

Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева

На правах рукописи

Растунова Ирина Леонидовна

**Детритизация и иммобилизация
низкоактивных тритийсодержащих
ВОДНЫХ ОТХОДОВ**

05.17.02 – Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов

Диссертация на соискание ученой степени
доктора технических наук

Научный консультант
доктор химических наук, профессор
М.Б. Розенкевич

Москва – 2019

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	5
Глава 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	15
1.1. Проблемы трития на предприятиях ядерной отрасли	15
1.2. Методы очистки от трития водных и газовых потоков	33
1.2.1. Методы детритизации газовых технологических потоков	34
1.2.2. Использование методов разделения изотопов водорода для детритизации водных технологических потоков и концентрирования трития	37
1.2.3. Массообменные характеристики противоточного разделения изотопов водорода методом ректификации воды	61
1.2.4. Массообменные характеристики контактных устройств для изотопного обмена в системе вода-водород	76
1.3. Методы обращения с тритийсодержащими водными радиоактивными отходами	86
1.4. Выводы из литературного обзора	99
Глава 2. ХИМИЧЕСКИЙ ИЗОТОПНЫЙ ОБМЕН ВОДОРОДА С ВОДОЙ В КОНТАКТНЫХ УСТРОЙСТВАХ МЕМБРАННОГО ТИПА	101
2.1. Конструкционные особенности и состав контактных устройств мембранного типа для изотопного обмена в системе вода-водород	101
2.2. Методика проведения изотопного анализа	108
2.2.1. Методика определения содержания дейтерия	108
2.2.2. Методика определения содержания трития	113
2.3. Исследование процессов переноса воды в мембране МФ-4СК	113
2.4. Исследование фазового и химического изотопного обмена в установках с независимыми потоками с КУМТ	126
2.4.1. Описание лабораторной установки с одним КУМТ	126
2.4.2. Описание лабораторной установки с независимыми потоками	128
2.4.3. Массообменные процессы в КУМТ при фазовом и химическом изотопном обмене воды	131

2.4.4 Массообменные характеристики изотопного обмена водорода с водой в колонне с независимыми потоками с КУМТ	138
2.5. Анализ массообменных процессов в мембранных контактных устройствах	142
2.6. Массообменные характеристики процесса детритизации легкой воды в опытной разделительной колонне с КУМТ	152
2.7. Массообменные характеристики изотопного обмена водорода с водой в КУМТ с трубчатыми мембранами	161
2.8. Другие области применения КУМТ	166
2.9. Выводы по главе 2	168
Глава 3. ДЕТРИТИЗАЦИЯ ТЯЖЕЛОВОДНЫХ И ЛЕГКОВОДНЫХ ПОТОКОВ МЕТОДОМ РЕКТИФИКАЦИИ ВОДЫ ПОД ВАКУУМОМ ...	170
3.1. Основные характеристики ректификации воды под вакуумом как способа разделения изотопов водорода	170
3.2 Высокоэффективные насадочные контактные устройства для процесса ректификации воды	171
3.2.1. Методика экспериментального исследования характеристик насадочных контактных устройств	173
3.2.2. Результаты лабораторных исследований характеристик нерегулярных насадок	177
3.2.3. Результаты лабораторных исследований характеристик регулярной насадки	183
3.3. Испытания регулярных и нерегулярных насадок в укрупненных опытно-промышленных установках	189
3.3.1. Методика проведения испытаний	189
3.3.2. Результаты испытаний	191
3.4. Расчетная оценка профиля концентраций тяжелых изотопов в колонне при ректификации воды под вакуумом.	194
3.5. Примеры практического использования результатов исследований ...	206
3.6. Выводы по главе 3	213

Глава 4. ИММОБИЛИЗАЦИЯ НИЗКОАКТИВНЫХ ТРИТИЙСОДЕРЖАЩИХ ВОДНЫХ ОТХОДОВ В МИНЕРАЛЬНЫХ МАТРИЦАХ	214
4.1. Методика проведения исследований	215
4.1.1. Методика исследования скорости выделения трития из отвержденных матриц при контакте с влажным воздухом	215
4.1.2. Методика исследования скорости выделения трития из отвержденных матриц при контакте с жидкой водой	219
4.1.3. Объекты исследования	219
4.2. Кинетика выделения трития из отвержденных матриц	222
4.2.1. Кинетические характеристики выделения трития из матриц на основе портландцемента	222
4.2.2. Кинетические характеристики выделения трития из матриц калий-магний-фосфатной керамики	233
4.2.3. Кинетические характеристики выделения трития из матриц портландцемента и низкотемпературной керамики с жидкой водой	235
4.3. Анализ влияния структуры отвержденных матриц на надежность иммобилизации в них тритийсодержащей воды	237
4.4. Выводы по главе 4	247
Глава 5 ПРЕДЛОЖЕНИЯ ПО ОБРАЩЕНИЮ С НИЗКОАКТИВНЫМИ ТРИТИЙСОДЕРЖАЩИМИ ВОДНЫМИ ОТХОДАМИ	248
5.1. Разработка принципиальной технологической схемы обращения с низкоактивными тритийсодержащими водными отходами	248
5.2. Техническое предложение по переработке больших объемов низкоактивных тритийсодержащих водных отходов на базе АЭС.	253
5.2. Техническое предложение по переработке малых объемов низкоактивных тритийсодержащих водных отходов «на месте»	257
ВЫВОДЫ	259
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	261
ПРИЛОЖЕНИЯ	

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы. В последние годы вопросам экологической безопасности предприятий ядерной отрасли уделяется повышенное внимание. Одним из важнейших аспектов работы предприятий ядерно-топливного цикла является обращение с радиоактивными отходами (РАО), образующимися в результате их деятельности. Принятие в 2011 году Федерального закона «Об обращении с радиоактивными отходами и о внесении изменений в отдельные законодательные акты Российской Федерации» явилось основой для разработки новых концептуальных подходов в рамках создания единой государственной системы обращения с РАО с целью разработки нормативной базы и обеспечения экологической, социальной, финансовой и международной приемлемости российской практики обращения с радиоактивными отходами. [1, 2, 3]

Выделение проблемы трития в качестве отдельного направления обращения с техногенными радионуклидами обусловлено его специфическими особенностями, в первую очередь тем, что этот радиоактивный изотоп водорода в составе практически любых водородсодержащих веществ может поступать из окружающей среды в организм человека, оказывать повреждающее и мутагенное воздействие на органы и ткани. При этом наибольшую опасность представляет тритий, находящийся в виде воды. Вследствие своей генетической значимости, тритий отнесен к основным дозообразующим радионуклидам, его вклад в суммарную эффективную дозу облучения населения оценивается на уровне нескольких процентов. В связи с этим проводится мониторинг его содержания в водных ресурсах, атмосфере и биологических объектах на территориях стран, эксплуатирующих ядерные установки, уже введен или вводится контроль содержания трития в выбросах 99% АЭС европейских стран,

К техногенным источникам образования трития относятся ядерные установки гражданского и военного назначения, а также предприятия по производству ядерного оружия и переработке отработавшего ядерного топлива. Количество образующихся тритийсодержащих радиоактивных отходов (РАО) и концентрация в них радионуклида существенно различаются, при этом наиболее значимой проблема трития является для тяжеловодных реакторных установок. С

учетом увеличения доли атомных электростанций (АЭС) в мировом энергобалансе, а также программ развития термоядерной энергетики, по данным различных источников уже к 2050 году прогнозируется более чем шестикратный глобальный рост содержания трития на Земле.

В настоящее время наиболее остро проблема обращения с тритийсодержащими водными отходами стоит перед Японией, где в результате аварии на АЭС «Фукусима-дайти» в марте 2011 года, сопровождавшейся разрушением активной зоны реактора, произошел выброс радионуклидов в окружающую среду. Дальнейшие мероприятия, направленные на минимизацию экологических последствий аварии, привели к накоплению очищенной от реакторных радионуклидов тритийсодержащей воды, количество которой в настоящее время превышает 1 млн. м³ и продолжает увеличиваться.

В соответствии с основными принципами обращения с РАО, разработанными МАГАТЭ, способы обращения с конкретными РАО должны включать в себя их кондиционирование, т.е. перевод в химически устойчивую форму, которая сохраняет стабильность в течение времени хранения РАО (периода, необходимого для уменьшения активности до уровня естественного фона); минимизацию объемов; обеспечение радиационной безопасности на всех стадиях обращения с РАО, а также максимальную простоту, надежность и безопасность технологий транспортировки, хранения, переработки и захоронения. Применительно к тритийсодержащим РАО это означает необходимость создания систем детритизации водных и газовых технологических потоков и образующихся отходов, реализация которых возможна только с использованием физико-химических методов разделения изотопов водорода.

Наиболее перспективными для детритизации являются системы с использованием воды в качестве рабочего вещества. Одной из них является химический изотопный обмен водорода с водой на гетерогенных катализаторах, характеризующийся высокими значениями коэффициента разделения. При этом недостатками данного метода являются взрывоопасность, высокие энергозатраты и относительно невысокая производительность разделительных колонн. В качестве альтернативы может рассматриваться ректификация воды под вакуумом, которая, несмотря на малые значения коэффициента разделения и значительные

энергозатраты, обладает такими преимуществами как высокая надежность, безопасность, производительность и простота организации технологического процесса. Совершенствование технологии разделения изотопов водорода данными методами требует создания высокоэффективных аппаратов-разделителей, обладающих высокой производительностью и разделительной способностью.

В зависимости от состава водных тритийсодержащих отходов, к обращению с ними могут быть применены два подхода – долговременное хранение в виде тритийсодержащей воды или иммобилизация путем включения в твердые матрицы. Решение задачи иммобилизации низко- и среднеактивных тритийсодержащих жидких радиоактивных отходов (ЖРО) также требует специальных подходов вследствие того, что тритий находится в материнской матрице ЖРО – воде. Вследствие этого для отверждения таких ЖРО могут применяться только методы, не требующие термической обработки, в качестве которых могут рассматриваться включение воды в матрицы цемента или низкотемпературной керамики. При этом следует отметить, что существующие стандартные методики оценки надежности иммобилизации РАО не учитывают специфику состояния тритийсодержащей воды в отвержденных компаундах. В ряде работ предлагаются различные методики определения скорости диффузии трития в цементных матрицах, однако полученные в них данные существенно различаются. Таким образом, проблема надежной иммобилизации низко- и среднеактивных тритийсодержащих водных отходов в настоящее время пока не решена.

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

Цель работы: Совершенствование технологии обращения с низкоактивными тритийсодержащими водными отходами, основанной на использовании высокоэффективных аппаратов-разделителей для детритизации водных технологических потоков с последующим долговременным хранением или иммобилизацией тритийсодержащей воды.

Задачи исследования:

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

Научная новизна:

1. На основе экспериментальной базы данных выявлены закономерности массопереноса в процессе химического изотопного обмена между водородом и водой в новых контактных устройствах мембранного типа для широкого диапазона условий применительно к проведению процесса детритизации воды.
2. Предложена оригинальная методика определения проницаемости по воде мембран на примере сульфокатионитной перфторированной мембраны типа

Nafion, основанная на использовании гомомолекулярного изотопного обмена воды.

