ПОД ВАКУУМОМ ДЛЯ ДЕПРОТИЗАЦИИ И ДЕТРИТИЗАЦИИ ТЯЖЕЛОВОДНОГО ТЕПЛОНОСИТЕЛЯ

### 4.1. Описание алгоритма расчета каскада ректификации воды под вакуумом

Разработанная в рамках выполнения настоящей работы математическая модель предназначена для расчета и оптимизации каскадов разделения изотопов водорода методом ректификации воды под вакуумом. При создании модели были предприняты попытки устранения недостатков, характерных для большинства моделей, описанных в разделе 1.5, таких как рассмотрение ректификации как разделение многокомпонентной смеси, а также использование при расчете характеристик контактных устройств (КУ) только одного типа.

Отличительной особенностью ректификации воды является малые значения коэффициентов разделения, особенно для процесса детритизации в области высоких концентраций дейтерия, а также резкое уменьшение  $\alpha$  практически до единицы с ростом температуры, а значит, и давления. Процесс проводился под вакуумом, однако гидравлическое сопротивление КУ колонны позволяет получить наперед заданное низкое давление лишь в верхней ее части. По мере приближения к кубу давление и температура будут расти, что отрицательным образом скажется на разделительной способности. Поэтому одно из требований, предъявляемых к КУ колонн для ректификации тяжелой воды, – малое гидравлическое сопротивление.

При моделировании процессов разделения в качестве оптимизируемой величины обычно выступает объем разделительной аппаратуры, определяющий такие технико-экономические показатели, как капитальные затраты на строительство каскада, его энергоемкость (интегральные потери тепла), а также общее количество перерабатываемого вещества внутри каскада. Последний показатель имеет существенное значение при изотопной очистке тяжеловодного теплоносителя, так как имеются ограничения по доступному количеству вещества, а обращение с ним из-за радиоактивности трития небезопасно.

Сравнение различных вариантов каскадной схемы с использованием только ЧТСР и внутренних потоков в колоннах позволяет найти минимум условного объема разделительной аппаратуры. Для перехода к реальному объему необходимо рассмотреть характеристики контактного устройства, которое планируется использовать. При этом сочетание различных КУ в одном каскаде может привести к тому, что условный минимум не будет совпадать с реальным. Для устранения этого недостатка в рамках настоящей работы была создана модель изотопной очистки тяжеловодного замедлителя путем ректификации, учитывающая гидродинамические и другие характеристики контактных устройств.

Сведение задачи многокомпонентной ректификации к задаче бинарной позволяет использовать вычислительный метод «от ступени к ступени». В рамках этого метода температура  $T$  принимается постоянной в пределах одной теоретической ступени разделения (ТСР). Величины потоков жидкости и пара в пределах одной ТСР также постоянны, что обусловлено малостью изменений энтальпий, к которым приводит изотопное замещение в молекуле воды. Таким образом, уравнения теплового баланса колонны могут быть оставлены за рамками модели. Изотопные составы каждого из входящих и выходящих с  $n$ -й ТСР потоков связаны соотношением материального баланса:

$$L_n x_n + G_{n+1} y_{n+1} = L_{n+1} x_{n+1} + G_n y_n, \quad (4.1)$$

где  $L$  и  $G$  – внутренние потоки жидкости и пара,  $x$  и  $y$  – атомные доли изотопа (для определенности – дейтерия) в жидкости и паре соответственно.

Потоки жидкости и пара, покидающие  $n$ -ю ТСР, находятся в термодинамическом равновесии, т.е.

$$\frac{x_{n+1}(1 - y_n)}{y_n(1 - x_{n+1})} = \alpha(T). \quad (4.2)$$

Расчет значений коэффициента разделения проводится по уравнениям (1.5) – (1.7).

Потоки питания  $F$ , отбора сверху  $G_0$  и отбора снизу  $B$ , а также концентрации дейтерия в этих потоках ( $x_F$ ,  $y_0$  и  $x_B$  соответственно) связаны соотношениями общего и покомпонентного материального баланса:

$$F = G_0 + B, \quad (4.3)$$

$$Fx_F = G_0y_0 + Bx_B, \quad (4.4)$$

где  $N$  – ЧТСР (принята нумерация ТСР «сверху вниз»).

Большое ЧТСР, необходимое для решения задачи разделения изотопов, приводит к необходимости каскадирования: использования последовательности нескольких колонн меньшей высоты и/или меньшего диаметра взамен одной колонны большего размера. Нетрудно видеть (рис. 4.1), что моделирование каскада со ступенчатым сокращением потоков в итоге сводится к моделированию одной колонны с промежуточными дефлегматорами и испарителями. При этом разбиение колонны на ступени каскада может производиться по одному из критериев: а) максимальная высота (если существенны ограничения по высоте) и б) перепад давления по высоте (когда повышение температуры кипения серьезным образом снижает эффективность разделения).

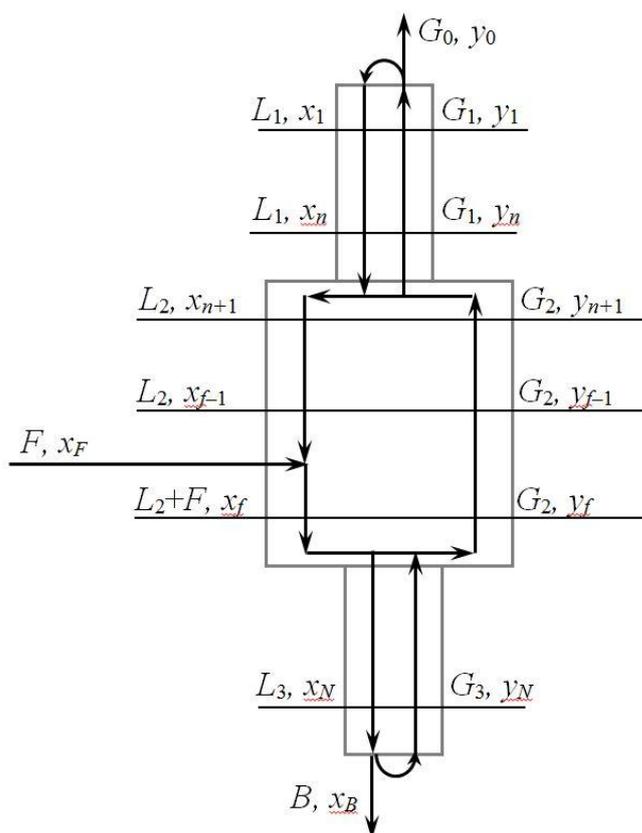


Рис. 4.1. Трехступенчатый каскад с сокращением потоков в концентрирующей и исчерпывающей части

Величины внутренних потоков при расчете от ступени к ступени находятся согласно следующим рекуррентным соотношениям:

$$\begin{aligned}
L_1 &= R \cdot G_0 / \theta \\
G_1 &= L_1 + G_0 \\
\left. \begin{aligned} L_n &= \sigma_{n,n-1} L_{n-1} \\ G_n &= L_n + G_0 \end{aligned} \right\} \text{ при } 2 \leq n \leq f - 1 \\
L_f &= \sigma_{f,f-1} L_{f-1} + F \\
G_f &= L_f - B \\
\left. \begin{aligned} L_n &= \sigma_{n,n-1} L_{n-1} \\ G_n &= L_n - B \end{aligned} \right\} \text{ при } f + 1 \leq n \leq N
\end{aligned} \tag{4.5}$$

где  $R$  – флегмовое число в каскаде без сокращения потоков,  $f$  – номер ТСР питания,  $\sigma_{n,n-1}$  – коэффициенты кратности потока, в пределах одной колонны равные единице. При переходе от одной колонны к другой в исчерпывающей по дейтерию части каскада  $\sigma_{n,n-1} > 1$ , а в концентрирующей части  $\sigma_{n,n-1} < 1$ . Величина  $\theta$  равна произведению всех коэффициентов кратности потока в пределах исчерпывающей части каскада.

Минимальное флегмовое число  $R$  с учетом зависимости коэффициента разделения от температуры может быть принято равным

$$R_{\min} = \frac{1 - \alpha_{\min}(y_0/x_F) + (\alpha_{\min} - 1)y_0}{(\alpha_{\min} - 1)(1 - x_F)}, \tag{4.6}$$

где  $\alpha_{\min}$  – минимальное значение коэффициента разделения.

Что касается коэффициентов кратности потока, то, как показывает теория разделительных каскадов, хорошим начальным приближением для минимизации объема может служить следующее условие: поток сокращается во столько раз, во сколько раз повышается концентрация выделяемого изотопа на предыдущей ступени каскада [1, 2].

Для заданного контактного устройства высота колонны определяется (помимо ЧТСР) высотой  $h$ , эквивалентной при заданных условиях одной ТСР (ВЭТС). В число этих условий в общем случае входят термодинамические (температура), гидродинамические (удельная нагрузка, или поток жидкости на единицу сечения колонны) и структурные параметры. Влияние последних описывается с помощью коэффициента масштабного перехода (КМП)  $K$ . Падение давления на единице высоты, или удельное гидравлическое

сопротивление  $\Delta p$ , также зависит от типа контактного устройства и от удельной нагрузки. Следовательно, для проведения расчета методом от ступени к ступени необходимо, прежде всего, задать тип контактного устройства каждой  $m$ -й колонны (по их числу в каскаде  $M$ ) и выбрать приемлемую величину удельной нагрузки  $L_m^*$ , после чего рассчитать сечение, КМП и ВЭТС:

$$S_m = L_m / L_m^*, \quad (4.7)$$

$$K_m = 1 + \frac{1 - \eta}{\eta} \lg \frac{S_m}{S_h}, \quad (4.8)$$

$$h_{m,n} = h(T_n, L_m^*, S_h) \cdot K_m. \quad (4.9)$$

В формуле (4.8) параметр  $\eta$  определяется степенью организации структуры потоков в колонне за счет использования данного контактного устройства [162], а  $S_h$  – величина опорного сечения, для которого известна ВЭТС  $h$  как функция температуры и удельной нагрузки. Расчет давления  $P$  на каждой ТСР проводится с учетом найденного значения ВЭТС и гидравлического сопротивления насадки:

$$P_{m,n+1} = P_{m,n} + h_{m,n} \cdot \Delta p_{m,n}(L_m^*, P_{m,n}). \quad (4.10)$$

Объем разделительной части каскада находится суммированием объемов всех ТСР:

$$V = \sum_{m=1}^M S_m \sum_{k=1}^{N_m} h_{m,k}, \quad (4.11)$$

где  $N_m$  – ЧТСР в  $m$ -й колонне,  $k$  – индекс, нумерующий ТСР в пределах одной колонны.

Блок-схема алгоритма расчета каскада изображена на рис. 4.2. В первом основном цикле производится расчет каскада без сокращения потоков. Разбиение на отдельные колонны может производиться как по величине гидравлического сопротивления, так и по предельной высоте (последний вариант на блок-схеме не указан). На втором этапе вводятся значения коэффициентов  $\sigma_{n,n-1}$ , отличные от единицы (рекомендуемые или произвольные), и производится расчет каскада с сокращением потоков (изменение формы каскада, в результате которого число колонн  $M$  может увеличиться). Алгоритм предусматривает вариант замены КУ при переходе

от одной колонны к другой, а также изменение удельной нагрузки. Минимизация объема разделительной части осуществляется путем варьирования флегмового числа и коэффициентов кратности потока.

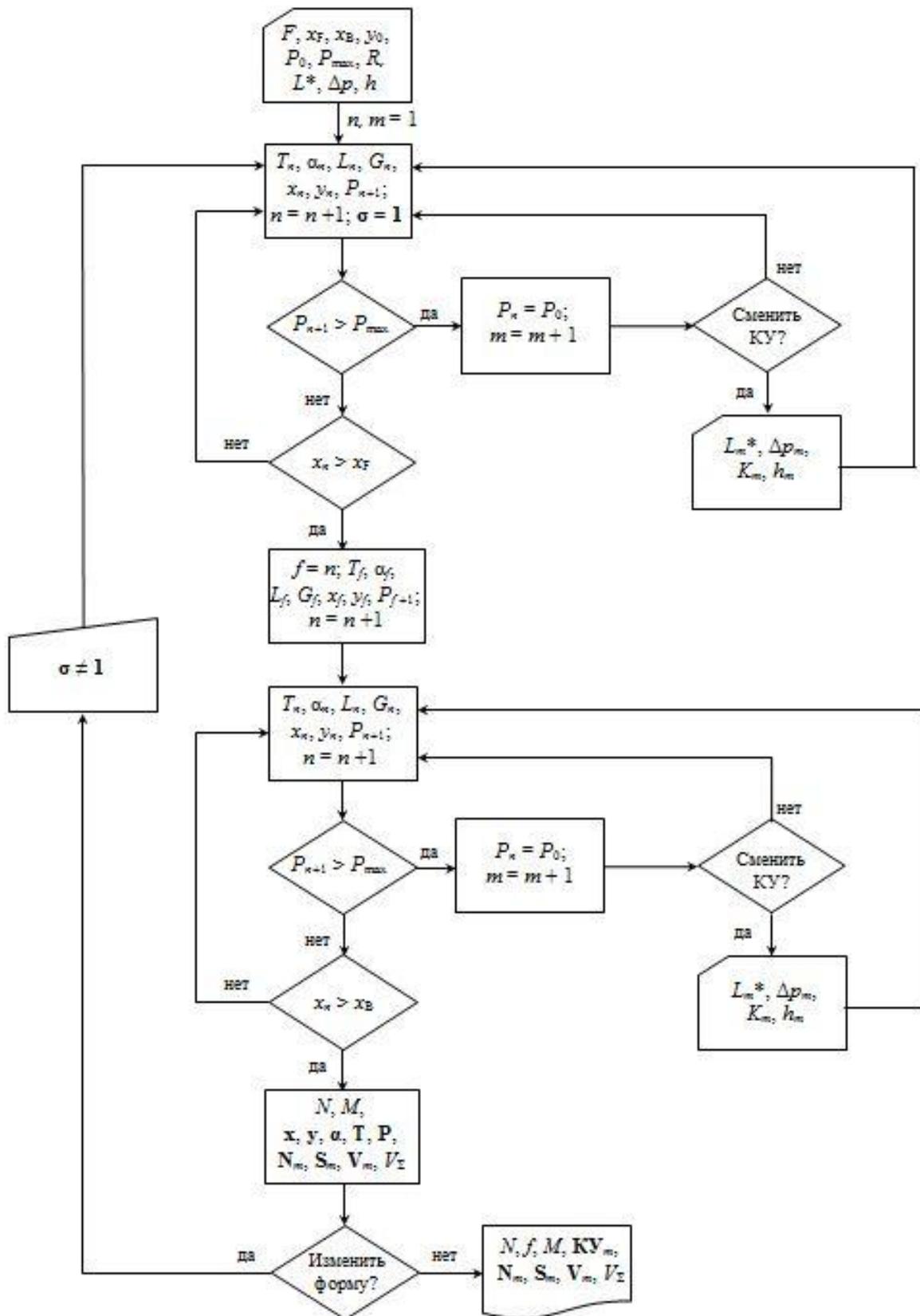


Рис. 4.2. Блок-схема алгоритма расчета каскада.

## 4.2. Верификация алгоритма и оптимизация каскада депротизации

Верификация математической модели проводилась путем сравнения результатов расчета с экспериментальными данными, полученными на каскаде депротизации тяжеловодного замедлителя, функционирующего после модернизации (см. разд. 3.3) на ФГУП «ПО «Маяк».

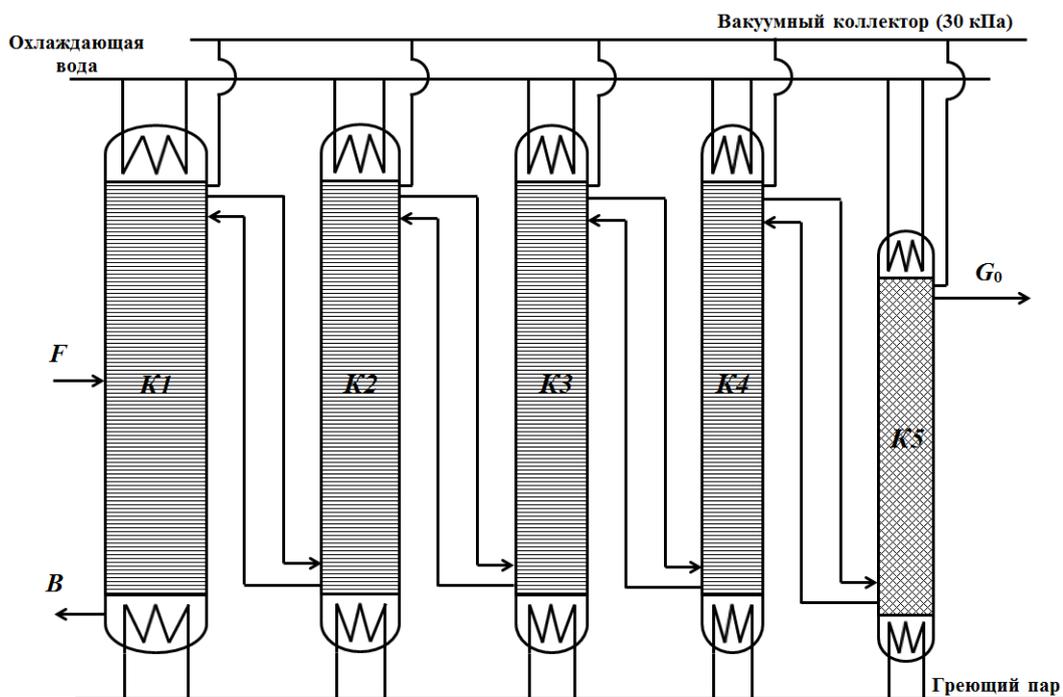


Рис. 4.3. Принципиальная схема каскада пятиступенчатого каскада депротизации тяжеловодного замедлителя ФГУП «ПО «Маяк»

Каскад (рис. 4.3) состоит из пяти последовательно соединенных колонн (K1–K5), каждая из которых имеет собственные дефлегматор и кипятильник. Головные части колонн присоединены к общему вакуумному коллектору. Колонна K1 имеет концентрирующую и исчерпывающую части; подвод питания с концентрацией дейтерия 99,4% ат. производится в среднюю часть колонны. Часть пара с верхней ТСР колонны K1 отбирается и смешивается с паром, выходящим из испарителя колонны K2. Другая его часть конденсируется в дефлегматоре колонны K1. В то же время часть пара из испарителя колонны K2 поступает в дефлегматор колонны K1. Аналогичным образом осуществляется связь между колоннами K2 и K3, и т.д. Отбор продукта (D<sub>2</sub>O с концентрацией дейтерия не ниже 99,8% ат.) производится в виде кубовой жидкости колонны K1, а отвалный поток воды с низкой

концентрацией дейтерия (0.1% ат. и менее) – в виде флегмы колонны *K5*. Контактными устройствами в колоннах *K1-K4* служат колпачковые тарелки (КТ). Колонна *K5* заполнена спирально-призматической насадкой (СПН) Левина с размерами элемента  $3 \times 3 \times 0.2$  мм.

Основные характеристики разделительного оборудования каскада представлены в табл. 4.1.

Таблица 4.1

Технические и эксплуатационные характеристики разделительного оборудования каскада депротизации ФГУП «ПО «Маяк»

Колонна	<i>K1</i>	<i>K2</i>	<i>K3</i>	<i>K4</i>	<i>K5</i>
КУ	КТ	КТ	КТ	КТ	СПН
$D$ , м	0,7	0,5	0,265	0,265	0,121
$H$ , м	40,75	41	41	41	10
$P_0$ , кПа	30	30	30	30	30
$P_{\max}$ , кПа	66	66	73	64	55
$\Delta p$ , кПа/м*	0,88	0,88	1,05	0,83	2,5
$L$ , $10^3$ моль/ч	50	20	8	8	0,75
$\sigma$	-	2,5	2,5	1	112,5**
$L^*$ , кг/(ч м <sup>2</sup> )	2600	2040	2900	2900	1175
$x_{m,1}$ , ат. % (измерение)	98,58	93,65	48,05	8,89	<0,1
$x_{m,1}$ , ат. % (расчет)	<b>98,62</b>	<b>92,98</b>	<b>52,04</b>	<b>10,5</b>	<b>0,1</b>
$x_{m,Nm}$ , ат.% (измерение)	99,81	98,58	93,65	48,05	8,89
$x_{m,Nm}$ , ат.% (расчет)	<b>99,804</b>	<b>98,59</b>	<b>92,91</b>	<b>51,09</b>	<b>10,4</b>
$h$ , см	45,3	58,6	48,2	54,7	5,9
$N_m$	90	70	85	75	170
$V$ , м <sup>3</sup>	15,672	8,05	2,261	2,261	0,115
$V_{\Sigma}$ , м <sup>3</sup>	28,359				

\*Среднее значение

\*\* Флегмовое число  $L_1/G_0$

При фиксированных (задаваемых техническим регламентом) значениях потоков жидкости, величины отбора и коэффициентов кратности потока, а также давления в нижней части каждой колонны осуществлялся подбор таких значений ВЭТС, чтобы наилучшим образом описать изменение концентрации дейтерия по ступеням каскада. При этом принималось, что профиль падения давления в тарельчатых колоннах *K1-K4* – линейный (т.е. полагали, что  $\Delta p$  не зависит от давления), а в насадочной колонне *K5*

описывается корневой зависимостью, так как согласно [1] гидравлическое сопротивление СПН обратно пропорционально давлению:

$$\Delta p = a/P, \quad (4.12)$$

откуда следует

$$P_{n+1} = \sqrt{P_n + 2ah_n}. \quad (4.13)$$

Результаты расчета (концентрации дейтерия, ЧТСР, а также соответствующие значения ВЭТС) приведены в табл. 4.1. При выбранных значениях ВЭТС в тарельчатых и насадочных колоннах наблюдается хорошее согласие между теорией и экспериментом, что свидетельствует об адекватности выбранной модели расчета. Можно также отметить огромное различие ВЭТС (на порядок величины) для тарельчатой и насадочной колонн. Вместе с тем результаты расчета показывают, что даже одинаковые по своей конструкции и условиям эксплуатации тарельчатые колонны *K3* и *K4* на практике работают с разной эффективностью: ЧТСР в *K3* заведомо больше, чем в *K4* (в противном случае концентрация дейтерия в потоках между этими колоннами оказывается около 60%, что далеко от наблюдаемого значения).

Одним из способов уменьшения объема описанного выше каскада депротизации может стать замена колпачковых тарелок в колоннах *K1–K4* насадкой РЛВН. Для расчетов были использованы характеристики насадки, приведенные в разделе 3.2, в соответствии с которыми значение ВЭТС для РЛВН в колонне диаметром 120 мм было принято  $h = 18.2$  см при давлении 20 кПа и удельной нагрузке 5280 кг/(м<sup>2</sup>·ч). Влиянием удельной нагрузки на и давления на величину ВЭТС для РЛВН пренебрегали, что объяснялось отсутствием лимитирующего диффузионного сопротивления со стороны обеих фаз: увеличение коэффициента диффузии в жидкости с ростом температуры ее кипения компенсируется уменьшением этой величины для паровой фазы. На основании полученных в разд. 3.2 значений  $\eta = 0,84$  и уравнения (3.3) для определения КМП можно рассчитать ВЭТС для колонны любого диаметра. Так, для колонны диаметром 500 мм расчет дает  $h = 23.5$  см, что как минимум вдвое меньше, чем ВЭТС в тарельчатой колонне.

На основании экспериментальных данных о гидравлическом сопротивлении насадки (рис. 3.8), было выведено эмпирическое уравнение, позволяющее рассчитывать  $\Delta p$  при различных давлениях и нагрузках:

$$\Delta p = a \frac{L^{*(b_0 + b_1 P)}}{P^{c_0 + c_1 P + c_2 P^2}}, \quad (4.14)$$

где  $\Delta p$  – гидравлическое сопротивление 1 м слоя насадки, кПа/м;  $L^*$  – удельная нагрузка, кг/(м<sup>2</sup>·ч);  $P$  – давление, кПа. Для РЛВН были получены следующие значения параметров:  $a = 4.12 \cdot 10^{-5}$ ,  $b_0 = 1.414$ ,  $b_1 = 8.6 \cdot 10^{-3}$ ,  $c_0 = 0.336$ ,  $c_1 = 2.274 \cdot 10^{-2}$ ,  $c_2 = -4.724 \cdot 10^{-5}$ . Результаты аппроксимации представлены линиями на рис. 4.4.

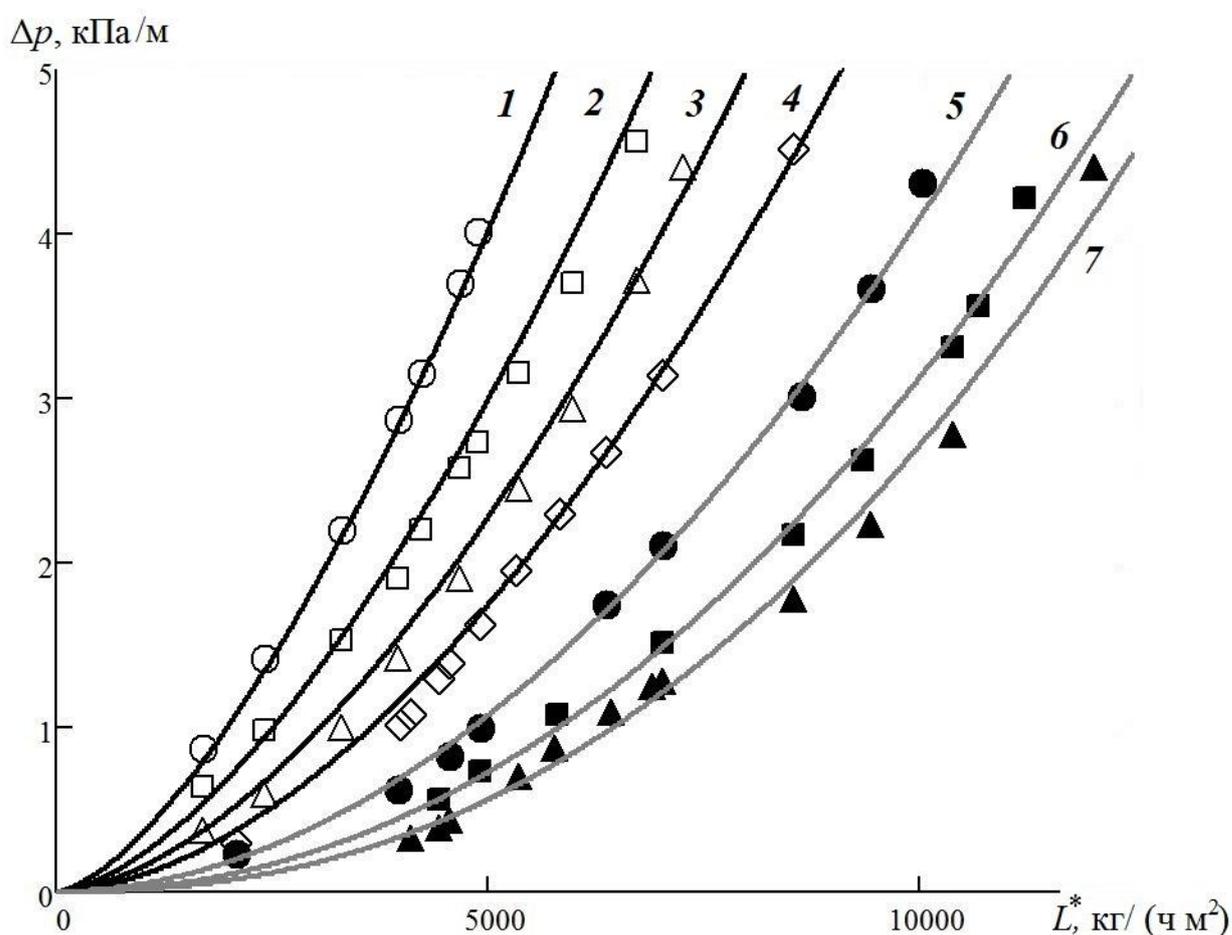


Рис. 4.4. Гидравлическое сопротивление РЛВН при давлении: 1 – 10 кПа, 2 – 20 кПа, 3 – 30 кПа, 4 – 40 кПа, 5 – 60 кПа, 6 – 80 кПа, 7 – 100 кПа; точки – данные эксперимента, сплошные линии – аппроксимация уравнением (4.14).

Из представленных на рис. 4.4 зависимостей гидравлического сопротивления РЛВН от удельной нагрузки и давления можно видеть, что даже при нагрузке более  $5000 \text{ кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$  в области давлений пара более 30 кПа гидравлическое сопротивление этой насадки незначительно: не более 4 кПа/м.

Низкое гидравлическое сопротивление РЛВН в сочетании с высокой пропускной способностью делает ее перспективной для использования в колоннах альтернативного каскада: меньшего объема, с меньшей высотой колонн, но с той же производительностью и разделительной способностью. При проведении проектных расчетов альтернативного каскада значения отбора, коэффициентов кратности потока и давления в верхней части колонн принимали равным значениям в каскаде ФГУП «ПО «Маяк» (табл. 4.1). Кроме того, неизменными принимали все характеристики последней колонны каскада (заполненной СПН). Варьировали величину удельной нагрузки в колоннах с РЛВН и максимальное давление в нижней части до получения минимального общего объема разделительной аппаратуры. При расчете высот колонн полученные расчетные значения округляли в большую сторону до ближайшего кратного 1 м (т.е. принимали высоту царги с РЛВН равной 1 м).

Как показали проведенные расчеты, имеется возможность сократить число колонн в альтернативном каскаде (с пяти до четырех) за счет увеличения ЧТСР в каждой из трех колонн, заполненных РЛВН. При этом выигрыш в объеме разделительной аппаратуры (более чем в 4 раза по сравнению с каскадом ФГУП «ПО «Маяк») достигается за счет уменьшения ВЭТС в этих колоннах при увеличении пропускной способности. Таким образом, заполнение первых ступеней каскада ( $K1-K3$ ) РЛВН позволяет минимизировать объем разделительной аппаратуры при одновременном уменьшении числа колонн. В то же время использование на последней ступени СПН  $3 \times 3 \times 0.2$  мм представляется оправданным, так как концентрирование протия от  $\sim 90$  до 99.9% ат. требует значительного числа ТСР, а сокращение потоков, имевшее место на предыдущих ступенях, достаточно велико, чтобы стало возможным ограничиться колонной небольшого сечения.