3. Разработано математическое описание процесса массопереноса при изотопном обмене водорода с водой на гетерогенных катализаторах в контактных устройствах мембранного типа для широкого диапазона условий проведения процесса.
4. Разработана методика расчета профиля концентраций нецелевого изотопа при разделении изотопов водорода в трехкомпонентных изотопных смесях методом ректификации воды под вакуумом в колоннах депротизации и детритизации, работающих по «закрытой» схеме.
5. Разработана методика определения кинетических характеристик процесса выделения трития из минеральных матриц, предназначенных для отверждения низкоактивной тритийсодержащей воды.
6. На основе полученной систематизированной базы экспериментальных данных выявлены закономерности влияния состава компаунда и условий взаимодействия с газовой и жидкой фазами на скорость выщелачивания трития из минеральных матриц на основе портландцемента и фосфатной керамики.

Практическая значимость:

1. Разработаны предложения по обращению с тритийсодержащими водными отходами с учетом их объемов и активности.
2. Разработано новое контактное устройство мембранного типа для создания мобильных установок детритизации малых объемов водных отходов «на месте» с разделительной колонной изотопного обмена водорода с водой невертикальной конструкции.
3. Показана применимость математического описания процесса массопереноса при изотопном обмене водорода с водой в контактных устройствах мембранного типа с гидрофобным и негидрофобным катализаторами и мембранами типа Nafion различной проницаемости в диапазоне температур $T=306-400$ К и давлений $P=0,1-0,4$ МПа, которое может быть использовано при проектировании мобильных установок детритизации воды.

4. На основе полученных гидродинамических и массообменных характеристик отечественных регулярных и нерегулярных насадок в процессе ректификации воды разработаны технические предложения для создания на ФГУП «ПО «Маяк» участков детритизации тяжеловодного теплоносителя, получения тяжелой воды из некондиционного сырья и уменьшения объема разделительной части действующего каскада депротизации тяжеловодного теплоносителя.
5. Проведена модернизация ректификационного каскада депротизации тяжеловодного теплоносителя на ФГУП «ПО «Маяк», обеспечившая очистку отвального продукта до сбросных норм и прекращение накопления низкоконцентрированных тяжеловодных сливов.
6. Показана возможность повышения надежности иммобилизации тритийсодержащей воды в цементных компаундах за счет введения минеральных добавок при повышенном водоцементном отношении.
7. Предложена принципиальная схема детритизации больших объемов низкоактивных тритийсодержащих водных отходов методом вакуумной ректификации воды до сбросных норм с использованием отвального продукта в качестве сырья для получения тяжелой воды.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Методика определения проницаемости мембраны по воде, основанная на реакции гомомолекулярного изотопного обмена воды.
2. Способ повышения эффективности массообмена в контактных устройствах мембранного типа за счет увеличения проницаемости перфторированных сульфокатионитных мембран путем их модификации ионами металлов с последующей регенерацией.
3. Закономерности массообмена в процессе изотопного обмена водорода с водой в контактных устройствах мембранного типа в колоннах вертикальной и неvertикальной конструкции с гетерогенными катализаторами различного типа и мембраной МФ-4СК, в диапазоне температур $T=306-400$ К и давлений $P=0,1-0,4$ МПа.
4. Методика расчета массообменных характеристик химического изотопного обмена водорода с водой на гетерогенных катализаторах в контактных

устройствах мембранного типа с учетом состояния мембраны для широкого диапазона условий проведения процесса.

5. Результаты испытаний отечественных регулярных и нерегулярных спирально-призматических насадок в лабораторных и укрупненных опытных установках ректификации воды под вакуумом с колоннами диаметром до 250 мм с использованием воды природного и измененного изотопного состава.
6. Оригинальная методика расчета профиля концентраций нецелевого изотопа при разделении изотопов водорода в трехкомпонентных изотопных смесях методом ректификации воды под вакуумом в колоннах депротизации и детритизации, работающих по «закрытой» схеме.
7. Принципиальные схемы ректификационных установок депротизации и детритизации тяжелой воды применительно к решению задач получения тяжелой воды из исходного сырья, содержащего более 40 ат.% дейтерия и извлечения трития из теплоносителя тяжеловодной реакторной установки.
8. Результаты модернизации каскада депротизации тяжеловодного теплоносителя реакторной установки ЛФ-2 на ФГУП «ПО «Маяк».
9. Методика определения кинетических характеристик процесса выщелачивания трития из минеральных матриц, и результаты исследования влияния состава матриц из портландцемента и низкотемпературной фосфатной керамики на надежность иммобилизации в них тритийсодержащей воды.
10. Основные положения комплексной технологии обращения с тритийсодержащими низкоактивными водными отходами, включающая стадии их детритизации и отверждения или долговременного хранения.

Методология и методы исследования:

При выполнении работы были использованы современные физико-химические методы анализа изотопного состава воды (ИК- и атомно-эмиссионная спектроскопия, жидкостная сцинтилляция) и структуры и состава твердых образцов (электронная микроскопия, рентгенофазовый и дифференциально-термический анализ). Были разработаны оригинальные методики определения проницаемости мембран по воде, определения скорости выщелачивания трития из минеральных матриц с включенной в них тритийсодержащей водой и изотопного

анализа воды методом ИК-спектроскопии в широком диапазоне концентраций. Предложена методика определения массообменных характеристик промышленных установок разделения изотопов водорода с использованием воды природного изотопного состава.

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

Внедрение результатов:

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

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

Финансовая поддержка работы:

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

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

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

Апробация результатов.

Основные положения и результаты диссертационной работы представлены на международных и всероссийских конференциях, в том числе: 6-10 International Conference on Tritium Science and Technology; XII и XVIII Менделеевские съезды по общей и прикладной химии; Всероссийские научные конференции «Материалы ядерной техники: инновационные ядерные технологии» (МАЯТ-2002, МАЯТ-

2007); 4-16 Всероссийские (Международные) конференции «Физико-химические процессы при селекции атомов и молекул»; Международная школа-конференция молодых ученых и специалистов «Взаимодействие изотопов водорода с конструкционными материалами» «IHISM'11», «IHISM'12», «IHISM'14», «IHISM'15», «IHISM'16»; 7-th International Conference on Isotopes и др.

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

Глава 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1. Проблемы трития на предприятиях ядерной отрасли*

Выделение проблемы трития в качестве отдельного направления обращения с техногенными радионуклидами обусловлено его специфическими особенностями, в первую очередь тем, что, являясь радиоактивным изотопом водорода, он в составе практически любых водородсодержащих веществ может поступать в окружающую среду и организм человека.

При распаде тритий (${}^3\text{H}$, T) испускает мягкие β -частицы ($E_{\text{макс}} = 18,6$ кэВ; $E_{\text{сред}} = 5,71$ кэВ; его период полураспада $\tau_{1/2} = 12,35$ года; удельная активность 356,3 ТБк/г); он образует стабильный изотоп ${}^3\text{He}$, при этом удельное тепловыделение составляет порядка 0,312 Вт/г. Средний свободный пробег β -частиц в воздухе равен 4,6 мм, в воде 0,9 мкм, в тканях организма человека 0,6 мкм [4– 6]. Вследствие этого тритий практически не опасен при нахождении во внешней среде, однако представляет серьезную опасность при попадании в живой организм ингаляционно, перорально или через кожные покровы и слизистые оболочки. Скорость подкожного проникновения тритийсодержащей воды составляет $(1 \pm 0,3) \cdot 10^4$ Бк/(см²·мин), что значительно выше скорости поглощения газообразного трития, равной $2,7 \pm 0,6$ Бк/(см²·мин) [7].

В связи с этим, наибольшую опасность представляет тритий, входящий в состав воды, так как за счет водородных связей он может обмениваться с водородом воды и клеточных соединений организма, может быть усвоен молекулами ДНК и за счет внутреннего облучения повредить генетический аппарат клеток, провоцируя онкологические и некоторые другие заболевания [4, 5, 8– 10]. Вследствие подвижности трития в виде НТО и значительного периода его полураспада, радионуклид при попадании в окружающую среду может мигрировать и распространяться на территориях, находящихся на значительном удалении от источника его поступления. Поэтому в странах, имеющих ядерные объекты, проводится обязательный мониторинг содержания трития в атмосфере, гидросфере и биологических объектах [4, 8, 11–18]. Таким образом, экологические

* Материалы данного раздела опубликованы в статье Магомедбеков Э.П., Растунова И.Л., Белкин Д.Ю. Проблемы трития на ядерных энергетических установках // Вопросы атомной науки и техники. Серия: Техническая физика и автоматизация. 2018. Вып. 80. С. 4-35.

проблемы трития в настоящее время приобретают все большую актуальность, и вызывают возрастающий научный и практический интерес в мире [4, 5; 19– 25].

Тритий бывает естественного и техногенного происхождения. При этом вклад различных источников поступления трития в его общее количество на Земле неодинаков (см. рис. 1.1).

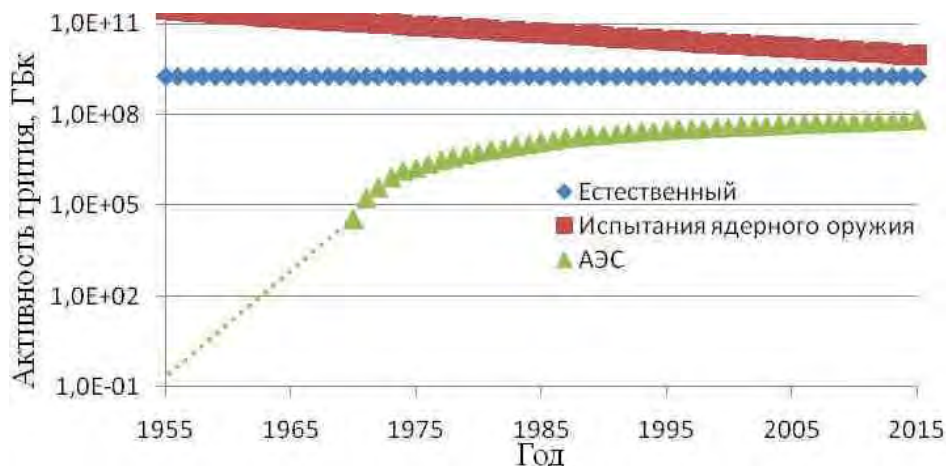


Рис. 1.1. Сравнение активности фонового и техногенного трития [26]

В природе тритий образуется в верхних слоях атмосферы в результате взаимодействия космического излучения с ядрами кислорода и азота в количестве порядка $7,4 \cdot 10^4$ ТБк/год [4]. Возникающие при этом атомы трития образуют молекулы НТ, которые за счет реакции радиационного окисления и изотопного обмена переходят в НТО и в виде осадков попадают на поверхность земли, распределяясь между гидро-, страто- и литосферами [27]. С учетом распада, равновесное содержание трития оценивается в пределах от $1,2 \cdot 10^6$ до $4,5 \cdot 10^6$ ТБк, что при его удельной активности $0,97 \cdot 10^4$ Ки/г* соответствует общему содержанию радионуклида 3,5– 12,5 кг [4, 5, 14, 26–28].