Характеристики колонн альтернативного каскада, определенные по результатам расчета, представлены в табл. 2.

Как было отмечено в ходе оптимизации, снижение удельной нагрузки даже до 5000 кг/(м<sup>2</sup>·ч) уже приводит к заметному росту диаметра колонн и объема в целом. С другой стороны, увеличение  $L^*$  вызывает рост гидравлического сопротивления, температуры кипения, ЧТСР и, как следствие, объема каскада. Отсюда можно заключить, что указанная в табл. 4.2 удельная нагрузка для РЛВН близка к оптимальной.

Таблица 4.2

Технические и эксплуатационные характеристики разделительного оборудования альтернативного каскада депротизации

Колонна	$K1$	$K2$	$K3$	$K4$
КУ	РЛВН	РЛВН	РЛВН	СПН
$L, 10^3$ моль/ч	50	20	8	0,75
$\sigma$	-	2,5	2,5	112,5*
$L^*, \text{кг}/(\text{ч м}^2)$	5500	5500	5500	1175
$D, \text{м}$	0,48	0,30	0,19	0,121
$h, \text{см}$	22,7	21,3	19,7	5,9
$N_m$	95	105	120	170
$H, \text{м}$	22	23	24	10
$P_0, \text{кПа}$	30	30	30	30
$P_{\text{max}}, \text{кПа}$	65	65	65	55
$x_{m,1}, \text{ат. \%}$	98,59	82,79	9,81	0,1
$x_{m,Nm}, \text{ат. \%}$	99,804	98,56	82,72	9,73
$V, \text{м}^3$	3,981	1,626	0,680	0,115
$V_{\Sigma}, \text{м}^3$	6,402			

\* Флегмовое число  $L_1/G_0$

В заключение обсудим влияние давления в верхней и нижней частях колонн на объем разделительной части каскада. Прежде всего, следует отметить, что с повышением как первого, так и второго, снижается ЧТСР и, следовательно, растет объем. На первый взгляд может показаться, что существенно увеличить эффективность разделения можно путем снижения давления в вакуумном коллекторе. Однако, как показывает расчет, масштаб этого эффекта оказывается весьма незначительным: гидравлическое сопротивление насадки при малых давлениях максимально, и в результате лишь несколько самых верхних ТСР работают с повышенной

эффективностью. Таким образом, оптимальное давление в верхней части колонн каскада депротизации – порядка 20–30 кПа.

Снижение максимально допустимого давления в нижней части колонн приводит к необходимости увеличивать их общее число, снижая высоту каждой колонны в отдельности. Несмотря на то, что общий объем разделительной части при этом монотонно уменьшается, такая операция совершенно нецелесообразна с практической точки зрения: растет число аппаратов (в том числе теплообменных), увеличивается длина коммуникаций, повышается вероятность отказа, усложняется обслуживание разделительной установки и т.п.

Таким образом, на основании проведенной верификация предложенного метода путем моделирования действующего каскада депротизации тяжеловодного замедлителя на ФГУП «ПО «Маяк», можно сделать заключение об адекватности разработанной модели. На основании расчетной оптимизации получены предварительные технологические параметры для проектирования альтернативного каскада депротизации, которые показали, что использование РЛВН вместо колпачковых тарелок позволяет снизить объем разделительного оборудования более чем в четыре раза при сохранении разделительной способности и производительности каскада.

#### **4.3. Оптимизация каскада колонн детритизации тяжеловодного теплоносителя методом ректификации воды**

Задача детритизации замедлителя и теплоносителя является актуальной для стран, эксплуатирующих тяжеловодные реакторные установки различного назначения. Как было показано в литературном обзоре, вследствие близких к 1 значений коэффициента разделения и необходимости создания многоступенчатых крупномасштабных установок, метод ректификации воды под вакуумом обычно не рассматривается в качестве способа решения этой задачи, а предпочтение отдается сочетанию каталитического изотопного обмена водорода с водой и низкотемпературной ректификации водорода. Сложность аппаратного оформления, пожаро- и взрывоопасность ограничивают на сегодняшний день реализацию данного метода уровнем пилотных установок. С другой стороны, появление в современных условиях высокоэффективных контактных устройств, а также

технических возможностей контроля и точной регулировки больших потоков жидкости и пара, наряду с предпосылками для реализации рекуперации тепла, позволяет вернуться к рассмотрению возможности применения ректификации воды в качестве надежной и безопасной альтернативной технологии выделения трития из тяжеловодного замедлителя, пригодной для промышленного масштабирования.

Задачу начального концентрирования трития при изотопной очистке тяжеловодного замедлителя можно без ограничений и дополнительных поправок рассматривать как задачу бинарной ректификации, так как содержание других изотопных форм трития, нежели DTO, даже при его удельной активности  $10^3$ – $10^4$  Ки/кг в 99,8%-ной D<sub>2</sub>O крайне мало. На рис. 4.5 представлена рассчитанная по уравнению (1.7) температурная зависимость коэффициента разделения  $\alpha$  как отношение давлений насыщенных паров соответствующих изотопных форм.

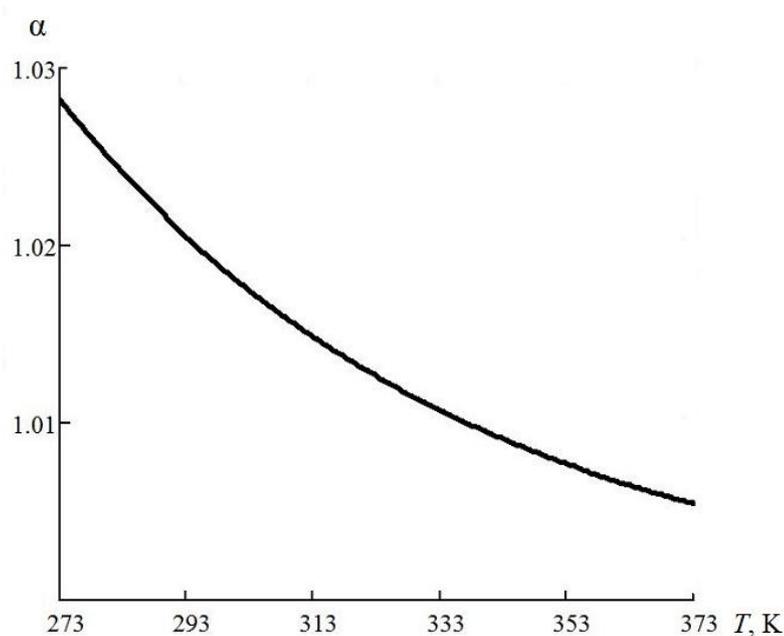


Рис. 4.5. Коэффициент разделения при ректификации воды в системе D<sub>2</sub>O – DTO.

Можно видеть, что особенностью коэффициента разделения в рассматриваемой системе является его малое отличие от единицы. В то же время это отличие не становится исчезающе малым даже при приближении к температуре кипения D<sub>2</sub>O при атмосферном давлении, вследствие чего очистка тяжеловодного замедлителя от трития путем его ректификации оказывается принципиально возможной.

Исходные данные для моделирования были приняты на основании следующих допущений. Пусть в активной зоне реактора с плотностью нейтронного потока  $\Phi_n = 5 \cdot 10^{17}$  нейтронов/(м<sup>2</sup> с) одновременно находится 200 т тяжелой воды, или  $N_D = 2 \cdot 10^7$  моль атомов дейтерия. Будем считать, что еще половина этого количества замедлителя находится вне активной зоны. Тогда, используя уравнение активации

$$A = \frac{\sigma_{n\gamma} \Phi_n N_D}{3.7 \cdot 10^{10}} \left(1 - 2^{-t/T_{1/2}}\right), \quad (4.15)$$

где  $A$  – активность,  $\sigma_{n\gamma}$  – сечение реакции  $D(n, \gamma)T$ ,  $t$  – время,  $T_{1/2} = 12.33$  года – период полураспада трития) и принимая для тепловых нейтронов  $\sigma_{n\gamma} = 5 \cdot 10^{-32}$  м<sup>2</sup>, найдем, что к началу шестого года эксплуатации реактора будет достигнута удельная активность трития 5 Ки/кг. При этом скорость образования трития составит около 220 кКи/год.

При высокой концентрации трития в D<sub>2</sub>O вследствие ее радиолитического распада существует опасность образования в разделительной установке взрывоопасной смеси дейтерия с кислородом. Однако, как было найдено в работе [80], скорость образования радиолитического водорода в воде с удельной активностью трития  $\sim 1700$  Ки/кг не превышает 3 мл/(кг·ч), а скорость образования кислорода – примерно вдвое меньше. Таким образом, удаление радиолитических газов из колонны, содержащей 10–20 кг тяжелой воды с активностью такого уровня, легко осуществимо с помощью системы вакуумирования. Исходя из этого, примем концентрацию трития в потоке, отбираемом из последней колонны каскада, равной 10<sup>3</sup> Ки/кг. В этом случае выводимый из обращения поток замедлителя  $V$  должен быть равен 220 кг/год, или 0.025 кг/ч.

Величина потока  $F$ , питающего разделительный каскад, может быть выбрана в значительной мере произвольно. Нижний предел ее определяется очевидным неравенством  $Fx_F > Vx_B$  ( $x_F$  и  $x_B$  – концентрации трития в питающем и выводимом из обращения потоках соответственно) и составляет 5 кг/ч. При этом приближение к нижнему пределу потребует максимально полной детритизации возвратного потока. Чтобы осуществить это, необходимо иметь в исчерпывающей части каскада большее число ступеней разделения, нежели в концентрирующей части, что едва ли рационально. Верхний предел величины питающего потока задается производительностью

установки очистки замедлителя от радиоактивных и других загрязнений путем дистилляции. Исходя из этого, положим  $F_{\max} = 40$  кг/ч, т.е. примем максимальную производительность дистиллятора около одной тонны в сутки.

Величины возвращаемого из каскада в реакторную установку потока замедлителя  $G_0$  и концентрации трития в нем  $y_0$  находятся из уравнений материального баланса. В табл. 4.3 представлены два набора значений потоков и концентраций, использованных далее в расчетах.

Таблица 4.3

Входящие и выходящие потоки замедлителя и концентрации трития

$F$ , кг/ч	$x_F$ , ppm (Ки/кг)	$B$ , кг/ч	$x_B$ , ppm (Ки/кг)	$G_0$ , кг/ч	$y_0$ , ppm (Ки/кг)
12	1.72 (5)	0.025	344 (1000)	11.975	1.000 (2.907)
40				39.975	1.505 (4.375)

Критерием оптимизации служил суммарный объем разделительной части каскада, определяющий такие технико-экономические показатели и технологические параметры, как капитальные затраты на строительство, энергоемкость, задержку перерабатываемого потока, время выхода на стационарный режим и др. В качестве основного контактного устройства была выбрана регулярная рулонная ленточно-винтовая насадка, характеристики которой приводятся в разделе 3.2. На первой стадии оптимизации осуществлялся расчет каскада без сокращения потоков. При этом разбиение на отдельные колонны проводили сначала по величине максимальной температуры в нижней части колонн  $T_{\max} = 368$  К, а затем по заданной предельной высоте  $H_{\max} = 40$  м. На второй стадии после оптимизации условий разделения (давление в верхней части колонны  $P_1$ , флегмовое число  $R$ , удельная нагрузка  $L^*$ ) проводили варианты расчетов каскада с сокращением потоков, вводя коэффициенты кратности потока

$$\sigma_{m,m+1} = L_m / L_{m+1}, \quad (4.16)$$

где  $m$  – номер колонны каскада (увеличивается с ростом степени концентрирования трития),  $L_m$  – соответствующий поток жидкости в колонне.

На последней, третьей стадии оптимизации рассматривали варианты замены РЛВН в колоннах диаметром менее 12 см на нерегулярную спирально-призматическую насадку.

*Каскад без сокращения потоков.* На рис. 4.6 представлена зависимость объема разделительной части каскада  $V_{\Sigma}$  от флегмового числа  $R = L_1/G_0$  и удельной нагрузки при величине питающего потока  $F = 12$  кг/ч, давлении в верхней части колонн  $P_1 = 30$  кПа и ограничения на высоту колонны в виде  $T_{\max}$ .

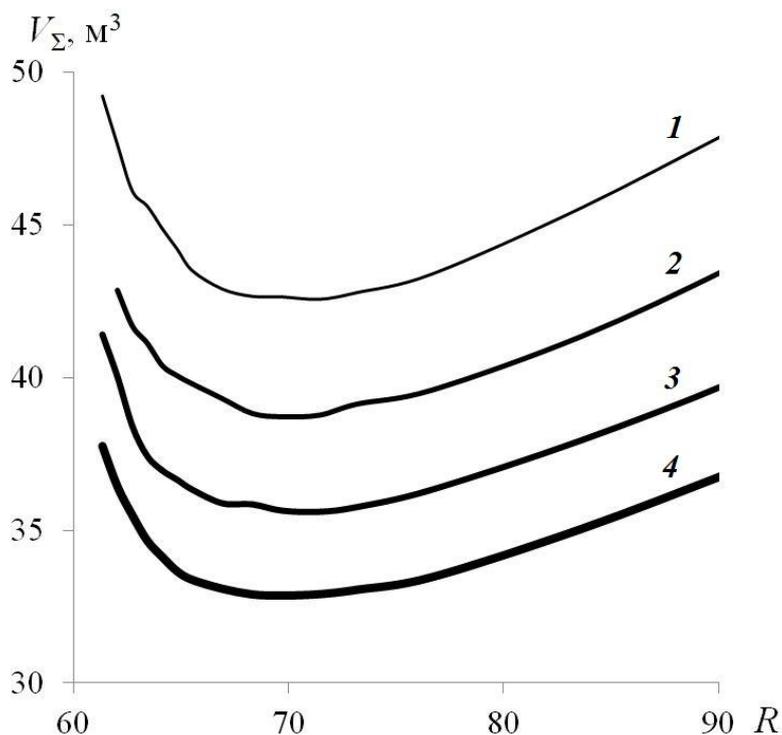


Рис. 4.6. Зависимость объема каскада без сокращения потоков от флегмового числа;  $P_1 = 30$  кПа,  $F = 12$  кг/ч,  $T_{\max} = 368$  К,  $L^*$ , кг/(м<sup>2</sup>·ч):  
1 – 5500, 2 – 6000, 3 – 6500, 4 – 7000.

Из рисунка видно, что при одном и том же флегмовом числе величина  $V_{\Sigma}$  существенно уменьшается с ростом удельной нагрузки, т.е. рост средней по каскаду температуры кипения вследствие увеличения гидравлического сопротивления колонн мало сказывается на общей разделительной способности. При этом оптимальное значение флегмового числа остается практически постоянным вне зависимости от удельной нагрузки. Дальнейшее увеличение  $L^*$  с целью уменьшения объема каскада ограничено пропускной способностью РЛВН при давлении 30 кПа.