К техногенным источникам образования трития относят ядерные установки гражданского и военного назначения. По данным Агентства по ядерной энергии Организации экономического развития и сотрудничества, в развитых странах в начале 80-х годов XX века ежегодное количество выбросов трития гражданских ядерных энергетических и перерабатывающих установок достигало или несколько превышало данное значение, а основной причиной повышения содержания трития в окружающей среде была оборонная деятельность. Так, за счет наземных

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

испытаний ядерного оружия в 1954 – 1962 гг. поступление трития в окружающую среду существенно возросло и к началу 1970 г. по различным данным составляло от $1,6 \cdot 10^8$ до $2,4 \cdot 10^8$ ТБк, причем практически все это количество приходилось на северное полушарие [4, 5, 14, 26, 27]. Другим источником являлись предприятия по производству ядерного оружия, за счет которых на пике «холодной войны» в 70-х и 80-х годах XX века ежегодные выбросы трития составляли до $2,8 \cdot 10^6$ ТБк [4]. После окончания гонки вооружений и прекращения наземных ядерных испытаний к 2007 г. содержание трития в окружающей среде сократилось примерно в 16 раз за счет естественного распада радионуклида [4, 5, 14, 27]. Из рисунка 1.1 видно, что, наряду со снижением уровня тритиевого загрязнения за счет испытаний ядерного оружия, наблюдается рост его поступления за счет атомных электростанций (АЭС). При этом следует отметить, что, хотя вклад АЭС в общее содержание радионуклида в атмосфере примерно на 2 порядка меньше, чем за счет остальных источников, проблемы обращения с тритием для ядерных установок являются актуальными.

В связи с программой развития термоядерной энергетики и подготовкой к пуску Международного термоядерного экспериментального реактора ITER, а также с реализацией конкурирующих национальных и коммерческих программ создания исследовательских термоядерных установок в других странах мира – DEMO в Европе, K-DEMO в Южной Корее, Fusion (CFETR) в Китае и др. – неизбежен существенный рост необходимых запасов трития для их эксплуатации. При этом основными производителями трития являются страны, эксплуатирующие тяжеловодные реакторы – в первую очередь Канада (завод в Дарлингтоне производит в среднем $1932 \text{ г T}_2/\text{год}$ или $18,6 \text{ МКи/год}^*$) и Южная Корея (средняя производительность завода в Волсонге составляет 780 г/год или $7,5 \text{ МКи/год}$), а в перспективе к наработке трития могут подключиться Индия и Румыния. [29]

На рисунке 1.2 представлены результаты моделирования необходимого суммарного количества трития и показателей его годового производства и потребления, полученные для двух сценариев производства трития на мощностях реакторов типа CANDU и двух сценариев потребления только на нужды термоядерных установок. Сценарии производства: сценарий 1 предполагает

* $1 \text{ Ки} = 3,7 \cdot 10^{10} \text{ Бк}$. Активность 1 г трития составляет 9620 Ки .

производство T_2 в Канаде до конца срока службы завода в Дарлингтоне (2055 г.) и производство в Южной Корее до 2032 года (южнокорейские реакторы CANDU прекращают работу к 2030 году); сценарий 2 предполагает производство в Канаде также до конца срока службы завода в Дарлингтоне (2055 г.), производство в Южной Корее до конца модельного периода времени и в Румынии с 2024 года. Сценарии потребления: сценарий А учитывает только потребности ITER, причем эксплуатация установки на полную мощность начинается с 2035 года (но первые поставки трития для ввода в эксплуатацию системы трития начинаются с 2027 года); сценарий В включает в себя расширенный спрос со стороны частных компаний и национальных проектов, работающих в области термоядерного синтеза, в дополнение к спросу ITER по сценарию спроса А [29].

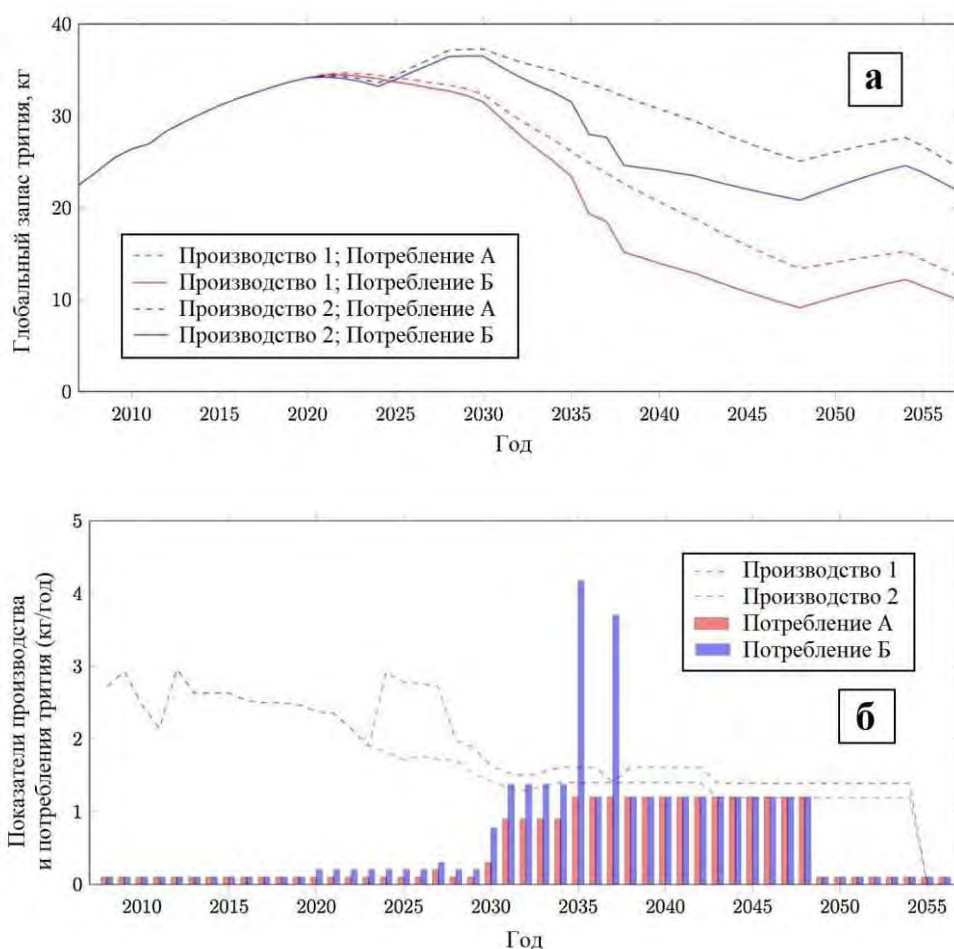


Рис. 1.2. Общие запасы (а) и годовые показатели производства и потребления трития (б) для программ термоядерного синтеза [29]

Из представленных данных видно, что прогнозируемое необходимое для реализации термоядерных программ количество трития будет увеличиваться, при

этом, начиная с 2020 года, будет необходимо постепенно наращивать его производство, что при современном состоянии систем защиты и очистки будет приводить к росту его поступления в окружающую среду.

В работе [28] приводятся результаты моделирования изменения содержания трития в окружающей среде к 2050 году с учетом увеличения мощности АЭС по оптимистическому, пессимистическому и усредненному сценариям (см. рис. 1.3).

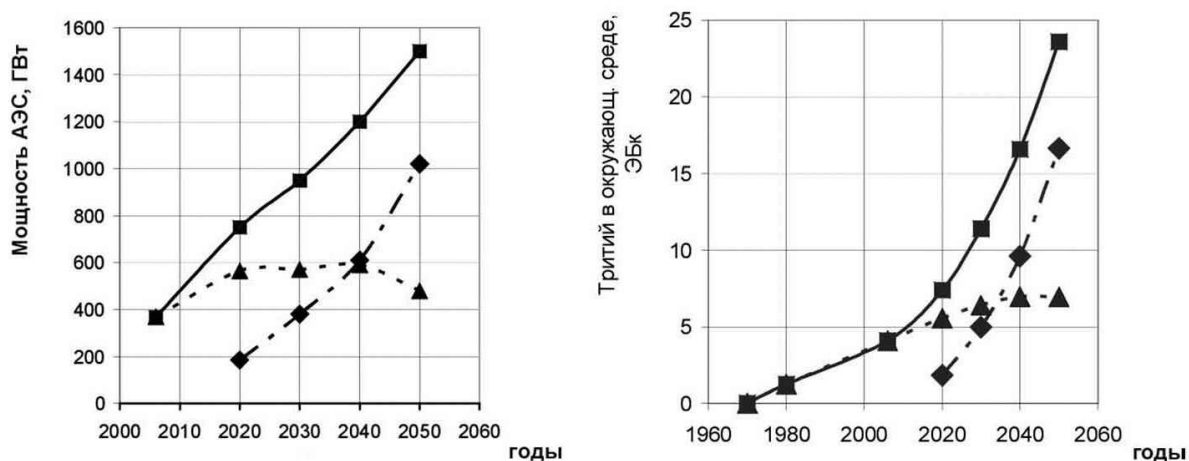


Рис. 1.2. Прогноз накопления трития в окружающей среде [28]

Исходя из представленных на рисунке 1.3. данных, авторы делают заключение о том, что к 2050 году глобальное содержание трития в окружающей среде может увеличиться примерно в 6 раз. При этом, если современный средний уровень трития в воде составляет 10–20 Бк/л, а годовая доза от такой воды оценивается на уровне примерно $0,3 \cdot 10^{-3}$ мЗв/год, то к 2050 году доза достигнет $2 \cdot 10^{-3}$ мЗв/год. [28]

В настоящее время основными источниками поступления техногенного трития в окружающую среду являются ядерные реакторы и заводы по переработке облученного ядерного топлива. Образование трития на АЭС зависит от типа реакторной установки и может происходить за счет ряда факторов: тройного деления ядер ^{235}U топлива; нейтронного захвата ядрами бора и лития при борном регулировании водного режима теплоносителя; реакции $\text{D}(n,\gamma)\text{T}$ в теплоносителе и замедлителе тяжелых водных реакторов; реакции $^3\text{He}(n,p)\text{T}$ в газовом контуре реакторов типа РБМК и др. [26, 30]. Так например, в одном типичном тяжеловодном реакторе типа CANDU образуется около 130 г трития в год, а на

заводе по его получению в Дарлингтоне за период 1989–2011 годов его общее производство составило 42,5 кг (409 МКи) [29].

На рисунке 1.4 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. [31]. Из рисунка видно, что концентрации трития в тяжеловодных реакторах могут достигать порядка 10^2 Ки/л, что на несколько порядков выше, чем характерные значения для легководных реакторных установок. Это согласуется с данными работы [32], где содержание трития в воде для тяжеловодных реакторов оценивается на уровне порядка 30 Ки/кг, а для легководных – 10^{-3} – 10^{-4} Ки/кг (цит. по [33]). При этом следует отметить, что для американских тяжеловодных установок характерный уровень трития в десятки раз ниже, чем для канадских.

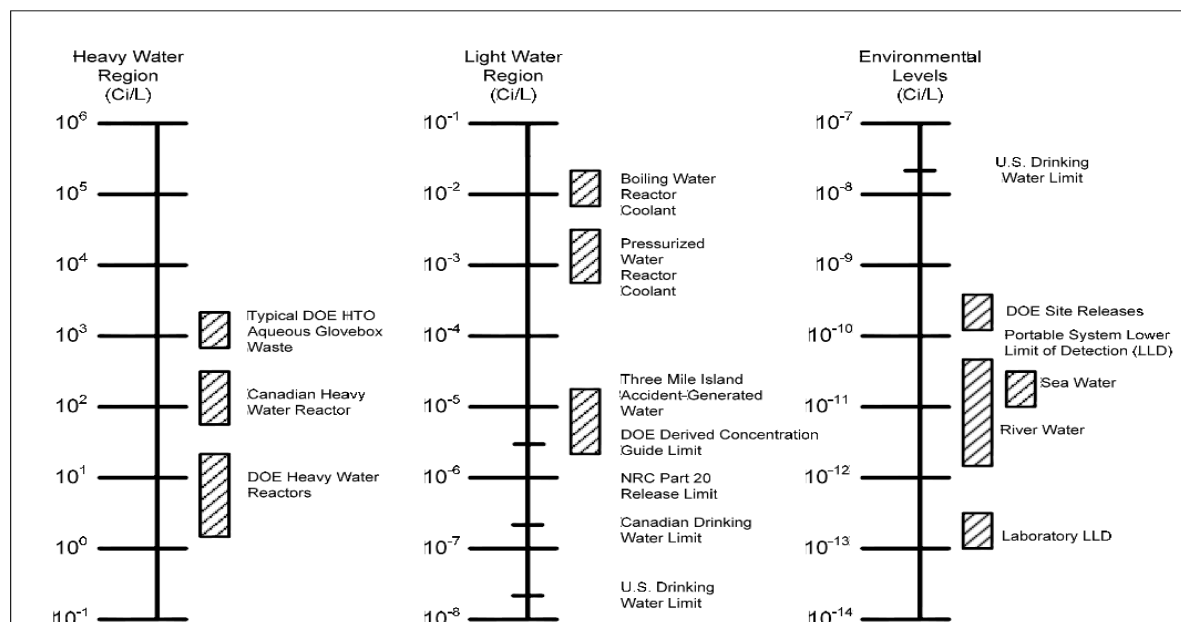


Рис. 1.4. Сравнение уровней концентрации трития в воде на объектах ядерной индустрии и окружающей среде [31]

Количество выбросов трития зависит от типа реактора, его параметров, мощности и т.п. На рисунке 1.5 представлены значения годового поступления трития в атмосферу для 6 типов энергетических ядерных реакторов: PWR (водяной ядерный реактор типа ВВЭР), BWR (корпусной кипящий реактор), PHWR (тяжеловодный реактор), GCR (газоохлаждаемый реактор), LWGR (графитоводный реактор), FBR (реактор-размножитель на быстрых нейтронах). Из представленных данных видно, что основное поступление трития происходит за счет работы тяжеловодных реакторных установок, а вклад всех остальных АЭС,

включая и реакторы водо-водяного типа, производящие около 65% электроэнергии, на порядки меньше. [26]

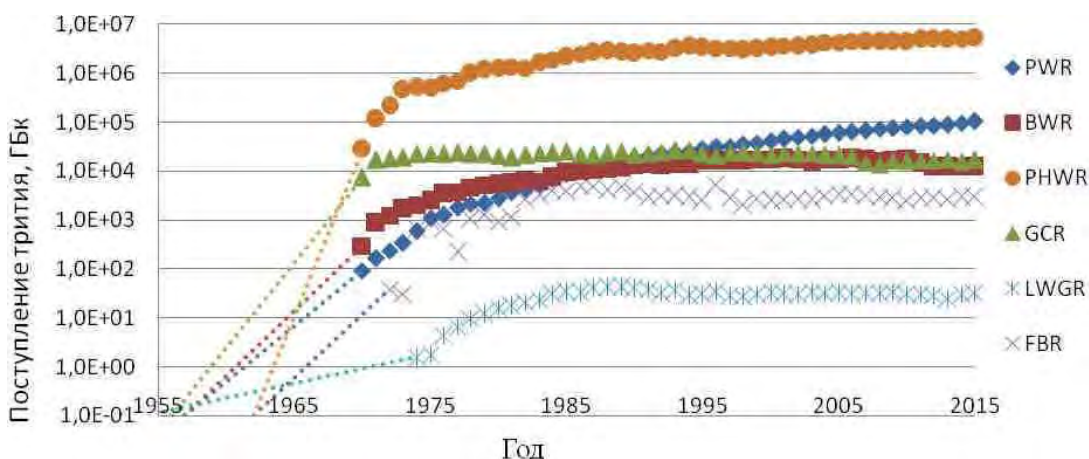


Рис. 1.5. Ежегодное поступление трития в атмосферу с выбросами АЭС для основных типов энергетических реакторов [26]

По оценке авторов [26], суммарная активность трития, поступившего к 2015 году в атмосферу за весь период эксплуатации АЭС, составила $6,48 \cdot 10^7$ ГБк, в том числе за счет реакторов PWR – $9,16 \cdot 10^5$ ГБк, BWR – $2,31 \cdot 10^5$ ГБк, PHWR – $6,33 \cdot 10^7$ ГБк, GCR – $3,30 \cdot 10^5$ ГБк, LWGR – $4,99 \cdot 10^2$ ГБк и FBR – $4,75 \cdot 10^4$ ГБк.

Это хорошо согласуется с данными United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation (UNSCEAR), согласно которым в 1997 г. значения суммарных газовых и жидких сбросов трития в виде НТО для тяжеловодного реактора на АЭС Брюс (блоки 1- 4) в Канаде составили 600 ТБк/год; для реактора типа PWR на АЭС Дьябло-Каньон (блоки 1 и 2) в США - 55 ТБк/год, а для реактора типа BWR на АЭС Филиппсбург в Германии – всего 1,6 ТБк/год [4]. При этом следует отметить, что установленные нормативные пределы выбросов НТО в Канаде на несколько порядков превышают нормы для стран Европы. Например, в Германии установленный предел выбросов трития составляет 70 ТБк/год на каждый ядерный объект, а для реактора Брюс в Канаде – 826000 ТБк/год [4].

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.

Образование наибольших количеств трития в тяжеловодных реакторах обусловлено прохождением в замедлителе и теплоносителе реакции радиационного захвата нейтрона дейтроном $D(n, \gamma)T$. Кроме того, если из

замедлителя не удаляется радиогенный ^3He , который в свою очередь является продуктом распада трития, то реакция $^3\text{He}(n, p)\text{T}$ с нейтронами любых энергий будет воспроизводить тритий. Вклад других реакций, характерных для реакторов всех типов (тройное деление, $^{14}\text{N}(n, t)^{12}\text{C}$ и др.), существенно меньше [5, 27, 34]. В других типах реакторов в качестве охлаждающего агента используются различные материалы. Например, в реакторах с водой под давлением и реакторах с кипящей водой используется обычная вода, а в усовершенствованных реакторах с газовым охлаждением используются CO_2 и графит в качестве охладителя и замедлителя соответственно. В данных типах реакторов тритий формируется по большей части как продукт деления третьего порядка, т.е. он отделяется от ^{235}U и ^{239}Pu , когда они подвергаются делению. Этот процесс происходит также и в реакторах CANDU, где скорость активации трития приблизительно в 1000 больше, чем скорость его деления [4]

Постоянное облучение нейтронами в замедлителе и теплоносителе тяжеловодных реакторов приводит к увеличению содержания трития в процессе работы реактора до достижения равновесных значений. До внедрения систем детритизации сдерживание роста концентрации Т в тяжеловодных реакторах происходило двумя путями – благодаря естественному распаду радионуклида, а также компенсации потерь теплоносителя и замедлителя тяжелой водой, полученной из природного сырья и практически не содержащей трития. Это приводило к увеличению выбросов трития. Так, по данным [4], годовой выброс трития для реакторов CANDU-6 в течение первых 12 лет эксплуатации мог достигать от 7000 Ки/год (Gentilly-2) до 15000 Ки/год (Wolsong-1)

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 [4]. В ряде работ приводятся расчетные значения равновесного содержания трития в замедлителе и теплоносителе тяжеловодных реакторов без систем детритизации. Так, в работе [35] 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 [36] также для реактора CANDU приводятся значения стационарных концентраций трития в замедлителе 3100 ГБк/кг и теплоносителе 75

ГБк/кг, что соответствует 84 Ки/кг 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 ~3,7 Ки/кг в год к 15 годам эксплуатации она возрастет до 54 Ки/кг [37]. 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 [38, 39]. Рост концентрации трития при работе тяжеловодных реакторов других типов отмечался также в работах [40, 41].

Для предотвращения роста концентрации трития на тяжеловодных реакторах создаются установки детритизации, которые работают, например, в Канаде, Корее, Румынии и т.д. [4, 12, 37–39, 42, 43]. Что касается России, то здесь использование системы детритизации спроектировано только для исследовательского реактора ПИК [41, 44, 45].

Изотопная очистка тяжелой воды может производиться как «на месте», так и на отдельных предприятиях. Последнее 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 [4]. Следует отметить, что источниками тритийсодержащих отходов являются также бассейны выдержки на АЭС и установки детритизации [4, 46, 47, 13]. При этом тритиевые выбросы установок снижения концентрации трития достаточно высоки. Например, для установки детритизации в Дарлингтоне в 2005 году они составили 790 ТБк [4] при среднегодовом производстве T_2 1,932 кг или 18,6 МКи в год [29]. Таким образом, работа установок очистки от трития практически не приводит к сокращению загрязнения окружающей среды, а их основным назначением является поддержание в тяжеловодных реакторах некоторого установленного уровня концентрации трития, 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 [35–37, 39,]. Одновременно с этим для некоторых тяжеловодных реакторов планируется довести очистку замедлителя до уровня 3-5 Ки/кг трития [35, 38, 47].

Постоянный рост объемов накопленного трития приводит к увеличению количества тритийсодержащих выбросов и сбросов, что влечет за собой возрастание риска воздействия ионизирующего излучения на персонал и население посредством перорального и ингаляционного поступления в организм тритиевой воды. Для снижения техногенного воздействия трития на окружающую среду допустимые нормы его поступления изменялись по мере развития науки и техники с учетом международных рекомендаций. В таблице 1.1 представлены данные, характеризующие отношение в СССР и России к тритию с точки зрения радиационной безопасности.

Таблица 1.1

Эволюция нормирования трития (цит. по [48])

Нормы радиационной безопасности НРБ	Персонал, Бк/кг		Население, Бк/кг			
	Допустимая среднегодовая объемная активность	Предел годового поступления	Допустимая среднегодовая объемная активность	Предел годового поступления, воздух	Вода питьевая	Предел годового поступления. Продукты питания
НРБ-333-60	$7,4 \cdot 10^2$	$1,85 \cdot 10^9$	7,0	$1,9 \cdot 10^7$	$1,1 \cdot 10^4$	$0,9 \cdot 10^7$
НРБ-76	$1,8 \cdot 10^2$	$4,4 \cdot 10^8$	11,0	$4,4 \cdot 10^7$	$1,2 \cdot 10^5$	$9,6 \cdot 10^7$
НРБ-76/87	$3,7 \cdot 10^2$	$7,4 \cdot 10^8$	5,9	$7,4 \cdot 10^7$	$1,5 \cdot 10^5$	$1,1 \cdot 10^8$
НРБ-96	НТО пар	$4,4 \cdot 10^5$	$7,6 \cdot 10^3$	$5,6 \cdot 10^7$	$3,0 \cdot 10^4$	$2,4 \cdot 10^7$
	газ	$4,4 \cdot 10^9$				
НРБ-99	НТО пар	$4,4 \cdot 10^5$	$1,9 \cdot 10^3$	$3,7 \cdot 10^6$	$7,7 \cdot 10^3$	$2,1 \cdot 10^7$
	газ	$4,4 \cdot 10^9$				
НРБ-99/2009	НТО пар	$4,4 \cdot 10^5$	$1,9 \cdot 10^3$	$3,7 \cdot 10^6$	$7,6 \cdot 10^3$	$2,1 \cdot 10^7$
	газ	$4,4 \cdot 10^9$				

Из таблицы видно, что в течение 50 лет допустимые концентрации трития, поступающего в окружающую среду, существенно различались, причем не всегда в сторону ужесточения нормативных значений.