На первый взгляд может показаться, что выбор высокой удельной нагрузки предпочтителен. Однако при увеличении  $L^*$  закономерно растет число колонн каскада. Так, при указанных условиях число колонн увеличивается от 7 до 10 при переходе от  $L^* = 5500$  до  $7000$  кг/(м<sup>2</sup>·ч). Большое число колонн каскада приводит к необходимости иметь и эксплуатировать большое количество теплообменных аппаратов, насосов, трубопроводов, приборов контроля и автоматизации, а также увеличивать штат обслуживающего персонала. В результате растут как капитальные, так и эксплуатационные затраты, повышается вероятность отказа и т.п. В связи с этим критерий минимизации на данном этапе расчетов следует выбрать в виде произведения объема разделительной части и числа колонн каскада. Но в таком случае, как это следует из рис. 4.6, какой-либо выигрыш при увеличении удельной нагрузки до  $7000$  кг/(м<sup>2</sup>·ч) отсутствует.

Добиться уменьшения объема  $V_{\Sigma}$  можно путем уменьшения давления  $P_1$ , например, до 10 кПа (еще меньшее давление становится уже трудно поддерживать). При этом, как показали варианты расчеты, можно перейти к ограничению по высоте колонн. Учитывая, что сокращение потоков требует увеличения общего числа ступеней разделения в каскаде, на данном этапе максимальная высота колонн была принята равной 35 м.

На рис. 4.7 представлены зависимости  $V_{\Sigma}$  от потока жидкости в верхней части первой колонны при различных значениях  $P_1 = 10, 20$  и  $30$  кПа и соответствующих максимально возможных удельных нагрузках  $5000, 6000$  и  $7000$  кг/(м<sup>2</sup>·ч). Построение зависимостей объема от потока  $L_1 = G_0R$ , а не от самого флегмового числа  $R$  позволяет легче сравнить результаты расчетов, проведенных для разных значений питающего потока  $F$ .

Как следует из результатов, минимальный объем разделительной части каскада достигается при наиболее низком давлении  $P_1$  и наибольшем питающем потоке  $F$ . Последнее указывает на то, что в отсутствие ограничений по производительности дистилляционной установки можно было бы организовать выделение трития по открытой схеме, т.е. вовсе без исчерпывающей части. Отметим также, что абсолютный минимум на кривой  $I$  (рис. 4.7) соответствует каскаду из семи колонн, тогда как при увеличении  $L_1$  до  $740$  кг/ч число колонн сокращается до шести и далее уже не уменьшается.

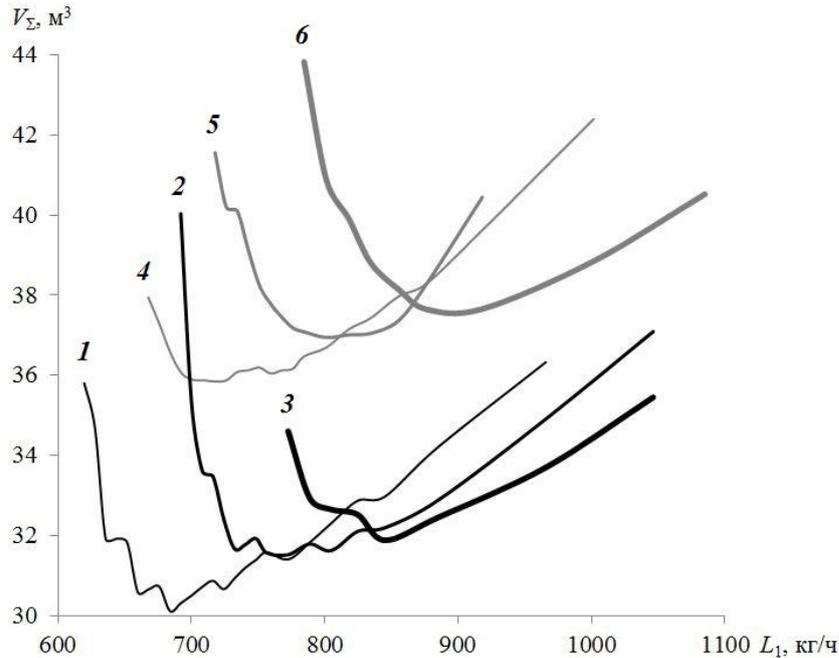


Рис. 4.7. Зависимость объема каскада без сокращения потоков от  $L_1$ :  
 при питающем потоке 40 кг/ч и  $P_1$ , кПа: 1 – 10, 2 – 20, 3 – 30;  
 при питающем потоке 12 кг/ч и  $P_1$ , кПа: 4 – 10, 5 – 20, 6 – 30.

На рис. 4.7 обращает на себя внимание присутствие на кривых  $V_\Sigma(L_1)$  локальных минимумов и максимумов. Их появление в общем случае обусловлено следующим эффектом. С уменьшением флегмового числа уменьшается диаметр колонн и увеличивается ЧТСР ( $N$ ). При постоянном коэффициенте разделения и постоянной ВЭТС ( $h$ ) функция  $V_\Sigma(R)$  имела бы единственный минимум, начиная с которого дальнейшее уменьшение сечения уже не эквивалентно росту высоты. Однако с уменьшением диаметра благодаря коэффициенту масштабного перехода уменьшается и ВЭТС. Это уменьшение иногда способно, а иногда и нет, скомпенсировать рост ЧТСР. Если учесть при этом зависимость коэффициента разделения от давления (температуры), а также дискретность значений ЧТСР и числа колонн, то появление локальных экстремумов и точек перегиба (см. также рис. 4.6) на кривой зависимости объема от флегмового числа не представляется чем-либо неожиданным.

*Сокращение потоков.* Оптимизация каскада путем сокращения потоков при переходе от одной колонны к другой начинается с выбора стартовой точки, т.е. каскада с постоянным потоком. Как показывает вышеизложенное, рационально принять в качестве неизменяемых рабочих параметров  $F = 40$

кг/ч,  $P_1 = 10$  кПа и  $L^* = 5000$  кг/(м<sup>2</sup>·ч). Для того чтобы сохранить минимальным число колонн (шесть), требуется положить  $L_1 \geq 740$  кг/ч. Выбор коэффициентов кратности потока  $\sigma_{m,m+1}$  предполагает их последовательное монотонное увеличение до тех пор, пока высота колонны под номером  $m + 1$  остается меньше заданного значения  $H_{\max} = 40$  м.

Как показали проведенные варианты расчеты, увеличение  $L_1$ , приводя к увеличению диаметра первой колонны, позволяет в дальнейшем получить минимальное значение суммарного объема разделительной части. На рис. 4.8 представлены результаты расчета каскада с сокращением потоков для случаев  $L_1 = 885$  и  $965$  кг/ч.

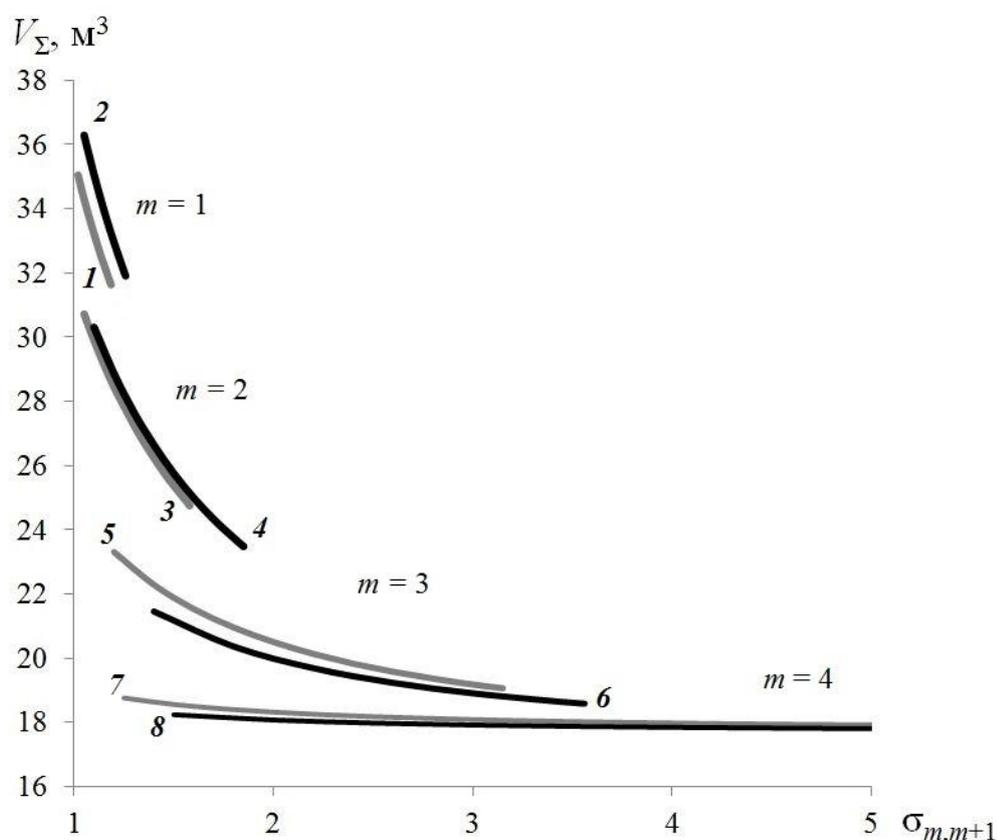


Рис. 4.8. Объем разделительной части каскада с сокращением потоков при  $L_1 = 885$  кг/ч (1, 3, 5, 7) и  $965$  кг/ч (2, 4, 6, 8).

Из полученных результатов следует, что последовательное увеличение  $\sigma_{12}$ ,  $\sigma_{23}$  и т.д. до значений, ограничиваемых максимальной высотой колонны, позволяет сократить объем разделительной части примерно в два раза. При этом увеличение потока жидкости в первой колонне создает запас флегмы, который можно в большей степени сократить во второй и третьей колоннах,

добиваясь в итоге меньших значений  $V_{\Sigma}$ . Вместе с тем из рис. 4.8 видно, что общий выигрыш в объеме за счет увеличения  $L_1$  в данном случае будет весьма малым. Учитывая, что с ростом  $L_1$  увеличивается диаметр первой колонны, определяющей основные затраты энергии и время накопления, можно сделать вывод о том, что резервы для дальнейшего сокращения  $V_{\Sigma}$  на данной стадии оптимизации оказываются исчерпанными.

*Использование мелкой нерегулярной насадки.* На рис. 4.8 не показано уменьшение объема  $V_{\Sigma}$  вследствие возможного увеличения  $\sigma_{56}$  до 10–12: в выбранном масштабе рисунка оно совершенно незаметно и составляет не более 25 дм<sup>3</sup>. В то же время диаметр пятой колонны оказывается равным всего 76 мм, а высота последней, шестой колонны – около 9 м при  $\sigma_{56} = 1$ . Для сокращения общего числа колонн каскада в этом случае целесообразно перейти к насадочному контактному устройству с меньшим значением ВЭТС, например, к высокоэффективной нерегулярной насадке.

Исследование массообменных и гидродинамических характеристик мелких СПН, результаты которого приведены в разд. 3.1.1, показывают, что для решения поставленной задачи лучше всего подходит СПН из стальной проволоки (стали 12Х18Н10Т) с размерами элемента: 4×4×0.25 мм. Пропускная способность такой насадки при 10 кПа составляет ~ 2000 кг/(ч м<sup>2</sup>), а ВЭТС в колонне диаметром 120 мм при 20 кПа – всего 4.3 см. При этом коэффициент масштабного перехода имеет практически то же значение, что и для РЛВН. Согласно экспериментальным данным, приведенным в [2], увеличение давления в колонне ректификации воды от 20 до 100 кПа приводит к небольшому уменьшению ВЭТС для СПН (на 10–15%), что объясняется температурным снижением диффузионного сопротивления в жидкой фазе, лимитирующего массообмен.

Для расчета гидравлического сопротивления выбранной насадки СПН использовали уравнение (4.14), описывающим зависимость  $\Delta p$  от давления и удельной нагрузки для РЛВН, но при этом абсолютные значения были в 20 раз больше.

При проведении оптимизации каскада с засыпкой последней колонны СПН вновь варьировались такие параметры, как давление в головной части колонн, флегмовое число, питающий поток, удельная нагрузка и коэффициенты кратности потоков. В результате было установлено, что

оптимальное давление  $P_1$  составляет 20 кПа: объем разделительной части при этом – около  $16 \text{ м}^3$ . Дальнейшее увеличение давления, сопровождающееся снижением коэффициента разделения, приводит к росту высоты последней колонны и повышению давления в ее нижней части до  $P_N > 101,3 \text{ кПа}$ , что уже неприемлемо с точки зрения радиационной безопасности.

Схема каскада детритизации (итог расчетов) представлена на рис. 4.9.

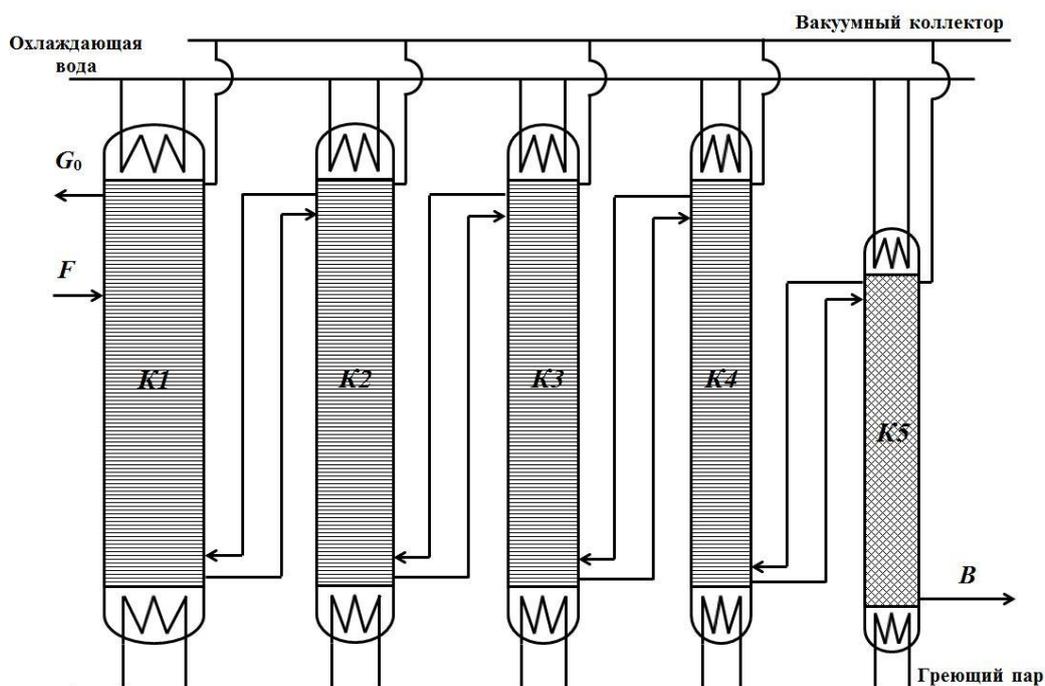


Рис. 4.9. Принципиальная схема каскада детритизации.