Для сбросных тритийсодержащих вод установленный в России уровень вмешательства в настоящее время составляет 7600 Бк/л [49]. Следует отметить, что этот показатель, так же как указанный ранее предел выбросов трития в атмосферу,

существенно различается в странах мира [4]. Так, в Канаде нормативные значения близки к российским – концентрация трития в виде воды в жидких промышленных отходах не должна превышать 7000 Бк/кг; тогда как в США, согласно рекомендациям Американского агентства по охране окружающей среды (EPA US), установленный предел на порядок ниже – 740 Бк/кг. Нормы Евросоюза предусматривают еще более жесткие требования – не более 100 Бк/кг, однако при этом для строящегося во Франции Международного экспериментального термоядерного реактора ITER установленные нормы по тритию для сбросных вод составляют 7400 Бк/кг [11].

Таким образом, возрастающий уровень требований к радиационной безопасности обслуживающего персонала и населения делает необходимым совершенствование методов обращения с тритием и ограничения его сбросов в окружающую среду.

Для выполнения нормативных требований безопасности, на ядерных объектах необходимо предусматривать системы очистки газовых и жидких потоков от трития, в результате работы которых происходит образование жидких (ЖРО) и твердых (ТРО) тритийсодержащих радиоактивных отходов (РАО).

Основные принципы обращения с радиоактивными отходами, разрабатываемые на международном уровне, сформулированы в документах Международного агентства по атомной энергии (МАГАТЭ) и включают в себя следующие пункты: охрана здоровья людей; охрана окружающей среды; обеспечение безопасности за пределами национальных границ; защита будущих поколений; предотвращение необоснованного бремени на будущие поколения; наличие национальной правовой структуры; контроль образования радиоактивных отходов; взаимосвязь между этапами обращения с радиоактивными отходами; безопасность установок для обращения с РАО на протяжении всего срока их службы. [14, 50]. Руководствуясь данными принципами, способы обращения с конкретными РАО должны включать в себя их кондиционирование, т.е. перевод в химически устойчивую форму, которая сохраняет стабильность в течение времени хранения РАО (периода, необходимого для уменьшения активности до уровня естественного фона); минимизацию объемов; обеспечение радиационной безопасности на всех стадиях обращения с РАО, а также максимальную простоту,

надежность и безопасность технологий транспортировки, хранения, переработки и захоронения [14, 50].

В России политика обращения с РАО закреплена Федеральным законом «Об обращении с радиоактивными отходами и о внесении изменений в отдельные законодательные акты Российской Федерации» [1], Постановлениями Правительства и рядом подзаконных актов, норм и правил [2, 49, 51–54]. Принятие Федерального закона позволило разработать долгосрочные системные решения, направленные на создание в России современной системы обращения с радиоактивными отходами. Одним из наиболее значимых решений является создание единой государственной системы обращения с РАО (ЕГС РАО) с целью разработки нормативной базы и обеспечения экологической, социальной, финансовой и международной приемлемости российской практики обращения с РАО. В рамках ее реализации в 2012 году была создана новая организация – ФГУП «Национальный оператор по обращению с РАО», являющееся ключевым элементом системы, которая должна обеспечивать организацию работ по всему жизненному циклу пунктов захоронения РАО [3].

В рамках совершенствования системы обращения с радиоактивными отходами ранее существовавшая классификация радионуклидов по активности, предполагавшая три основных класса – низкоактивные (НАО), среднеактивные (САО) и высокоактивные (ВАО), была дополнена еще одной категорией – очень низкоактивных отходов (ОНАО) [2]. Совершенствование подходов к категорированию РАО отражено в Постановлении Правительства Российской Федерации от 19 октября 2012 г. № 1069 [2], где было введено понятие «удаляемые радиоактивные отходы» и их деление на 6 классов, основанное на технологических особенностях обращения с ними. Исходя из данного документа, удаляемые РАО подлежат переработке и захоронению в соответствии с критериями приемлемости, установленными федеральными нормами и правилами, регулирующими обращение с РАО [2, 53]. Первые 4 класса включают в себя твердые и отвержденные жидкие радиоактивные отходы (ЖРО), к пятому относят ЖРО, а к шестому – РАО, образующиеся при добыче и переработке урановых руд, а также при осуществлении не связанных с использованием атомной энергии видов деятельности по добыче и переработке минерального и органического сырья с

повышенным содержанием природных радионуклидов. Для тритийсодержащих удаляемых ЖРО, отнесенных к 5 классу, устанавливается принадлежность к среднеактивным РАО при активности от 10^4 до 10^8 кБк/кг и к низкоактивным – до 10^4 кБк/кг. Тритийсодержащие отвержденные ЖРО в зависимости от их активности относят к высокоактивным 1 или 2 классов (более 10^{11} кБк/кг), к среднеактивным 2 и 3 классов (10^8 – 10^{11} кБк/кг), к низкоактивным 3 и 4 классов (10^7 – 10^8 кБк/кг). Также следует отметить, что в данном документе в 4 классе РАО вводится дополнительный вид отходов – очень низкоактивные РАО, к которым относят, в частности, отвержденные тритийсодержащие РАО с активностью до 10^7 кБк/кг [2].

На основании [2] в 2013 г. были внесены изменения в «Основные санитарные правила обеспечения радиационной безопасности (ОСПОРБ-99/2010)» [52], где категорирование отходов прописано отдельно для ЖРО и ТРО (см. табл. 1.2).. Этот подход принципиально отличается от предыдущей редакции [55], которая устанавливала единые пороговые значения концентраций радионуклидов в НАО, САО и ВАО для жидких и твердых РАО.

Таблица 1.2

Классификация жидких и твердых радиоактивных отходов [52]

Категория отходов	Удельная активность, кБк/кг			
	Тритий	Бета-излучающие радионуклиды (исключая тритий)	Альфа-излучающие радионуклиды (исключая трансураниевые)	Трансураниевые радионуклиды
Твердые отходы				
Очень низкоактивные	до 10^7	до 10^3	до 10^2	до 10^1
Низкоактивные	от 10^7 до 10^8	от 10^3 до 10^4	от 10^2 до 10^3	от 10^1 до 10^2
Среднеактивные	от 10^8 до 10^{11}	от 10^4 до 10^7	от 10^3 до 10^6	от 10^2 до 10^5
Высокоактивные	более 10^{11}	более 10^7	более 10^6	более 10^5
Жидкие отходы				
Низкоактивные	до 10^4	до 10^3	до 10^2	до 10^1
Среднеактивные	от 10^4 до 10^8	от 10^3 до 10^7	от 10^2 до 10^6	от 10^1 до 10^5
Высокоактивные	более 10^8	более 10^7	более 10^6	более 10^5

Отдельно стоит остановиться на категорировании тритийсодержащих отходов, которые впервые были вынесены в отдельную группу в редакции ОСПОРБ 99/2010 [55]. Для тритийсодержащих отходов были установлены отдельные граничные значения удельной активности, причем, на 3-4 порядка

выше, чем для прочих бета-активных излучателей (НАО – от 10^6 до 10^7 кБк/кг; САО – от 10^7 до 10^{11} кБк/кг; ВАО – более 10^{11} кБк/кг) [55]. При этом следует отметить, что уровень вмешательства (7,6 кБк/кг) [49] и нижняя граница НАО отличались более, чем на 5 порядков величин, образуя зону некатегорируемых тритийсодержащих веществ, которые, с одной стороны, не попадали под систему обращения с РАО, а с другой – не могли сбрасываться в окружающую среду. Введение новой нормативной базы по категорированию ЖРО позволило разрешить данное противоречие путем отнесением к РАО тритийсодержащих жидких отходов с любой удельной активностью трития, превышающей уровень вмешательства [52].

Необходимо подчеркнуть, что обращение с тритийсодержащей тяжелой водой требует отдельного подхода, поскольку она относится к специальным неядерным материалам, подлежащим строгому балансовому учету по дейтерию [56, 40].

В большинстве стран мира концепция снижения воздействия техногенного трития на окружающую среду включает в себя использование систем детритизации водных и газовых потоков с последующим безопасным хранением или захоронением тритийсодержащих отходов, а также рециркуляцию водосодержащих потоков. Например, в Канаде и США предпочтение отдается первому варианту [4, 31], а во Франции рассматривается вариант промежуточного хранения НТО в течение 50 лет с последующим захоронением отходов [57]. В случае наличия 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 длительное хранение или захоронение в соответствии с принятой в стране концепцией [4, 5, 27,]. Метод рециркуляции широко применяется, например, на заводах по переработке отработавшего ядерного топлива, где за счет схем рециркуляции регенерированной азотной кислоты и воды удается снизить расход реагентов, а также обеспечить удержание в них до 99% образовавшегося трития. При достижении концентрации радионуклида в рециркулирующем потоке порядка 60 ГБк/кг, часть его отводится для изотопной очистки или долговременного хранения. [58– 60].

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 [55].

В настоящее время наиболее остро проблема обращения с РАО вообще и с тритийсодержащими водными отходами в частности стоит перед Японией, где в результате аварии на АЭС «Фукусима-дайити» в марте 2011 года, сопровождавшейся разрушением активной зоны реактора, произошел выброс радионуклидов в окружающую среду. По данным МАГАТЭ, наряду с ^{131}I , ^{134}Cs , ^{137}Cs , ^{85}Kr и ^{133}Xe и др., в выбросах присутствовал также тритий, который вместе с другими радионуклидами поступил в атмосферу, почву и воду. Поступление радионуклидов в морскую воду было обусловлено как прямыми выбросами, так и сбросами с технологической площадки [61]. По данным [70], результаты анализа подземных вод, отобранных вокруг АЭС «Фукусима-дайити» после аварии, показывали бета-активность более 30 000 Бк/л, а в ряде случаев – более 10^6 Бк/л. При этом следует отметить, что под эгидой МАГАТЭ после аварии проводится непрерывный мониторинг содержания радионуклидов в объектах окружающей среды [61, 62]. По его результатам, в настоящее время концентрация трития в морской воде не превышает 1,5-1,7 Бк/л [63–65], что, вероятнее всего, обусловлено разбавлением прямых аварийных выбросов при их поступлении в мировой океан, а также мероприятиями по сбору и хранению ЖРО на площадке АЭС.

Образование радиоактивных отходов на Фукусиме происходит до сегодняшнего дня. По данным [61], для охлаждения остатков ядерного топлива через реакторы энергоблоков 1-3 циркулировало примерно 400 м³ воды в сутки, которая смешивалась с проникающими в здания подземными водами. В результате этого в зданиях происходило накопление около 800 м³/сутки загрязненной воды, половина из которой оставалась в циркулирующем охлаждающем контуре, а оставшаяся вода направлялась в баки для хранения загрязненной радионуклидами воды (см. рис. 1.6) [61, 66].



а



б

Рис. 1.6. Хранилища тритийсодержащей воды на АЭС «Фукусима-1»: а - аэроснимок: Asahi Shimbun [67], б – вид резервуаров [68]

Предварительно вода подвергалась дистилляционной и фильтрационной очистке от радионуклидов, «кроме трития, который невозможно удалить», как прозвучало в докладе в МАГАТЭ г-на Юкии Амано, Генерального директора АЭС «Фукусима-дайити» [61].