Каскад состоит из пяти последовательно соединенных колонн ( $K1-K5$ ), каждая из которых имеет верхний и нижний узлы обращения потоков: испаритель и дефлегматор. Головные части колонн присоединены к общему вакуумному коллектору. Колонна  $K1$  имеет концентрирующую и исчерпывающую части; питающий поток ( $D_2O$  с концентрацией трития  $1.72 \text{ ppm}$ ) подается на 20-ю ТСР колонны  $K1$ . При переходе от  $K1$  к  $K2$ , от  $K2$  к  $K3$  и т.д. происходит сокращение внутренних потоков  $L$ . Часть пара из испарителя колонны  $K1$  поступает в дефлегматор колонны  $K2$ , где охлаждается, конденсируется и поступает на орошение насадки  $K2$ . В то же время часть жидкости из дефлегматора колонны  $K2$  с помощью насоса  $H1$  перекачивается в испаритель колонны  $K1$ , где нагревается, испаряется и поступает в разделительную часть  $K1$ . Аналогичным образом осуществляется связь между колоннами  $K2$  и  $K3$ , и т.д. Отбор выводимой из обращения  $D_2O$  с

концентрацией трития 344 ppm производится в виде кубовой жидкости колонны  $K5$ . В реакторную установку возвращается часть флегмы из колонны  $K1$ .

Основные параметры (внутренний диаметр  $D$ , высота разделительной части  $H$ , объем насадки  $V$ ) и эксплуатационные характеристики (концентрации трития на первой и последней ТСР  $x_1$  и  $x_N$ , степень разделения  $K$  и др.) колонн каскада, определенные по результатам расчета, представлены в табл. 4.4. Изменение с ростом номера ТСР основных величин, характеризующих разделение в каскаде (концентрация трития, поток, давление, температура) представлено на рис. 4.10

Таблица 4.4

Технические и эксплуатационные характеристики разделительного оборудования каскада детритизации

Колонна	$K1$	$K2$	$K3$	$K4$	$K5$
Контактное устройство	РЛВН	РЛВН	РЛВН	РЛВН	СПН
$L^*$ , кг/( $\text{м}^2 \cdot \text{ч}$ )	7000	7000	7000	7000	2000
$L$ , кг/ч	1367/1407 <sup>†</sup>	885	517	222	63.4
$\sigma_{m,m+1}$ ( $R$ )	(34.2)	1.59	1.71	2.33	3.5
$D$ , см	50	40	31	20	20
$h$ , см	22.8	22.1	21.2	19.9	4.6
$P_1$ , кПа	20	20	20	20	20
$T_1$ , К	321	321	321	374	321
$P_N$ , кПа	87.7	100	100	100	101
$T_N$ , К	371	374	374	366	374.5
$x_1$ , ppm	1.520	2.559	5.026	11.20	26.44
$x_N$ , ppm	2.543	4.991	11.12	26.30	344.9
$K$	1.143/1.478 <sup>†</sup>	1.963	2.228	2.365	13.11
$N$	132	180	188	201	557
$H$ , м	30.1	39.8	39.9	40	25.84
$V$ , $\text{м}^3$	5.88	5.03	2.951	1.267	0.82
$V_\Sigma$ , $\text{м}^3$	15.948				

<sup>†</sup> В исчерпывающей / концентрирующей части

Приведенные результаты нуждаются в дополнительном комментарии. Как было отмечено в отдельной серии вариантных расчетов, использование только СПН (в том числе – с большими размерами элемента) для заполнения колонн каскада приводит к необходимости иметь последовательность из

двадцати колонн относительно малой (до 15 м) высоты и большего (до 1 м) диаметра. Нетрудно установить, что данный результат обусловлен малой эффективностью нижних ТСР высоких колонн с большим гидравлическим сопротивлением и малой пропускной способностью СПН. Хотя полученный результат и кажется приемлемым с точки зрения общего объема аппаратуры, однако засыпка СПН колонн такого большого диаметра резко повышает вероятность выйти за пределы области, в которой коэффициент масштабного перехода равен  $\sim 1$  и на практике потерять очень большое число ТСР. Кроме того, как указывалось выше, меньшее число колонн предпочтительнее их большого числа, даже если при этом ожидается некоторый выигрыш в объеме. В результате оказывается, что именно использование РЛВН позволяет минимизировать объем разделительной части каскада при сохранении небольшого числа колонн: ее низкое гидравлическое сопротивление позволяет реализовать разделение в колоннах большой высоты. Лишь на последней, пятой ступени использование СПН  $4 \times 4 \times 0.25$  мм оправдано, так как сокращение потоков, имевшее место на предыдущих ступенях каскада, уже достаточно велико.

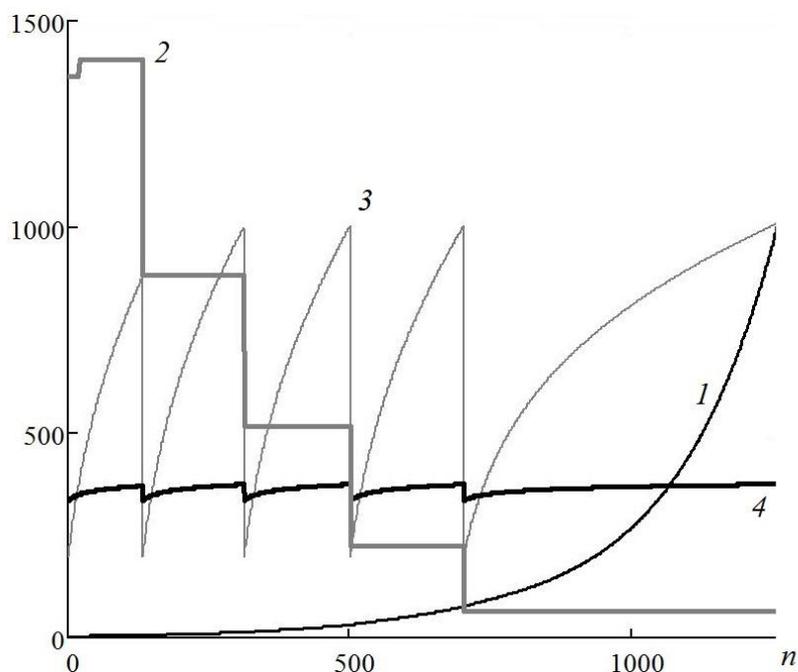


Рис. 4.10. Зависимость величины от номера ТСР каскада ( $n$ ):  
 $1 - x$  (Ки/кг),  $2 - L$  (кг/ч),  $3 - P$  (гПа),  $4 - T$  (К).

Наконец, следует отметить, что уменьшение заданной концентрации  $x_B$  до 500 Ки/кг довольно слабо сказывается на положении оптимума. Так, размеры первых четырех колонн не изменяются вообще, а высота пятой снижается до 16.8 м, в результате чего объем разделительной части сокращается всего на 0.2 м<sup>3</sup>. Напротив, увеличение  $x_B$  до 2500 Ки/кг приводит не только к увеличению высоты последней колонны (что, как отмечалось выше, уже недопустимо), но и к росту диаметров колонн с РЛВН в среднем на 10%. В результате  $V_{\Sigma}$  увеличивается до 18.7 м<sup>3</sup>, а число колонн – до шести. Таким образом, производительность и разделительная способность каскада с характеристиками, представленными в табл. 4.4, действительно жестко ограничена задачей разделения, сформулированной в нижней строке табл. 4.3.

В заключение остановимся на материальных затратах, с которыми сопряжена очистка тяжеловодного замедлителя реактора от трития методом ректификации воды. Как показывает сравнение, объем разделительной части каскада детритизации в 2,5 раза больше, чем соответствующий объем каскада депротизации.

Помимо капитальных затрат, минимизированных выбором оптимальной схемы разделения, а также использованием сравнительно недорогой регулярной насадки отечественного производства (РЛВН), существенную статью расходов представляет потребление тепловой энергии греющего пара, достигающее (с учетом потерь тепла)  $\sim 1$  МВт. Использование схемы с рекуперацией тепла позволяет снизить энергоемкость процесса ректификации D<sub>2</sub>O. В целом, согласно проведенным оценкам, детритизация тяжеловодного замедлителя методом ректификации D<sub>2</sub>O требует примерно таких же эксплуатационных затрат, как и проведение во многом аналогичного процесса депротизации.

Таким образом, можно сделать заключение о том, что ректификация воды обоснованно может рассматриваться в качестве альтернативного метода для первой детритизации замедлителя тяжеловодного реактора с последующим долговременным хранением концентрата DTO.

## ВЫВОДЫ

1. Изучены свойства регулярных и нерегулярных насадочных контактных устройств в процессе ректификации воды под вакуумом применительно к решению комплексной задачи очистки от протия и трития теплоносителя промышленного тяжеловодного реактора ЛФ-2.

2. Показана возможность отработки технологии и изучения массообменных характеристик процесса разделения при ректификации воды под вакуумом с использованием воды природного изотопного состава с последующим корректным переносом данных на условия разделения реальных тритийсодержащих тяжеловодных смесей.

3. В унифицированных условиях получена база гидравлических и массообменных характеристик спирально-призматических насадок с размером элементов от 2 мм до 10 мм в колоннах диаметром 60 – 120 мм и регулярной рулонной ленточно-винтовой насадки в колоннах диаметром 60 – 250 мм при процессе ректификации воды под вакуумом.

4. Выявлено влияние вида насадки, способов заполнения и пуска колонны на эффективность разделения изотопов водорода при ректификации воды под вакуумом.

5. Показана перспективность использования в российских разделительных ректификационных установках регулярной рулонной ленточно-винтовой насадки отечественного производства.

6. Разработана адекватная математическая модель для расчета каскадов депротизации и детритизации тяжелой воды методом ректификации воды под вакуумом в колоннах с различными типами контактных устройств.

7. Предложены способы модернизации действующего каскада депротизации тяжеловодного теплоносителя ЛФ-2 с целью уменьшения объема разделительного оборудования за счет замены колпачковых тарелок на регулярную рулонную ленточно-винтовую насадку при сохранении производительности установки.

8. С использованием математической модели предложена принципиальная схема и получены оптимизированные предварительные технологические параметры для создания установки детритизации теплоносителя промышленного тяжеловодного реактора ЛФ-2 методом ректификации воды под вакуумом.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Андреев Б.М., Магомедбеков Э.П., Розенкевич М.Б., Райтман А.А., Сахаровский Ю.А., Хорошилов А.В. Разделение изотопов биогенных элементов в двухфазных системах. М.: ИздАТ, 2003. 376 с.
2. Андреев Б.М., Зельвенский Я.Д., Катальников С.Г. Тяжелые изотопы водорода в ядерной технике. М.: Энергоатомиздат, 1987. 456 с.
3. Изотопы: свойства, получение, применение. В 2 т. / Под ред. В.Ю. Баранова. М.: ФИЗМАТЛИТ. Т. 1. 2005. 600 с., Т. 2. 2006. 728 с.
4. Стукин А.Д. Тяжелая вода в ядерной энергетике // Новости ФИС. Информационный бюллетень. Спец. выпуск. Тяжелая вода. М.: ЦНИИАТОМИНФОРМ. 2006. С. 8 – 10.
5. Крицкий В.Г. Водные теплоносители. Гл. 2.2.1. В кн. Машиностроение энциклопедия. Машиностроение ядерной техники. Т. IV-25. В 2-х кн. / Под. ред. Е.О. Адамова. Кн. 1. 2005. С. 363 – 373.
6. Heavy Water Reactors: Status and Projected Development // Technical reports series № 407. International Atomic Energy Agency. Vienna. 2002. 702 p.
7. Пересадько В.Г., Татарников В.П., Коркунов В.Н. Особенности АЭС с реакторами различных типов. Гл. 2.1.4. В кн. Машиностроение энциклопедия. Машиностроение ядерной техники. Т. IV-25. В 2-х кн. / Под. ред. Е.О. Адамова. Кн. 1. 2005. С. 331 – 345.
8. Михан В.И., Петров А.А. Канальные тяжеловодные реакторы. Гл. 2.6.3. В кн. Машиностроение энциклопедия. Машиностроение ядерной техники. Т. IV-25. В 2-х кн. / Под. ред. Е.О. Адамова. Кн. 1. 2005. С. 550 – 555.
9. Липсетт Дж. Дж, Данн Дж. Т. Передовая технология и усовершенствованная конструкция тяжеловодных реакторов. // Бюллетень МАГАТЭ. 1989. № 3. С. 24-27.
10. Михан В.И. Классификация ядерных реакторов. Гл. 2.1.1. В кн. Машиностроение энциклопедия. Машиностроение ядерной техники. Т. IV-25. В 2-х кн. / Под. ред. Е.О. Адамова. Кн. 1. 2005. С. 320 – 323.
11. Уборский В.В., Алексеев И.А. Производство тяжелой воды в зарубежных странах // Новости ФИС. Информационный бюллетень. Спец. выпуск. Тяжелая вода. М.: ЦНИИАТОМИНФОРМ. 2006. С. 11– 13.

12. Асновский В.Н., Воронин В.Н., Магомедбеков Э.П., Сахаровский Ю.А. Современное состояние и перспективы разделения изотопов водорода. // Сб. докл. XI Междунар. науч. конф. «Физико-химические процессы при селекции атомов и молекул и в лазерных, плазменных и нанотехнологиях». Звенигород. 11–16 декабря 2006 г. М.: ЦНИИАТОМИНФОРМ, ТРИНИТИ, Троицк. 2006. С. 240 – 242.
13. Бабаев Н.С., Адамов Е.О., Рыжов М.Н., Соболев И.А. МАГАТЭ. М.: 1997. 304 с.
14. Атомный проект СССР: Документы и материалы. Т. 2. Атомная бомба 1945–1954, кн. 2 / Под общ. ред. Л.Д. Рябева. М.: Физматлит; Саров: РФЯЦ ВНИИЭФ. 2000. 635 с.
15. Уборский В.В., Алексеев И.А. Производство тяжелой воды в СССР и России // Новости ФИС. Информационный бюллетень. Спец. выпуск. Тяжелая вода. М.: ЦНИИАТОМИНФОРМ. 2006. С. 14 – 17.
16. Новоселов В.Н., Носач Ю.Ф., Ентяков Б.Н. Атомное сердце России. Челябинск: Автограф. 2014. 528 с.
17. Страхов Э.Б., Селиверстов В.В. История проектирования, создания и эксплуатации тяжеловодных ядерных систем в России // Новости ФИС. Информационный бюллетень. Спец. выпуск. Тяжелая вода. М.: ЦНИИАТОМИНФОРМ. 2006. С. 18 – 20.
18. Мастепан Е.Я. Особенности учета тяжелой воды в ПО «Маяк» // Новости ФИС. Информационный бюллетень. Спец. выпуск. Тяжелая вода. М.: ЦНИИАТОМИНФОРМ. 2006. С. 30 – 33.
19. Ковальчук М.В., Аксенов В.Л., Коноплев К.А., Захаров А.С., Самсонов В.М., Смольский С.Л., Драгунов Ю.Г., Лопаткин А.В., Третьяков И.Т., Куатбеков Р.П. Физический пуск реактора ПИК. Планы по подготовке физического пуска // Вопросы атомной науки и техники. Серия: Обеспечение безопасности АЭС. 2013. Вып. 33. С. 24-36.
20. Алексеев И.А., Захаров А.С. Тяжеловодные установки Петербургского института ядерной физики // Новости ФИС. Информационный бюллетень. Спец. выпуск. Тяжелая вода. М.: ЦНИИАТОМИНФОРМ. 2006. С. 34 – 37.
21. Алексеев И.А., Архипов Е.А., Бондаренко С.Д., Васянина Т.В., Коноплев К.А., Федорченко О.А., Уборский В.В. Получение тяжелой