Это привело к тому, что на площадке АЭС к 2017 году было накоплено около 900 тысяч м³ воды с концентрацией трития на уровне $4 \cdot 10^6$ Бк/кг [66], а 25 марта 2019 года оператор АЭС "Фукусима-1" Tokyo Electric Power Company Holdings, Inc. (TEPCO), сообщил, что объем прошедшей очистку радиоактивной воды превысил 1 миллион м³. По словам представителя TEPCO, «...На АЭС не осталось места для новых цистерн, поэтому хранение воды стало проблематичным» (цит по [67]). При этом прогнозируется, что при дальнейшем сохранении политики сбора и хранения таких ЖРО, к концу 2020 г. их объем составит уже 1,37 миллионов м³ воды [68]. В настоящее время рассматриваются различные варианты решения проблемы накопленных отходов, одним из которых является их непосредственный сброс в океан [67, 68]. Вторым вариантом, отвечающим принципам МАГАТЭ по обращению с РАО, но влекущим за собой значительные экономические затраты, является переработка ЖРО для снижения содержания в них трития до уровня, соответствующего сбросным нормам, с

последующим сбросом очищенной воды в окружающую среду. Поиск наиболее экономичных и технологичных методов детритизации больших объемов низкоактивной воды проводится в ряде стран мира [66, 69–72].

Проблема образования загрязненной тритием воды, хотя и в существенно меньшем объеме, может возникать также при контакте поверхностных или атмосферных вод с тритийсодержащими радиоактивными отходами в емкостях хранилищ ТРО и ЖРО [73]. По данным исследований, проведенных ГУП МосНПО «Радон» в хранилищах РАО ряда спецкомбинатов «Радон» в России, тритиевые отходы в основном представляли собой нейтрализаторы статического электричества с тритиевыми источниками и светознаками с использованием трития, при этом активность светознаков превышала $9,25 \cdot 10^{11}$ Бк. Проведенный мониторинг проб воды, отобранной из хранилищ РАО, контрольных скважин зон строгого режима, источников водоснабжения и др., показал, что в ряде случаев содержание трития в водах хранилищ ТРО превышало $5 \cdot 10^7$ Бк/кг, что позволяет категорировать их как ЖРО на уровне НАО и САО; при этом в воде соответствующих контрольных скважин уровень трития достигал $9,3 \cdot 10^5$ Бк/кг, что свидетельствовало о миграции трития из хранилища в окружающую среду. Также в данной работе было отмечено, что после проведения мероприятий по удалению загрязненной тритием воды из хранилищ в контрольных скважинах наблюдалась тенденция к снижению содержания радионуклида [73]. В связи с этим представляется целесообразным создание технологии переработки нерегулярно образующихся тритийсодержащих ЖРО «на месте», по мере возникновения необходимости. Перспективным направлением, на наш взгляд, может явиться создание передвижных установок переработки тритийсодержащих водных отходов по аналогии с действующими комплексами, предназначенными для переработки традиционных РАО [50, 74–78].

Таким образом, образующиеся на предприятиях ядерной отрасли тритийсодержащие потоки или отходы должны подвергаться либо переработке, либо захоронению, что требует использования специальных методов обращения с ними.

1.2. Методы очистки от трития водных и газовых потоков*

Очистка воды от трития, в отличие от других, «классических» радионуклидов, возможна только с использованием физико-химических методов разделения изотопов.

В случае нахождения трития в виде молекулярного водорода, его улавливание из небольших газовых потоков проводится обычно сорбционными методами с использованием геттеров, а также мембранными – с использованием мембран на основе палладия или его сплавов [79 –92].

В работе [93] предложена универсальная принципиальная схема комплексной технологии обращения с тритийсодержащими потоками (см. рис. 1.7).

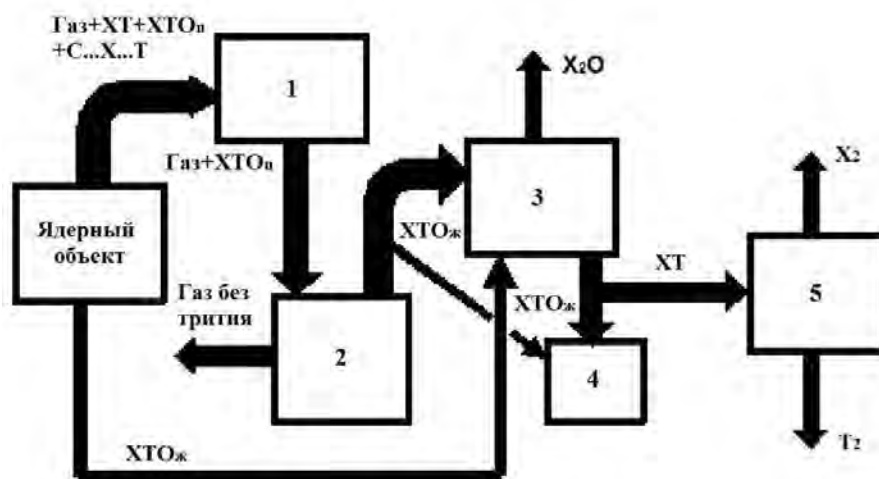


Рис. 1.7. Принципиальная схема процесса детритизации жидких и газовых потоков (X – протий или дейтерий) [93]

Газовые потоки, образующиеся на ядерных объектах, могут содержать тритий, находящийся в форме воды, водорода или органических соединений. В связи с этим первоначально газовые потоки направляются в блок 1, где происходит каталитическое окисление водорода и органических соединений до воды. Этот

* Материалы данного раздела опубликованы в статьях:

- Магомедбеков Э.П., Растунова И.Л., Белкин Д.Ю. Проблемы трития на ядерных энергетических установках // Вопросы атомной науки и техники. Серия: Техническая физика и автоматизация. 2018. Вып. 80. С. 4-35.

- 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.

- Магомедбеков Э.П., Баранов С.В., Белкин Д.Ю., Розенкевич М.Б., Растунова И.Л. Тяжелая вода – свойства, получение и применение в ядерной отрасли // Взаимодействие изотопов водорода с конструкционными материалами» IHISM'14 Junior.: Сборник докладов IX Международной школы-конференции молодых ученых и специалистов им.А.А. Курдюмова, Саров 7-11 июля 2014 г. Саров: РФЯЦ-ВНИИЭФ. 2015. С. 39-56.

процесс обычно состоит из двух стадий – низкотемпературной (до 200 °С), где происходит окисление водорода, и высокотемпературной (400-500 °С) для окисления органических соединений [94].

Выходящий из блока 1 газ попадает в узел осушки 2, откуда очищенный от паров тритированной воды газ может возвращаться в технологический цикл или сбрасываться в окружающую среду. Обычно осушка газов проводится методом адсорбции паров воды на цеолитах [95–98]. Собранная в блоке 2 вода может направляться в блок 4 на долговременное хранение или в блок 3 на дальнейшую переработку с целью концентрирования трития и сокращения объемов тритийсодержащих отходов.

При рассмотрении вопроса о долговременном хранении тритиевого концентрата в виде жидкой воды следует учитывать, что в результате реакции автордиолиза воды образуются газообразные гелий-3, кислород и водород, следствием чего будет увеличение давления в закрытой емкости хранения [2, 29, 80]. По данным работы [99], полученным с использованием НТО с концентрацией трития 1800 Ки/л, рассчитанные константы скорости образования водорода и кислорода при автордиолизе воды были равны $1,44 \cdot 10^{-5}$ моль H_2 /(л·с) и $6,87 \cdot 10^{-6}$ моль O_2 /(л·с), а выход водорода и кислорода в реакции составил $0,51 \pm 0,05$ молекулы $H_2/100$ эВ и $0,24 \pm 0,02$ молекулы $O_2/100$ эВ. Поскольку 1 г (0,05 моль) НТО соответствует активности трития 1500 Ки, то следует признать, что даже при высоких концентрациях радионуклида автордиолиз не будет приводить к значительному росту давления в емкости хранения даже с учетом образования гелия-3, не рассматриваемого в работе [99]. На основании этого можно сделать заключение о возможности рассматривать длительное хранение тритиевого концентрата в виде воды как безопасный способ обращения с ним.

Вопрос о целесообразности проведения концентрирования трития в блоке 3 представленной выше установки (рис. 1.7.) в основном зависит от уровня содержания в образовавшейся воде дейтерия и трития. Очевидно, что если речь идет о тритийсодержащей тяжелой воде, то, вследствие особенностей учета дейтерия и невозможности ее отнесения к категории радиоактивных отходов, а также достаточно высокого уровня активности (см. раздел 1.1), ее необходимо очищать от трития и возвращать в технологический цикл. При этом следует

отметить необходимость очистки тяжелой воды также и от протия для сохранения концентрации дейтерия в замедлителе на уровне не ниже 98 ат.% (нормальное рабочее значение концентрации дейтерия в замедлителе составляет 99,8 ат. %) [100].

В случае легководных отходов, содержащих, как правило, тритий на уровне низкой активности, и не представляющих интерес с точки зрения использования в качестве сырья для получения продуктового трития, вопрос об их переработке решается, исходя из экологических и политических соображений. Для извлечения трития в блоке 3 вышеуказанной схемы [93] предусмотрено использование метода химического изотопного обмена водорода с водой на катализаторе, где в качестве нижнего узла обращения потоков используется электролизер. Отсюда тритированный водород (промежуточный концентрат) поступает в блок 5 для конечного концентрирования и получения трития как продукта. Обычно в блоке 5 используется технология, основанная на методе низкотемпературной ректификации водорода. [25, 93, 101, 102]

Далее рассмотрим конкретные физико-химические методы, которые могут использоваться при реализации данной схемы.

1.2.1. Методы детритизации газовых технологических потоков

Выбор методов детритизации газовых потоков зависят в первую очередь от того, в какой химической форме присутствует в них тритий. В случае присутствия в них следовых количеств газообразного водорода, его окисление проводят на гетерогенных платиновых или палладиевых катализаторах на термостойких носителях или на оксидах металлов (CuO, MnO и др.). Данный метод широко применяется на промышленных ядерных объектах, в том числе на АЭС, в России и за рубежом [31, 93–95, 103–109]. Для совершенствования этого процесса проводится разработка новых катализаторов различного типа с нанесенными активными металлами, в основном платиновой группы, в том числе на гранулированных носителях, или в виде блочных сотовых катализаторов (в случае больших газовых потоков) [110–117].

В настоящее время для очистки газов от паров тритийсодержащей воды используются два метода – адсорбционный и фазового изотопного обмена (ФИО), принципиальные схемы которых представлены на рисунке 1.8.

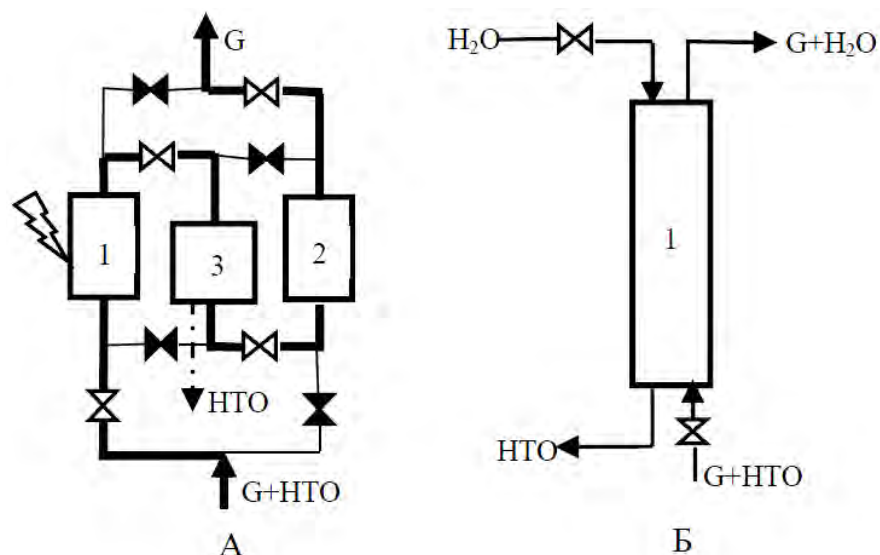


Рис.1.8. Принципиальные схемы устройств удаления паров воды из газового потока G:

А – адсорбция: 1 - аппарат в фазе десорбции, 2 – аппарат в фазе адсорбции, 3 – холодильник-конденсатор; Б – фазовый изотопный обмен: 1 – колонна ФИО [118]

Традиционным способом улавливания тритийсодержащих паров воды из газовых потоков является сорбционная технология с использованием молекулярных сит – цеолитов [93, 95, 98, 104, 109, 118–121]. Однако данный метод обладает рядом недостатков, наиболее существенным из которых является возможное снижение в сотни раз фактора детритизации, рассчитываемого как отношение парциальных давлений паров воды в потоке газа до и после адсорбера, после регенерации цеолита и при его повторном использовании. Причина этого, по мнению ряда авторов, обусловлена наличием двух факторов - эффекта «волны» (roll-up effect), связанного с особенностями кинетики сорбции изотопных форм воды, и эффекта «памяти», связанного с неполным удалением воды из решетки цеолита при регенерации [122–124]. Из недостатков следует также отметить цикличность работы сорбционных колонок в режиме сорбции-десорбции, что приводит к увеличению количества сорбционных аппаратов, значительным энергетическим затратам на регенерацию сорбента, а также образованию значительного количества вторичных (твердых) РАО в виде «отработавшего» сорбента [93, 109, 118].

Вторым способом является очистка воздуха от тритированных паров воды в скрубберных колоннах методом фазового изотопного обмена (ФИО) [93, 109, 118, 125–131]. К достоинствам данного способа можно отнести непрерывный режим

работы при температурах, близких к комнатной, что снижает энергетические затраты на проведение процесса. Существенным является также то обстоятельство, что, вследствие изотопного эффекта при ФИО (при $T=298\text{ K}$ и $\alpha_{\text{H}_2\text{T}}=1,09$), минимально необходимый поток воды для извлечения трития из паров воды может быть меньше, чем количество паров воды в очищаемом газе, что означает принципиальную возможность сокращения количества тритийсодержащих РАО [128, 132]. Кроме того, из рисунка 1.8 видно, что организация процесса и аппаратное оформление при сорбционном методе значительно сложнее, чем при ФИО. В работах [93, 118] представлены результаты сравнения этих двух процессов (см. табл. 1.3), наглядно демонстрирующие преимущества использования ФИО для очистки газов от тритийсодержащих паров воды.

Таблица 1.3.

Сравнение методов удаления паров тритированной воды из газов [93]

Характеристика	Адсорбция	ФИО
Режим работы	Циклический (адсорбция-десорбция)	Непрерывный
Аппаратное оформление	Сложное (несколько переключающихся аппаратов)	Простое (колонна, заполненная насадкой)
Затраты энергии	Регенерация сорбента При $T=350\text{ }^\circ\text{C}$, $E_{\text{дес.}}$	Подача в колонну потоков газа и воды $E_{\text{ФИО}}=0,03-0,05E_{\text{дес.}}$
Объем основной аппаратуры	Два или три параллельных аппарата, $V_{\text{ад.}}=1$	$V_{\text{ФИО}}=0,25-0,3V_{\text{ад.}}$
Объем вторичных радиоактивных отходов	$=G_{\text{НТО,газ}}^*$	$<G_{\text{НТО,газ}}$

* Здесь авторы приводят значение без учета объема ТРО, образующихся при замене отработавшего цеолита

Следует отметить, что данная технология с использованием скрубберной колонны, заполненной высокоэффективной насадкой, разработанная в РХТУ им. Д.И. Менделеева, позволила снизить количество вторичных отходов по сравнению с сорбционными методами, была включена в проект системы очистки газовых потоков от трития ИТЕР и предложена для токамака ИГНИТОР [109, 129].

1.2.2. Использование методов разделения изотопов водорода для детритизации водных технологических потоков и концентрирования трития

Очистка водных технологических потоков от трития с его одновременным концентрированием может быть реализована только с использованием методов разделения изотопов водорода. В таблице 1.4 представлены некоторые характеристики методов, находивших в разное время применение в этой области.

Таблица 1.4

Используемые технологии разделения изотопов водорода [93, 133,]

Метод	Рабочая температура, К	Коэффициент разделения		Энергозатраты, МВт·ч/кг D ₂ O	Используется для:
		α_{HD}	α_{HT}		
Электролиз воды	313-333	1,5-10	2-15	120-150	Производство D ₂ O
Ректификация					
Ректификация H ₂ [#]	23	1,47	1,90	4-5	Производство D ₂ O Промежуточное и конечное концентрирование трития
Ректификация NH ₃	253	1,036	-	8	Производство D ₂ O
Ректификация H ₂ O	333	1,047	1,055	40	Производство D ₂ O Депротизация тяжеловодного теплоносителя и замедлителя
Химический изотопный обмен					
Система H ₂ S-H ₂ O (двухтемпературный)	303/403	2,34/1,82	3,34/2,36	2,8	Производство D ₂ O
Система NH ₃ -H ₂ [#] (двухтемпературный)	248/338	5,16/2,87	-	1,0	Производство D ₂ O
Система CH ₃ NH ₂ -H ₂ [#] (двухтемпературный)	248/333	6,12/3,12	-	1,0	Производство D ₂ O
Система H ₂ O- H ₂ [#] (однотемпературный)	328	3,22	5,40	65-70	Переработка отходов Детритизация воды

[#] - системы, требующие использования катализаторов активации водорода

Электролиз воды* исторически был первым методом получения тяжелой воды [134, 135]. Это было обусловлено рядом причин: во-первых, первые опыты Юри по выделению дейтерия осуществлялись именно методом электролиза; второй важной причиной явились высокие значения коэффициента разделения (см. табл. 1.1). В основе электролитического метода лежит изотопный эффект разделения, имеющий место при разложении воды на водород и кислород под действием электрического тока. Для умножения однократного разделительного эффекта процесс проводится в последовательно соединенных электролизерах, в каждый следующий из которых из предыдущего подается электролит с увеличенной концентрацией дейтерия, в то время как образующийся, обедненный по дейтерию водород, после превращения его в воду подается в один из предыдущих электролизеров. [5, 34, 134, 136]

Уже в 1934 году в г. Рьюкане (Норвегия) начал работать первый завод по производству тяжелой воды методом электролиза, на котором в 1938 году было произведено 40 кг продукта, в 1939 году – вдвое больше, а максимальная производительность завода в последний год его существования (в 1942 году) составила 1,54 тонны тяжелой воды [5, 137]. В Канаде (г. Трейл) на аналогичном заводе в период с 1941 г. по 1954 г. производили тяжелую воду в количестве 6 тонн D₂O в год [43].

В СССР первая тяжелая вода была получена в 1934 году Бродским и его сотрудниками в очень небольших количествах. Однако, когда после окончания Великой Отечественной войны возникла задача создания в исключительно короткие сроки промышленного производства D₂O, эта задача была успешно решена, благодаря имевшимся научно-техническим заделам. Таким образом, до 1943 года все мировые запасы тяжелой воды были произведены методом электролиза. [5, 135, 138]

Во время войны и в первые послевоенные годы были построены установки по производству воды методом многоступенчатого электролиза в сочетании с каталитическим изотопным обменом дейтерия между водородом и парами воды. По этому методу были построены первые в нашей стране заводы получения D₂O.

* Материал частично опубликован в главе коллективной монографии: Rozenkevich M., Rastunova I. Isotope Separation Using PEM Electrochemical Systems. Chapter 17. // PEM Electrolysis for Hydrogen Production: Principles and Applications. Edited by Dmitri Bessarabov, Haijiang Wang, Hui Li, Nana Zhao. CRC Press. 2015. 389 p. – P. 361-382.

Первая установка по производству тяжелой воды электролизным методом была смонтирована и пущена в октябре 1945 года на Чирчикском комбинате Народного комиссариата химической промышленности с производительностью 3,6 т/год [139]. Для обеспечения ядерной отрасли СССР планировалось строительство 11 электролитических цехов производства тяжелой воды общей мощностью 21,3 т в год, в городах: Чирчик – 3,6 т/год; Днепродзержинск, Ленинград, Каменск (Донбасс), Кировск, Норильск, Сталиногорск – по 2,2 т/год; Березники, Богослов, Горловка (Донбасс), Красноярск – по 1,4 т/год. Такая география размещения объектов была выбрана из соображений необходимости рассредоточить производство тяжелой воды, возможности использования свободных мощностей электростанций, а также возможности использования отходящего водорода на азотно-туковых заводах Наркомата химической промышленности. Строительство планировалось провести в 1946 – 1948 гг. с выходом на производительность 13,7 т тяжелой воды в год к 1 июля 1948 г. Общая стоимость оборудования и строительства электролизных заводов оценивалась в 1 млрд. руб. Стоимость 1 тонны тяжелой воды оценивалась в 3–3,5 млн. руб. при условии утилизации образующихся водорода и кислорода. [138]

В дальнейшем в течение длительного времени электролиз продолжали использовать в процессах разделения изотопов водорода, но уже как вспомогательный, в составе технологии, основанной на химическом изотопном обмене водорода с водой (СЕСЕ-процесс) [5, 27, 34, 102, 140, 141,], а также в качестве стадии предварительного концентрирования проб воды (например, при мониторинге состояния окружающей среды) для их последующего изотопного анализа по тритию [15, 142–144]. Отметим однако, что в последнее время, в связи с появлением интереса к воде с пониженным содержанием дейтерия (DDW – deuterium-depleted water), появился ряд публикаций, в которых электролиз предлагается использовать как самостоятельный процесс получения «легкой» воды [145–148].

Использование электролиза как самостоятельного метода детритизации воды обычно не рассматривается не только в силу экономических (высокая стоимость электролитического оборудования и энергозатраты), но и ряда технологических причин. При рассмотрении вопроса о возможности использования электролизных

установок для переработки воды с высокой концентрацией трития, на первый план выдвигаются следующие требования:

- безопасность – вследствие наличия водорода и кислорода, в том числе при давлении выше атмосферного, в присутствии трития;
- радиационная устойчивость конструкционных материалов в присутствии трития;
- герметичность – для обеспечения допустимой дозовой нагрузки на персонал;
- малое содержание воды – для контроля последствий аварии с разливом трития;
- простота и малый объем работ по техобслуживанию;
- чистота водорода – для предотвращения потенциального отравления катализатора остатками электролита.

В настоящее время электролизеры щелочного типа сравнительно хорошо подходят для операций с тритиевой водой. Основной проблемой их использования является вероятность автордиолиза водных растворов щелочей и образование вторичных РАО при замене электролита при плановых профилактических работах. Кроме этого, в случае использования электролизера в составе СЕСЕ-процесса, встает проблема вероятности отравления катализатора изотопного обмена следами щелочи при недостаточной очистке электролитического водорода [5]. В литературе имеются данные о существовании щелочных электролизеров, удовлетворяющих требованиям радиационной стойкости материалов. Так, Канадская федеральная корпорация AECL (Atomic Energy of Canada Limited) сообщила [149] о проектировании и эксплуатации щелочного электролизера для переработки воды с концентрацией по тритию до $3,7 \cdot 10^{12}$ Бк/кг (100 Ки/кг). Позднее AECL разработала и эксплуатировала электролизер с небольшим количеством воды с концентрацией по тритию до $8,5 \cdot 10^{12}$ Бк/кг (220 Ки/кг) [150].