- воды и дейтерия методом изотопного обмена вода- водород в ПИЯФ РАН // Перспективные материалы. 2010. № 8. С. 203 – 210.
22. Алексеев И.А., Архипов Е.А., Бондаренко С.Д., Васянина Т.В., Воронина Т.В., Коноплев К.А., Федорченко О.А., Уборский В.В. Опытная-промышленная установка для разделения изотопов водорода на основе метода изотопного обмена в системе жидкая вода – водород. // Сб. докладов 7-й Всероссийской (международной) научной конф. “Физико-химические процессы при селекции атомов и молекул”. Звенигород. 2002. ЦНИИАтоминформ, 2002, с. 30 – 35.
  23. Alekseev I.A., Bondarenko S.D., Fedorchenko O.A., Vasyanina T.V., Konoplev K.A., Arkhipov E.A., Uborsky V.V. Fifteen Years of Operation of CECE Experimental Industrial Plant in PNPI // Fusion Science and Technology. 2011. Vol. 60. No. 4. P. 1117 – 1120.
  24. Графутин В.И. Радиационно-химические процессы в тяжеловодных гидросистемах ядерных установок (на примере реактора КС-150) // Новости ФИС. Информационный бюллетень. Спец. выпуск. Тяжелая вода. М.: ЦНИИАТОМИНФОРМ. 2006. С. 42 – 45.
  25. Игумнов М.М., Шведов О.В. Тяжеловодный критический стенд «МАКЕТ». // Новости ФИС. Информационный бюллетень. Спец. выпуск. Тяжелая вода. М.: ЦНИИАТОМИНФОРМ. 2006. С. 21 – 27.
  26. Rhan M.J., Aslam, Fhmad N. Neutronics analyses of natural uranium fueled, light water cooled, heavy water moderated and graphite reflected nuclear reactors// Annals of Nuclear Energy. 2004. Vol. 31. P. 1331–1356.
  27. Fairlie I. Tritium Hazard Report: Pollution and Radiation Risk from Canadian Nuclear Facilities. Greenpeace. June 2007. 92 p. Эл. ресурс: <http://www.greenpeace.org/canada/Global/canada/report/2007/6/tritium-report-canadian-facilities.pdf>. Дата обращения 22.09.2016.
  28. Song K.M., Lee S.J., Lee S.K., Sohn S.H., Eum H.M., Kim C.-S. The Prediction of Tritium Level reduction of Wolsong NPPS by Heavy Water Detritiation with WTRF // Fusion Science and Technology. 2005. Vol. 48. No. 1. P. 290-293.
  29. Эванс Э. Тритий и его соединения / Пер с англ. И.Б Бравермана, А.Д. Власова, Э.Б. Шиллер. М.: Атомиздат. 1970. 312 с.

30. Богданов К.М. Биофизические закономерности обмена тритиевой воды в организме. М.: Энергоиздат, 1981. 136 с.
31. Ильинских Н.Н., Ильинских К.Н., Адам А.М. Биологическая дозиметрия радиационного загрязнения Сибири // IV Международный симпозиум «Урал атомный, Урал промышленный». Тезисы докладов. Екатеринбург: УрО РАН. 1996. С. 101-102
32. Кириллова Е.Л., Макарова Э.Б., Муксинова К.Н. Эффективность фармакологических препаратов в предупреждении отдаленных последствий радиации // IV Международный симпозиум «Урал атомный, Урал промышленный». Тезисы докладов. Екатеринбург: УрО РАН. 1996. С. 135-136.
33. Tauchi H., Imamura H., Inoue M., Komatsu K., Tachibana A. Assessment of Biological Effect of Tritiated Water by Using Hypersensitive System // Fusion Science and Technology. 2011. Vol. 60. No.3. P.1173-1178.
34. Ono T., Umata T., Okudaira N., Uehara Y., Norimura T. Mutation Induced Tritiated Water in Mouse Spleen // Fusion Science and Technology. 2011. Vol. 60. No.3. P. 1183-1185.
35. Shibata T., Noborio K., Yamamoto Y., Konishi S. Tritium Concentration in the Environment and Genomic DNA // Fusion Science and Technology. 2011. Vol. 60. No.3. P. 1200-1203.
36. Davis P.A., Balonov M., Venter A. Activities of the EMRAS Tritium/C14 Working Group // Fusion Science and Technology. 2005. Vol. 48. No.1. P. 423-430.
37. Guétat Ph., Patril L. Environmental and Radiological Impact of Accidental Tritium Release // Fusion Science and Technology. 2008. No.1. Vol. 54. P. 273-276.
38. Peterson S.R., Raskob W. Historical Doses to the Public from Routine and Accidental Releases of Tritium – Lawrence Livermore National Laboratory, 1953 – 2005 // Fusion Science and Technology. 2008. No.1. Vol. 54. P. 277-280.
39. Baglan N., Kim S. B., Cossonnet C., Croudace I.W., Fournier M., Galeriu D., Warwick P. E., Momoshima N., Ansoborlo E. Organically Bound Tritium Analysis in Environmental Samples // Fusion Science and Technology. 2015. Vol. 67. P. 250-253.

40. Miller J.M. Tritium Activities in Canada Supporting CANDU Nuclear Power Reactors // Fusion Science and Technology. 2008. Vol. 54. No. 2. P. 325-328.
41. Kido H., Nemoto M., Tomita K., Kurosawa N., Kimera H., Yasuda H. Site Specific Atmospheric Dispersion Simulation System – Tritium Release // Fusion Science and Technology. 2011. Vol. 60. No. 4. P. 1272-1275.
42. Kitabatake S., Kimura H., Kimura Y., Igarashi A., Kudo H., Sasaki K., Takeishi M., Kon Y., Shima S. Tritium Concentration in Environmental Samples Aruomd the Rokkasho Reprocessing Plant// Fusion Science and Technology. 2011. Vol. 60. No. 4. P. 1280-12783.
43. Golubev A.V., Mavrin S.V., Golubeva V.N., Stengach A.V., Balashov Yu.S., Kovalenko V.P., Solomatin I.I. The Field Experiments on the HTO Washout from the Atmosphere // Fusion Science and Technology. 2015. Vol. 67. P. 254-257.
44. Investigation of the Environmental Fate of Tritium in the Atmosphere. Published by the Canadian Nuclear Safety Commission. 2009. INFO-0792. 110 p.
45. Behaviour of Tritium in the Environment. Proceedings of the International Symposium on the Behaviour of Tritium in the Environment. San Francisko, 16-20 October 1978. IAEA. Vienna. 1979. 712 p.
46. 8th International Conference on Tritium Science and Technology. Program. Rochester, New York, 16-21 September 2007. 224 p.
47. Андреев Б.М., Магомедбеков Э.П., Розенкевич М.Б., Сахаровский Ю.А. Гетерогенные реакции изотопного обмена трития. М.: Эдиториал УРСС. 1999. 208 с.
48. DOE Handbook: Tritium Handling and Safe Storage. DOE-HDBK-1129-YR. U.S. Department of Energy. Washington. D.C.20585. 2008. p. 149
49. СанПиН 2.6.1.2523–09. Нормы радиационной безопасности (НРБ–99/2009). М. : Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2009. 100 с.
50. Rosanvallon S., Benchikhoun M., Giattaglia S., Uzan J. Elbez, Gastaldi O., Na B.S., Taylor N. Management of Tritium in ITER Waste // Fusion Science and Technology. 2011. Vol. 60. No. 3. P. 855-860.

51. Bonnett I., Busigin A., Shapiro A. Tritium Removal and Separation Technology Developments. // Fusion Science and Technology. 2008. No. 1. Vol. 54. P. 209-214.
52. Suppiah S., Philippi N., Senohrabek J., Boniface H., Rodrigo L. Tritium and Technology Developments for its Management a Canadian Perspective // Fusion Science and Technology. 2011. Vol. 60. No.4. P.1311-1315.
53. Bornea A., Zamfirache M., Stefan L., Stefanescu I. The Prediction of Tritium Level Reduction of NPP Cernavoda Using CTRF // Fusion Science and Technology. 2011. Vol. 60. No.4. P. 1411-1413.
54. Yook D., Lee K., Chung H. Assesment of the Environmental Impact of Tritium Release from Wolsong Tritium Removal Facility at the Postulated Accident // Fusion Science and Technology. 2005. Vol. 48. No.1. P.472-475.
56. Demange D., Welte S., Glugla M. Experimental Validation of Upgraded Designs for PERMCAT Reactors Considering Mechanical Behavior of Pd/Ag Membranes under H<sub>2</sub> Atmosphere // Fusion Engineering and Design. Vol. 82. 2007. P.2383–2389.
57. Anan'ev S.S., Spitsyn A.V., Kuteev B.V., Shirnin P.N., Kazakovsky N.T., Cherkez D.I. Concept of DT Fuel Cycle for a Fusion Neutron Source // Fusion Science and Technology. 2015. Vol. 67. P. 241-244.
58. Munakata K., Nakamura A., Kawamurab Y. Correlation of Adsorption Isotherms of Hydrogen Isotopes on Mordenite Adsorbents Using Reactive Vacancy Solution Theory // Fusion Science and Technology. 2015. Vol. 67. P. 495-498.
59. Вербецкий В.Н. Аккумуляция водорода сплавами и интерметаллическими соединениями. Современное состояние и сравнительная характеристика // Взаимодействие изотопов водорода с конструкционными материалами. Материалы школы-конференции. М: НИЯЦУ МИФИ. 2011. С.216.
60. Чернов И.И., Калинин Б.А., Бурлакова М.А. Проблемы хранения и использования водорода в транспортных системах // Взаимодействие изотопов водорода с конструкционными материалами ИИISM-11. Материалы школы-конференции М: НИЯУ МИФИ. 2011. С.217-245.

61. Розенкевич М.Б., Букин А.Н., Марунич С.А., Пак Ю.С., Магомедбеков Э.П. 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 (76). С. 159-171.
62. 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.
63. Hara K., Munakata K., Wajima T., Wada K., Takeishi T., Tanaka M., Uda T. Oxidation of Hydrogen over Honeycomb Catalysts Under the Presence of Water Vapor // Fusion Science and Technology. 2011. Vol. 60. No.4. P.1339-1341.
64. Murdoch D.K., Lässer R., Glugla M., Mack A. ITER Fuel Cycle Development; EU-PT Activities // Fusion Science and Technology. 2005. Vol. 48. No.1. P. 3-10.
65. Bornschein B., Glugla M., Günther K., Le T.L., Simon K.H., Welte S. Successful Experimental Verification of the Tokamak Exhaust Processing Concept of ITER with the Caper Facility // Fusion Science and Technology. 2005. Vol. 48. No.1. P. 11-16.
66. 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. № 11. С. 22-25.
67. Гаспарян М.Д. Система детритизации воздушных потоков с применением керамических высокопористых блочно-ячеистых катализаторов и массообменных контактных устройств // Оборонный комплекс – научно-техническому прогрессу России. 2015. № 1. С. 51-60.
68. Taguchi A., Akai R., Saito M., Torikai Y., Matsuyama M., Ogura M., Uchida S. Tritium Removal from Tritiated Water Using Mesoporous Silica // Fusion Science and Technology. 2011. Vol. 60. No.4. P. 1395-1398.

69. Munakata K., Hara K., Wajima T., Wada K., Katekari K., Tanaka M., Uda T. Detritiation System of Air Honeycomb Catalyst and Adsorbent // Fusion Science and Technology. 2011. Vol. 60. No.4. P. 1440-1443.
70. Nakamura A., Munakata K., Hara K., Narita S., Sugiyama T., Kotoh K., Tanaka M., Uda T. Adsorption Characteristics of Water Vapor on Gear-Pellet and Honeycomb-Pellet Types of Adsorbents Containing A-Type Zeolite // Fusion Science and Technology. 2015. Vol. 67. P. 499-502.
71. Nunomura N., Sunada S., Watanabe K. First-Principles Study of Water Adsorption on  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001): Influence of Hydrogen Isotope // Fusion Science and Technology. 2011. Vol. 60. No. 3. P.1155-1158.
72. Kalyanam K., Leilabadi A., El-Behairy O., Williams G.I.D., Vogt H.K. Tritium Emission Reduction at Darlington Tritium Removal Facility Using a Bubbler System // Fusion Science and Technology. 2008. No.1. Vol. 54. P. 301-304.
73. Марунич С.А., Пак Ю.С., Розенкевич М.Б. Эффективность массообмена в процессе фазового изотопного обмена воды с целью детритизации воздуха на регулярной и спирально-призматической насадке // Химическая технология. 2010. № 12. С. 761-765.
74. Перевезенцев А.Н., Розенкевич М.Б., Пак Ю.С., Марунич С.А., Букин А.Н. Фазовый изотопный обмен воды как метод детритизации газов // Теоретические основы химической технологии. 2013. Т. 47. № 1. С. 54–61.
75. Rozenkevich M., Pak Yu., Marunich S., Bukin A., Ivanova A., Perevezentsev A., Lepetit L. Main Features of the Technology for Air Detritiation in Scrubber Column // Fusion Science and Technology. 2016. Vol. 70. No. 3. P. 435-447.
76. Kim J.W., Wong T.C.W., Tang F.K.W., Reid A. Estimation of DTRF Operational Tritium Inventory Using Cryogenic Distillation Column Temperature // Fusion Science and Technology. 2011. Vol. 60. No. 4. P.1427-1430.
77. Alekseev I.A., Bondarenko S.D., Fedorchenko O.A., Konoplev K.A., Vasyanina T.V., Arkhipov E.A., Uborsky V.V. Development of a Heavy Water Detritiation Plant for PIK Reactor // Fusion Science and Technology. 2005. Vol. 48. No. 1. P. 286-289.

78. Rodrigo L., El-Behairy O., Boniface H., Hotrum C., McCrimmon K. Tritium Emissions from a Detritiation Facility // Fusion Science and Technology. 2011. Vol. 60. No. 4. P. 1268-1271.
79. Boniface H.A., Castillo I., Everatt A.E., Ryland D.K. A Light-Water Detritiation Project at Chalk River Laboratories // Fusion Science and Technology. 2011. Vol. 60. No. 4. P. 1327-1330.
80. Heinze S., Stolz Th., Ducret D., Colson J.-C. Self-Radiolysis of Tritiated Water: Experimental Study and Simulation // Fusion Science and Technology. 2005. Vol. 48. No. 1. P. 673-679.
81. Andreev B.M., Magomedbekov E.P., Sicking G.H. Interaction of Hydrogen Isotopes with Transition Metals and Intermetallic Compounds. Berlin – Heidelberg: Springer-Verlag. 1996. 163 p.
82. Sicking G., Magomedbekov E., Hempelmann R. Tracer Experiments on the Exchange Equilibrium of Tritium Between Hydrogen Gas and the Hydrogen-Storage Material TiMn1.5-Hydride // Source of the Document Berichte der Bunsengesellschaft/Physical Chemistry Chemical Physics. 1981. Vol. 85. No. 8. P. 686-692
83. Андреев Б.М., Магомедбеков Э.П., Пак Ю.С., Заглиев М.Г. Влияние циркония и никеля на фазовое и изотопное равновесие в системах водород - гидриды интерметаллических соединений на основе титана // Журнал физической химии. 1984. Т. 58. № 11. С. 2841-2843.
84. Крупенченко А.В., Магомедбеков Э.П., Ведерникова И.И. Калориметрическое исследование термодинамических свойств системы ZrCr<sub>2</sub>-водород // Журнал физической химии. 1990. Т. 64. № 11. С. 2897-2908.
85. Крупенченко А.В., Магомедбеков Э.П. Гистерезис в системах ИМС типа АВ<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>. Влияние состава ИМС, концентрации водорода в твердой фазе и отжига // Журнал неорганической химии. 1994. Т. 39. № 1. С. 151-155.
86. Estoche E.G., Klein J.E. Metal Hydride Walls Stress Measurements on a Four-INCH Short (Fish) Bed // Fusion Science and Technology. 2005. Vol. 48. No. 1. P. 79-82.
87. Gallagher C.L., McCrimmon K.D. Operating Experience of the Tritium Laboratory at CRL // Fusion Science and Technology. 2005. Vol. 48. No. 1. P. 237-242.

88. Hsu R.H., Klein J.E. Palladium-Coated Kieselguhr for Simultaneous Separation and Storage of Tritium // Fusion Science and Technology. 2005. Vol. 48. No. 1. P. 83-87.
89. Son S.H., Song K.M., Lee S.K., Lee K.W., Ko B.W. Tritium Assay and Dispensing in TriMARS // Fusion Science and Technology. 2011. Vol. 60. No. 3. P. 1105-1108.
90. Kyoung S., Yoo H., Ju H. Numerical Comparison of Hydrogen Desorption Behaviors of Metal Hydride Beds Based on Uranium and on Zirconium-Cobalt // Fusion Science and Technology. 2015. Vol. 67. P. 394-399.
91. Kang H.-G., Yun S.-H., Chung D., Oh Y.-h., Chang M.H., Cho S., Chung H., Song K.-M. Effect of Delivery Condition on Desorption Rate of ZrCo Metal Hydride Bed for Fusion Fuel Cycle // Fusion Science and Technology. 2015. Vol. 67. P. 400-403.
92. Khapov A.S., Grishechkin S.K., Kiselev V.G. A Uranium Bed with Ceramic Body for Tritium Storage // Fusion Science and Technology. 2015. Vol. 67. P. 412-415.
93. Hayashi T., Suzuki T., Yamada M., Shu W., Yamanishi T. Safe handling experience of a tritium storage bed // Fusion Engineering and Design. 2008. Vol. 83. No. 10-12. P. 1429-1432.
94. Oya Y., Kobayashi K., Shu W., Higashijima T., Hayashi T., O'hira S., Obara K., Nishi M., Shibamura K., Koizumi K. Tritium contamination and decontamination study on materials for ITER remote handling equipment // Fusion Engineering and Design. 2001. Vol. 55. No. 4. P. 449-455.
95. Keheyan Y., Khachatryan S., Christidis G., Moraetis D., Gevorkyan R., Sarkisyan H., Yeritsyan H., Nikoghosyan S., Sahakyan A., Kekelidze N., Alehalbedashvili L. Sorption Behaviour of Armenian Natural Zeolites // Fusion Science and Technology. 2005. Vol. 48. No. 1. P. 230-233.
96. 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. Спец.вып. № 8. С. 320 – 323.
97. Ратько А. И., Самодуров В. П., Кольненков В. П. Сорбция трития модифицированными природными алюмосиликатами // Радиохимия. 2001. № 5. С.456 - 460.

98. Takata H., Motoshima T., Satake S., Nishikawa M. Study of Tritium Behavior in Cement Paste // Fusion Science and Technology. 2005. Vol. 48. No. 1. P. 589-592.
99. Matsuzuru H., Moriyama N., Ito A. Leaching behaviour of tritium from a hardened cement paste // Annals of Nuclear Energy. 1979. Vol. 6. No. 7-8. P. 417-423.
100. Neilson R., Colombo P. Immobilization of tritiated aqueous waste in polymer - impregnated concrete.// Transactions of the American Nuclear Society. 1977. V. 26. p. 290.
101. Immobilization of Low and Intermediate Level Radioactive Wastes with y Polymers. // Technical Report Series N. 289. IAEA. Vienna. 1988.
102. Технологические и организационные аспекты обращения с радиоактивными отходами. МАГАТЭ. ВЕНА. 2005. АЕА-TCS-27. 221 с.
103. Classification of Radioactive Waste : General Safety Guide. IAEA Safety Standards Series No. GSG-1. Vienna. IAEA. 2009. 62 p.
104. СП 2.6.1.2612–10. Основные санитарные правила обеспечения радиационной безопасности (ОСПОРБ 99/2010): Санитарные правила и нормативы. М.: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора. 2010. 83 с.
105. D. Canas, C. Decanis, K. Liger, D. Dall'ava, J. Pamela Classification Methodology for Tritiated Waste Requiring Interim Storage // Fusion Science and Technology. 2015. Vol. 67. P. 328-331.
106. О критериях отнесения твердых, жидких и газообразных отходов к радиоактивным отходам, критерии отнесения радиоактивных отходов к особым радиоактивным отходам и к удаляемым радиоактивным отходам и критериях классификации удаляемых радиоактивных отходов. Постановление Правительства Российской Федерации от 19 октября 2012 г. № 1069.
107. Андреев Б.М., Магомедбеков Э.П., Пак Ю.С., Розенкевич М.Б., Сахаровский Ю.А. Разделение изотопов водорода методом изотопного обмена в системе «газ – жидкость» и «газ - твердое тело». Состояние и перспективы на рубеже XXI века. // 5-я Всероссийская (Междунар.) научная конф. «Физико-химические процессы при селекции атомов и молекул». Сб. докл.: ЦНИИАТОМИНФОРМ, 2000. С. 138 - 144.

108. M.B. Rozenkevich, I.L. Rastunova. Isotope Separation Using PEM Electrochemical Systems. Chapter 17, 22P. In Book "Electrolysis For Hydrogen Production. Principles and Application", 2015, CRC Press, 389 P.
109. Слинько М.Г., Сахаровский Ю.А., Андреев Б.М. Производство тяжелой воды в СССР и России. // 7-я Всероссийская (Международная) научная конференция «Физико-химические процессы при селекции атомов и молекул». Сборник докладов. М.: ЦНИИАтомнинформ. 2002. С. 7 – 11.
110. Производство тяжелой воды. / Под ред. Я.Д. Зельвенского. М., Изд. иностранной литературы. 1961. 518 с.
111. Якименко Л.М. Способ получения тяжелой воды. А.С. СССР № 57968. Заявл. 7.02.1940. Оpubл. 20.09.1940.
112. Boniface H., Suppiah S., Krishnaswamy K., Rodrigo L., Robinson J., Kwon P. A Small Closed-Cycle Combined Electrolysis and Catalytic Exchange Test System for Water Detritiation // Fusion Science and Technology. 2011. Vol. 60. No. 4. P. 1347-1350.
113. Iwai Y., Yamanishi T., Hiroki A., Yagi T., Tamada M. Solid-Polymer-Electrolyte Tritiated Water Electrolyzer for Water Detritiation System // Fusion Science and Technology. 2008. No. 2. Vol. 54. P. 458-461.
114. Matei L., Postolache C., Cristescu I., Brad S. Behavior of Nafion Perfluorosulfonate Ionomer Membranes in Presence of Tritiated Water // Fusion Science and Technology. 2008. No. 2. Vol. 54. P. 475-478.
115. Isobe K., Yamanishi T. Development of High Efficiency Electrode for Highly Tritiated Water Processing // Fusion Science and Technology. 2011. Vol. 60. No. 4. P. 1387-1390.
116. Tanaka M., Asakura Y., Uda T. Experimental Study on Electrochemical Hydrogen Pump of SrZrO<sub>3</sub>-Based Oxide // Fusion Science and Technology. 2008. No. 2. Vol. 54. P. 479-482.
117. Егоров А.И., Тюнис В.М. Дезактивация вод, содержащих тритий, ректификационными методами. // Атомная энергия. 2003. Т. 92. № 5. С. 355 – 360.
118. Pautrot G.P. The Tritium Extraction Facility at the Institute Laue-Langevin Experience of Operation with Tritium // Fusion Technology. 1988. Vol.14. No. 2. P. 480-483.

119. Bidica N., Stefanescu I., Cristescu I., Bornea A., Zamfirache M., Lazar A., Vasut F., Pearsica C., Stefan I., Prisecaru I., Sindilar G. Accounting Strategy of Tritium Inventory in the Heavy Water Detritiation Pilot Plant from ICIT Rm. Valcea // Fusion Science and Technology. 2008. No. 2. Vol. 54. P. 346-349.
120. Bornea A., Zamfirache M., Stefanescu I., Preda A., Balteanu O., Stefan I. Investigation Related to Hydrogen Isotopes Separation by Cryogenic Distillation // Fusion Science and Technology. 2008. No. 2. Vol. 54. P. 426-429.
121. Cristescu I., Cristescu I.R., Dörr L., Hellriegel G., Michling R., Murdoch D., Schaefer P., Welte S., Wurster W. Experiments on Water Detritiation and Cryogenic Distillation at TLK; Impact on ITER Fuel Cycle Subsystems 3Interfaces // Fusion Science and Technology. 2008. No. 2. Vol. 54. P. 440-445.
122. Alekseev I., Fedorchenko O., Kravtsov P., Vasilyev A., Vznuzdaev M. Experimental Results of Hydrogen Distillation at the Low Power Cryogenic Column for the Production of Deuterium Depleted Hydrogen // Science and Technology. 2008. No. 2. Vol. 54. P. 407-410.
123. Sazonov A.V., Kagamanov Z.G., Magomedbekov E.P. Kinetic Method for Hydrogen-Deuterium-Tritium Mixture Distillation Simulation // Fusion Science and Technology. 2005. Vol. 48. No. 1. P. 167-170.
124. Cristescu I., Cristescu I.R., Dörr L., Glugla M., Hellriegel G., Kveton O., Murdoch D., Schäfer P., Welte S. TRENDA Facility for Trade-Off Studies Between Combined Electrolysis Catalytic Exchange and Cryogenic Distillation Processes // Fusion Science and Technology. 2005. Vol. 48. No.1. P. 97-101.
125. Розен А.М. Производство тяжелой воды методом ректификации аммиака с тепловым насосом. Опыт пуска промышленной установки. // Химическая промышленность. 1995. № 4. С. 207 – 216.
126. Костылев А.И., Ледовской И.С., Магомедбеков Э.П., Розенкевич М.Б., Сахаровский Ю.А., Селиваненко И.Л., Соболев А.И., Флоря С.Н. Техничко-экономические характеристики технологий очистки воды от трития методом химического изотопного обмена в системе вода-водород. // Радиохимия. 2014. Т. 56. № 5. С. 450-454.

127. Дёмин А.В., Онуфриенко С.В., Фёдоров Н.В., Костылев А.И., Покровский Ю.Г., Фёдоров В.В. Установка для очистки тритиевого конденсата от трития: патент № 112842 U1 Рос. Федерация. № 2011134366/05; заявл. 6.08.2011; опубл. 27.01.2012, Бюл. № 3.
128. Костылев А.И., Покровский Ю.Г., Фёдоров В.В., Суханов И.А., Поцяпун В.Т., Флоря С.Н. Установка для очистки жидких радиоактивных отходов от трития: патент № 126185 U1 Рос. Федерация. № 2012136610/07; заявл. 27.08.2012; опубл. 20.03.2013, Бюл. № 8.
129. Андреев Б.М., Селиваненко И.Л. Ректификация воды как метод разделения изотопов водорода и кислорода. // 7-я Всероссийская (Международная) научная конференция «Физико-химические процессы при селекции атомов и молекул», Звенигород, 29 сентября – 4 октября 2002 г. Сборник докладов. М.: ЦНИИАтомнинформ. 2002. С. 267 – 272.
130. Андреев Б.М., Селиваненко И.Л., Григорьев А.И., Синяк Ю.Е., Тимаков А.А. Перспективы получения и использования воды с пониженной концентрацией тяжелых изотопов водорода и кислорода для профилактики и лечения болезней человека. // 7-я Всероссийская (Международная) научная конференция «Физико-химические процессы при селекции атомов и молекул», Звенигород, 29 сентября – 4 октября 2002 г. Сборник докладов. М.: ЦНИИАтомнинформ. 2002. С. 325 – 328.
131. Барышев М.Г., Болотин С.Н., Фролов В.Ю., Джимаков С.С., Пикула А.А., Долгов М.А., Шашков Д.И., Петриев И.С. Способы получения воды с пониженным содержанием дейтерия. // Экологический вестник научных центров Черноморского экономического сотрудничества. 2013. № 1. С. 13-17.
132. Розен А.М. Первый в мире завод для производства тяжелой воды методом двухтемпературного изотопного обмена вода-сероводород. // Атомная энергия, 1995. Т. 78. Вып. 3. С. 217-219.
133. Бродский А.И. Химия изотопов. Изд. П.М.: Изд-во АН СССР. 1957. 594 с.
134. Сахаровский Ю.А., Розенкевич М.Б., Алексеев И.А., Андреев Б.М., Магомедбеков Э.П., Пак Ю.С., Тренин В.Д., Уборский В.В. Способ извлечения трития и протия из дейтерийсодержащей воды. Патент РФ на изобретение 2060801 опубл. 27.05.1996. Бюл. № 15. МПК В01D59/28 Рег. номер заявки 94009122/26 от 17.03.1994.

135. Сахаровский Ю.А., Никитин Д.М., Магомедбеков Э.П., Пак Ю.С., Асновский В.Н., Баранов С.В., Глазков С.П., Суслов А.П. 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. 5 с.
136. Stevens W.H. Process and Catalyst for Enriching a Fluid with Hydrogen Isotopes: Canadian Patent No. 907.262. IC12CO1B5/02. August 15. 1972.
137. Ionita G., Peculea M. Preparation of Hydrophobic Platinum Catalyst: Romanian Patent No. 107842. 1991.
138. Bruggeman A.E., Leysen R.F.R., Vermeiren P., Monsecour M. Catalyst for an Isotopic Exchange Column. Belgian Patent No. 893715. 1982.
139. Matei L., Postolache C., Tuta C., Brad S. Facility for Endurance Testing of Hydrophobic Isotope Exchange Catalysts // Fusion Science and Technology. 2011. Vol. 60. No. 4. P. 1419-1422.
140. Марунич С. А., Пак Ю. С., Розенкевич М. Б., Сахаровский Ю. А., Шкуренок Д. Ю., Костылев А. И., Федоров В. В. Сравнение Pt и Pt-Re катализаторов химического изотопного обмена водорода с водой // Перспективные материалы. 2011. Спец. вып. № 9. 247-252.
141. Suppiah S., Ryland D., Marcinkowska K., Boniface H., Everatt A. Performance Characterization of Hydrogen Isotope Exchange and Recombination Catalysts for Tritium Processing // Fusion Science and Technology. 2011. Vol. 60. No. 4. P. 1359-1362.
142. Fedorenko O.A., Alekseev I.A., Arkhipov E.A., Bondarenko S.D., Vasyanina T.V. HTU Dependence on an Isotope Species – Experimental Study on “EVIO” Pilot Plant // Fusion Science and Technology. 2011. Vol. 60. No. 4. P.1375-1378.
143. Suppiah S., McCrimmon K., Lalonde S., Ryland D., Boniface H., Muirhead C., Castillo I. Tritium Handling Experience at Atomic Energy of Canada Limited // Fusion Science and Technology. 2015. Vol. 67. P. 588-591.
144. Bruggeman A., Braet J., Vanderbiesen S. Water Detritiation: Better SCK•CEN Catalyst for Liquid Phase Catalytic Exchange // Fusion Science and Technology. 2005. Vol. 48. No. 1. P. 102-107.

145. Zamfirache M., Stefan L., Bornea A., Stefanescu I. Acquired Experience Resulting from Transforming a Chemical Installation to a Nuclear // Fusion Science and Technology. 2015. Vol. 67. P. 677-680.
146. Trenin V.D., Alekseev I.A., Karpov S.P., Fedorchenko O.A. Full-Scale Experimental Facility for the Development Technologies for the Reprocessing of Tritium Contaminated Light and Heavy Water Wastes by CECE Process and Cryogenic Distillation // Fusion Technology. 1995. V. 28. P. 767-771.
147. Hara K., Munakata K., Nagane J., Fukuda M., Wada K., Sugiyama T., Tanaka M., Uda T. Study on Oxidation of Hydrogen Over Commercial Catalyst for Tritium Recovery System // Fusion Engineering and Design. 2012. Vol. 87. P. 1118– 1122 p
148. Rozenkevich M., Andreev B., Magomedbekov E., Park Yu., Sakharovsky Yu., Perevezentsev A. Development and Improvement of Devices for Hydrogen Generation and Oxidation in Water Detritiation Facility Bases of CECE Technology // Fusion Science and Technology. 2005. Vol. 48. No. 1. P. 124-127.
149. Drăghia M., Pașca G., Porcariu F. Development of a Tritium Recovery System from CANDU Tritium Removal Facility // Fusion Science and Technology. 2015. Vol. 67. P. 328-331.
150. Морозова М.А., Пак Ю.С, Иванова Н.А. Низкотемпературное каталитическое окисление как метод утилизации радиолитического водорода на объектах атомной отрасли // V Международная конференция-школа по химической технологии: сборник тезисов докладов сателлитной конференции XX Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. В 3х т.т. 2016. С. 418-420.
151. Van Hook W.A. Vapor pressures of the isotopic waters and ices // The Journal of Physical Chemistry. 1968. V. 72. № 2. P. 1234–1244.
152. Колонна ректификационная с колпачковыми тарелками: патент № 2472565 С2 Рос. Федерация. № 2011113263/05; заявл. 06.04.2011; опубл. 20.01.2013, Бюл. № 2. 7 с.
153. Структурированная контактная газожидкостная тарелка: патент № 116064 U1 Рос. Федерация. № 2011151350/05; заявл. 15.12.2011; опубл. 20.05.2012, Бюл. № 14.

154. Клапанная тарелка : патент № 104859 U1 Рос. Федерация. № 2010140617/05; заявл. 04.10.2010; опубл. 27.05.2011, Бюл. № 15.
155. Каскадная тарелка для массообменных газожидкостных процессов: патент № 2526381 C1 Рос. Федерация. № 2013114544/05; заявл. 01.04.2013; опубл. 20.08.2014, Бюл. № 23. 5 с.
156. Струйная тарелка: патент № 04162 U1 Рос. Федерация. № 2009149085/22; заявл. 28.12.2009; опубл. 20.05.2010, Бюл. № 14.
157. Беляевский М.Ю., Колмогоров Г.Ю., Заика А.И., Беляевский Д.М., Бабарыкин Н.М. Определение гидравлического сопротивления и эффективности массообменных тарелок. // Нефтепереработка и нефтехимия. 2014. № 1. С. 42 – 47.
158. Holden B. S., Pilling M. Choosing Trays and Packings for Distillation. // CEP: September 2009. P. 44-50.
159. Проволочная спиральная насадка для ректификационных колонн: а.с. СССР № 375479; заявл.: 8.03.1948; опубл.: 30.09.1949, Бюл. № 75115. 2с.
160. Тхет Мьо Аунг, Мосеев П.С. Ректификация воды в затопленном слое нерегулярных и регулярных насадок // Успехи в химии и химической технологии. 2016. Т. 30. № 9. С. 74-76.
161. Андреев Б.М., Селиваненко И.Л. Каскад ректификационных колонн для получения  $\text{H}_2^{18}\text{O}$  и воды, обедненной тяжелыми изотопами. // 9-я Всероссийская (Международная) науч. конференция «Физико-химические процессы при селекции атомов и молекул», Звенигород, 4-8 октября 2004 г. Сб. докладов. М.: ЦНИИАтомнинформ. 2004. С. 233-236.
162. Вертузаев Е.Д. Расчет коэффициента масштабного перехода в промышленных насадочных ректификационных и абсорбционных колоннах. // Химическая промышленность. 1982. № 8. С. 458-460.
163. Городилов А.А., Беренгартен М.Г., Пушнов А.С. Особенности пленочного течения жидкости по гофрированной поверхности регулярных насадок с перфорацией // Теоретические основы химической технологии. 2016. Т 50. № 3. С. 334–343.
164. Леонтьев В.С. Инновации в области разработки высокоинтенсивных массообменных устройств для модернизации ректификационных комплексов // Электронный научный журнал «Нефтегазовое дело». 2012. № 1. С. 178 – 186. Эл. ресурс: <http://www.ogbus.ru>.

165. Скачков И.В., Бальчугов А.В., Кузора И.Е., Коробочкин В.В. Определение гидравлического сопротивления ленточной насадки. // Химическая промышленность сегодня. 2013. № 11. С. 45 – 50.
166. Городилов А.А., Беренгартен М.Г., Пушнов А.С. Экспериментальное исследование массообмена на регулярных насадках контактных теплообменных аппаратов с перекрестным током // Теоретические основы химической технологии. 2016. Т 50. № 4. С. 423–431.
167. Сахаровский Ю.А. Массопередача и гидродинамика в колоннах с высокоэффективной насадкой: Учебное пособие. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева. 2010. 68 с.
168. Способ изготовления регулярной насадки для массообменных аппаратов: патент № 2461419 С1 Рос. Федерация. № 2011112700/05; заявл. 01.04.2011; опубл. 20.09.2012, Бюл. № 26. 9 с.
169. Официальный сайт компании «Sulzer» [электронный ресурс]. URL: <https://www.sulzer.com/ru> (дата обращения 11.12.2015).
170. Официальный сайт компании «Koch-Glitsch» [электронный ресурс]. URL: <http://www.koch-glitsch.com/> (дата обращения 11.12.2015).
171. Spiegel L. A new method to assess liquid distributor quality // Chemical Engineering and Processing. 2006. Vol. 45. P. 1011-1017.
172. Spiegel L., Meier W. Distillation columns with structured packings in the next decade. // International Conference on Distillation and Absorbtion. Baden-Baden, Germany 20 September – 2 October 2002. [электронный ресурс]. URL: <http://www.nt.ntnu.no/users/skoge/prost/proceedings/distillation02/document/21-1.pdf>. (дата обращения 10.11.2015).
173. Duss M. Packing pressure drop prediction at low operating pressure: Is there anything new? // Distillation Topical Conference, AIChE Spring Meeting, San Antonio, Texas, April, 2013. [электронный ресурс]. URL: [http://www.sulzer.com/en/-/media/Documents/ProductsAndServices/Separation\\_Technology/Distillation\\_Absorption/TechnicalArticles/Packing\\_pressure\\_drop\\_prediction\\_at\\_low\\_operating\\_pressure\\_Is\\_there\\_anything\\_new.pdf](http://www.sulzer.com/en/-/media/Documents/ProductsAndServices/Separation_Technology/Distillation_Absorption/TechnicalArticles/Packing_pressure_drop_prediction_at_low_operating_pressure_Is_there_anything_new.pdf). (дата обращения 10.11.2015).

174. Чуракова С.К., Нестеров И.Д., Богатых К.Ф. Технико-эксплуатационные характеристики вакуумных колонн, оборудованных регулярными насадками различных типов. // Нефтепереработка и нефтехимия. 2013. № 4. С. 51 – 56.
175. Гаспарян М.Д., Грунский В.Н., Беспалов А.В., Попова Н.А., Розенкевич М.Б., Пак Ю.С., Букин А.Н., Марунич С.А., Путин С.Б., Гладышев Н.Ф., Зайцева Л.А. Применение керамических высокопористых блочнойчестых контактных устройств в процессе фазового обмена изотопов водорода. // Химическая промышленность сегодня. 2014. № 9. С. 35-43.
176. Тхет М.А., Селиваненко О.И., Мосеев П.С., Меланьин Ф.В., Селиваненко И.Л. Влияние способа запуска колонны с регулярной насадкой из нержавеющей сетки на эффективность разделения модельной смеси протий-дейтерий методом ректификации воды. // Успехи в химии и химической технологии. 2014. Т. 28. № 9. С. 16-18.
177. Сумченко А.С., Букин А.Н., Марунич С.А., Пак Ю.С., Розенкевич М.Б., Селиваненко И.Л., Тхет Мью Аунг. Влияние способа запуска насадочной колонны на эффективность процессов ректификации воды и детритизации газов методом фазового изотопного обмена // Теоретические основы химической технологии. 2015. Т. 49. № 3. С. 267–276.
178. Регулярная рулонная ленточно-винтовая насадка: патент № 2424052 С2 Рос. Федерация. № 2009135461/05, заявл. 24.09.2009, опубл. 20.07.2011 Бюл. № 20. 6 с.
179. Регулярная ленточно-винтовая насадка: патент № 139117 U1 Рос. Федерация. № 2012149534/05, заявл. 21.11.2012, опубл. 10.04.2014 Бюл. № 10.
180. Схема чиллера. Устройство чиллера. Водоохлаждающая машина. [электронный ресурс]. URL: <http://piterholod.ru/shema-ustroistvo-chillera.html>. (дата обращения 10.11.2016).
181. Магомедбеков Э.П. Импортзамещающие насадки для ректификации воды // Коммерсантъ Наука. 2015. № 5. С. 37. [электронный ресурс]. URL: <http://kommersant.ru/doc/2810192> (дата обращения 10.11.2016).
182. Селиваненко И.Л., Разумовский Г.Н., Тюрин С.С. Использование

- фреонового теплового насоса для рекуперации энергии в процессе ректификации воды под вакуумом // Успехи в химии и химической технологии. 2016. Т. 30. № 9. С. 71-73.
183. Kinoshita M. Computer-Aided Simulation Procedure for Water Distillation Columns // Journal of Nuclear Science and Technology. 1984. V.21. № 4. P. 299-307.
184. Busigin A., Sood S.K. FLOSHEET – A Computer Program for Simulating Hydrogen Isotope Separation Systems // Fusion Technology. 1988. V. 14. P. 529-535
185. Ahn D.H., Kim K.R., Chung H.S., Kim Y.E., Jeong I.J., Hong S.Y., Ko J.W. Computer Program Development for D2O Upgrader Performance Management // Journal of the Korean Nuclear Society. 1990. V. 22. №. 1. P. 1-11.
186. Kalyanam K. M., Sood S.K., Fusca F., Busigin A. Heavy Water Upgrader Dynamic Simulation // Proceedings of the Annual Conference – Canadian Nuclear Society. – Canadian Nuclear Association. 1997. V. 18. №. 2. P. 15:30.
187. Gani R., Ruiz C.A., Cameron I.T. A Generalized Model for Distillation Columns – I. Model Description and Applications // Computers and Chemical Engineering. 1986. V. 10. № 3. P. 181-198.
188. Cameron I.T., Ruiz C.A., Gani R. A Generalized Model for Distillation Columns – II. Numerical and Computational Aspects // Computers and Chemical Engineering. 1986. V. 10. № 3. P. 199-211.
189. Sarigiannis D.A. On order reduction in hydrogen isotope distillation models // Fusion Engineering and Design. 1995. V. 28. P. 406-412.
190. Draghia M.M., Pasca G., Porcariu F. Software Development for the Simulation and Design of the Cryogenic Distillation Cascade Used for Hydrogen Isotope Separation // Fusion Engineering and Design. 2016. [электронный ресурс]. URL: <http://dx.doi.org/10.1016/j.fusengdes.2016.01.044>
191. Bhattacharyya R., Bhanja K., Mohan S. Simulation Studies of the Characteristics of a Cryogenic Distillation Column for Hydrogen Isotope Separation // International Journal of Hydrogen Energy. 2016. [электронный ресурс]. URL: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.01.106>

192. Yamanishi T, Okuno K. Mass Transfer in Cryogenic Distillation Column Separating Hydrogen Isotopes // Journal of Nuclear Science and Technology. 1994. V. 31. № 6. P. 562-571.
193. Tomich J.F. A New Simulation Method for Equilibrium Stage Processes // AIChE Journal. 1970. V. 16. № 2. P. 229-232.
194. Naphtali L.M., Sandholm D.P. Multicomponent Separation Calculations by Linearization // AIChE Journal. 1971. V. 17. № 1. P. 148-153.
195. Kinoshita M., Matsuda Y., Naruse Y., Tanaka K. Computer Analysis on Steady State Separation Characteristics of Hydrogen Isotope Separation System by Cryogenic Distillation // Journal of Nuclear Science and Technology. 1981. V. 18. № 7. P. 525-539.
196. Busigin A., Sood S.K., Kveton O.K., Dinner P.J., Murdoch D.K., Leger D. ITER Hydrogen Isotope Separation System Conceptual Design Description // Fusion Engineering and Design. 1990. V. 13. P. 77-89.
197. Busigin A., Gierszewski P. CFTSIM-ITER Dynamic Fuel Cycle Model // Fusion Engineering and Design. 1998. V. 39-40. P. 909-914.
198. Дерффель К. Статистика в аналитической химии. Пер. с нем. М.: Мир. 1994. 268 с.

# ПРИЛОЖЕНИЕ



ПРЕДПРИЯТИЕ ГОСКОРПОРАЦИИ «РОСАТОМ»  
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ  
УНИТАРНОЕ ПРЕДПРИЯТИЕ  
«ПРОИЗВОДИТЕЛЬНОЕ  
ОБЪЕДИНЕНИЕ  
«МАЯК»  
ФГУП «ПО «МАЯК»  
пр. Ленина, д. 31, г. Озёрск, Челябинская обл., 456780  
тел. (35130) 2 50 11, факс (35130) 2 38 26,  
e-mail: info@ak-rosatom.ru  
ОКПО 07622740, ОГРН 1627401177209,  
ИНН/КПП 7422000795-741301001

И.о. ректора  
Российского химико-технологического  
университета имени Д.И. Менделеева  
Е.В. Юртову

16.12.2016 № 193-5/4

На № \_\_\_\_\_ от \_\_\_\_\_

## Справка о внедрении

Настоящим подтверждаем, что результаты работ по совершенствованию процесса ректификации воды под вакуумом, выполненных РХТУ им. Д.И. Менделеева при непосредственном участии директора завода 23, а затем – главного инженера ФГУП «ПО «Маяк» Белкина Дмитрия Юрьевича и вошедших в его диссертационную работу на тему «Изотопная очистка теплоносителя промышленного тяжеловодного реактора ЛФ-2», были использованы при модернизации каскада регенерационной установки РУ ЛФ-2. В результате модернизации было прекращено накопление слабых тритийсодержащих тяжеловодных сливов, образующихся из отвалного потока регенерационной установки теплоносителя реактора ЛФ-2.

Заместитель генерального директора  
по спецпроизводству

С.М.-А. Валеев