Технология с использованием электролизеров с твердым полимерным электролитом (ТПЭ, в английском варианте – PEM) выглядит привлекательной в качестве альтернативы технологии, основанной на электролизе щелочных растворов, по двум причинам: 1) небольшое количество воды и 2) отсутствие щелочи. В качестве электролита здесь используются перфторированные сульфокатионитные мембраны типа Nafion [151-154]. Создание таких электролизеров началось в 1960-х годах применительно к проблеме обеспечения

кислородом экипажей космических станций и подводных лодок. В настоящее время они широко используются для различных задач и выпускаются с производительностью от нескольких литров до 400 м³/ч [151–154]. В литературе имеется обширный материал, описывающий электрохимические и изотопные процессы при электролизе воды в электролизерах с твердым полимерным электролитом [151, 154, 155]. Применительно к задаче детритизации, основной проблемой электролитических PEM-ячеек является устойчивость материала мембран к бета-облучению от тритиевой воды [150, 156–159].

В первых попытках изучить влияние радиации на свойства материалов PEM в электролизных ячейках использовали гамма облучение [156, 157]. Так, в работе [156] было показано, что облучение российской мембраны МФ-4СК (аналог Nafion) дозой 1 МГр не вызывало изменений ее проницаемости по воде и механических свойств. Однако при увеличении дозы облучения до 5 МГр мембрана подвергалась механическому разрушению.

Для определения радиационной устойчивости и свойств мембран Nafion различных типов, АЕСЛ построила специальную испытательную установку для испытаний электролизных ячеек при применении трития с его концентрациями в воде до $3,7 \cdot 10^{13}$ Бк/кг (1000 Ки/кг). На основании сравнения воздействия гамма – излучения от источника Со-60 (доза 500 кГр) и тритиевой воды с концентрацией 930 Ки/л, авторы сделали заключение об устойчивости в данных условиях мембран Nafion 117 и Nafion 1110. [150, 158]. В литературе также имеются данные об успешной эксплуатации электролизных установок с твердым полимерным электролитом при активности до 100 Ки/л [160–162].

Несмотря на новые разработки, направленные на создание более экономичных электролизеров, способных работать при более высоких концентрациях трития, например электролизеров с твердооксидным керамическим электролитом [145, 153, 163, 164], остается проблема пожаро- и взрывоопасности процесса, осложненная радиоактивностью рабочих веществ. Кроме этого, после выработки ресурса электролизера встает необходимость перевода его в категорию твердых радиоактивных отходов с последующим захоронением.

Необходимость замены энергозатратного метода электролиза на более экономичные привела к поиску новых способов разделения изотопов. В связи с

этим в 40-е годы XX века начинается разработка и создание установок для получения тяжелой воды **ректификационным методом**, в основе которого лежит различие изотопного состава жидкой и паровой фаз. Как видно из таблицы 1.4, в качестве рабочих веществ при этом используются водород, вода и аммиак. Несмотря на значительно более низкие значения коэффициента разделения, процессы ректификации оказываются во много раз экономичнее с точки зрения затрат энергии, вследствие чего они нашли достаточно широкое применение для разделения изотопов водорода [5, 34, 43, 135].

Среди всех возможных ректификационных методов разделения изотопов водорода **низкотемпературная ректификация водорода** является наиболее привлекательной с термодинамической точки зрения вследствие аномально высокого коэффициента разделения [5, 34, 43, 135]. Реализация процесса осложняется как его проведением при низких температурах (при 0,01 МПа температура кипения жидкого водорода нормального орто-пара- состава равна: для молекул H_2 – 20,39 К; HD – 252,14 К; D_2 – 23,67 К; HT – 22,92 К; DT – 24,38 К; T_2 – 25,04 К), так и необходимостью осуществления каталитической реакции гомомолекулярного изотопного обмена. Кроме этого, необходима предварительная глубокая очистка водорода от кислорода во избежание образования в аппарате-разделителе взрывоопасной смеси [5, 3, 43, 135, 139, 165, 166]. Тем не менее, несмотря на такие жесткие технологические требования, в 1958 г. на второй Международной конференции по мирному использованию атомной энергии в Женеве было доложено об успешной эксплуатации в СССР завода, на котором тяжелая вода производилась методом ректификации водорода. Это был первый в мире завод, на котором основной технологический процесс осуществлялся при температуре жидкого водорода. Принципиальное значение для всего процесса имело обеспечение взрывобезопасности производства, требовавшее очистки водорода от примесей кислорода до уровня 10^{-10} – 10^{-11} объемных долей, который в то время не был доступен ни одному аналитическому контролю. Отметим, что удельные затраты в этом методе были в 30 раз ниже, чем при электролизе, и он стал основным способом производства D_2O в СССР. [5, 166].

Технологический процесс получения тяжелой воды методом ректификации водорода состоит из пяти стадий, следующих за процессами глубокой очистки и охлаждения [5, 165]:

1. Начальное концентрирование с получением 5 – 10 % HD;
2. Вторая ступень ректификации с получением концентрированного HD (от 90 %);
3. Разложение HD с получением смеси H_2+HD+D_2 ;
4. Выделение концентрированного дейтерия;
5. Сжигание дейтерия в кислороде с получением тяжелой воды.

Получение тяжелой воды низкотемпературной ректификацией водорода было реализовано по «транзитной» схеме, при которой для извлечения дейтерия использовался электролитический водород, предназначенный для производства аммиака и азотных удобрений. Такие установки были реализованы в СССР на базе предприятий НПО «Азот» в Днепродзержинске и Чирчике [138, 139, 166]. Аналогичные установки в XX веке работали в Индии (14 т/год), Франции (2 т/год) и ФРГ (4 т/год). [5, 43, 135, 136].

Следует отметить, что низкотемпературная ректификация водорода является единственным методом, реализованным в промышленном масштабе для извлечения трития из тяжеловодных реакторов и получения товарного трития [5, 136, 165]. Такого типа установка использовалась для комплексной очистки тяжеловодного замедлителя исследовательского реактора в Гренобле (Франция) и позволяла поддерживать концентрацию дейтерия на уровне 99,8 – 99,2 ат.%, обеспечивая активность трития в нем на уровне 63 – 82 ГБк/кг. При этом за счет очистки выводилось легкой (протиевой) воды порядка 160 кг H_2O /год и трития в количестве до $8,9 \cdot 10^6$ ГБк/год в виде газообразного водорода. Установка включала в себя три ступени – на первой осуществлялся каталитический изотопный обмен водорода с водой в парогазовой фазе для очистки тяжелой воды от протия и трития с последующим ее возвратом в контур реактора, а газообразный водород в виде DT направлялся в двухступенчатый узел низкотемпературной ректификации. Криогенная часть установки включала в себя две ректификационные колонны, первая из которых была заполнена регулярной насадкой «Зульцер», а вторая – нерегулярной насадкой типа колец Диксона. Обедненный по тритию водород, выходящий из первой колонны, возвращался на первую ступень, замыкая

водородный поток, а из нижней части второй колонны отбирался продукт в виде T_2 с содержанием трития 98–99 %. [5, 136] Позже, с учетом опыта эксплуатации данной установки, в Дарлингтоне (Канада) была построена аналогичная установка бóльшей мощности, производившая 1,7 – 2,5 кг ($630 \cdot 10^3$ – $925 \cdot 10^3$ ТБк) трития в год [5, 135, 136, 165] В настоящее время в 167 ряде стран мира, таких как Канада, США, Румыния, Россия и др., построены установки криогенной ректификации водорода для различных целей, ведутся работы, направленные на совершенствование процесса путем интенсификации процесса массообмена при температурах жидкого водорода, проведение моделирования процессов разделения многокомпонентных изотопных смесей для поиска новых инженерных и конструкторских решений [4, 36, 37, 85, 93, 167–177]. В качестве примера получения продуктового трития, на рисунке 1.9 представлена принципиальная схема технологии тритиевого производства из облученных литиевых блоков-поглотителей (ЛБП) на ФГУП «ПО «Маяк» [85, 178,] и фотография созданного при участии РХТУ им. Д.И. Менделеева разделительного комплекса, содержащего три колонны ректификации водорода в одном корпусе и позволяющего разделять изотопную смесь вплоть до практически чистых моноизотопных продуктов [93].

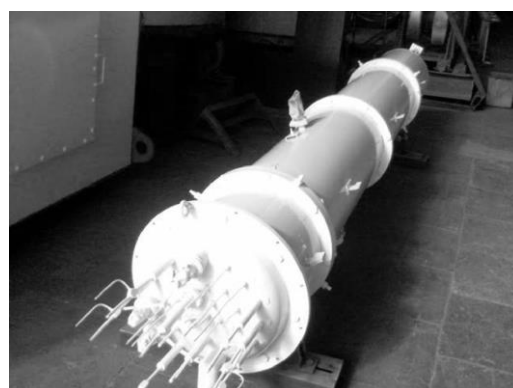
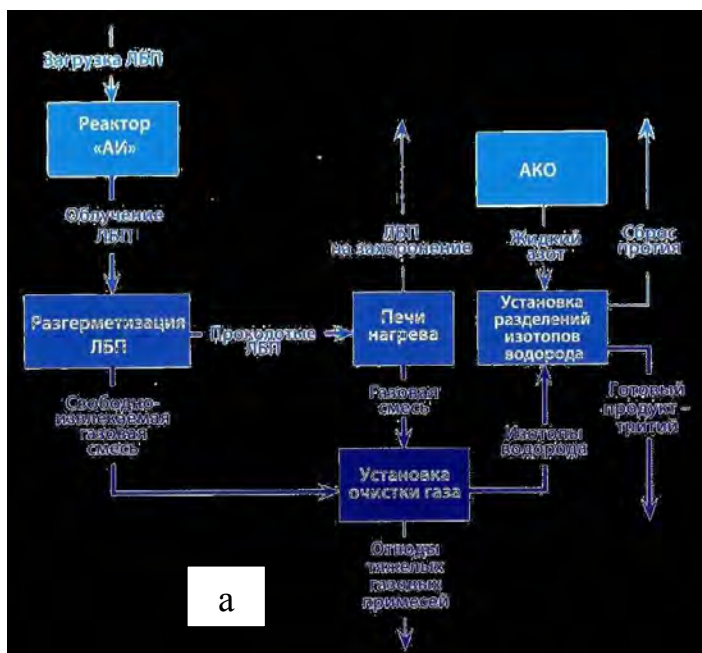


Рис. 1.9. Принципиальная схема производства трития (а) и разделительный комплекс колонн ректификации водорода (б) [93]

Ректификация воды широко используется для решения задач, связанных с разделением изотопов не только водорода, но и кислорода. В частности, она является основным способом получения тяжелоокислородной и «легкой» воды (DDW) [5, 34, 136, 147, 149, 179–181]. Вследствие близости к единице значений коэффициентов разделения (см. табл. 1.4), извлечение при однократном разделительном эффекте мало, что требует переработки больших потоков и большого числа теоретических ступеней разделения (ТСР). С учетом температурной зависимости α , процесс проводят под вакуумом, при этом оптимальным считается давление на уровне 0,02–0,03 МПа [5, 34, 136].

Основными достоинствами ректификации воды являются ее абсолютная экологическая безопасность, простота аппаратного оформления и организации технологического процесса, отсутствие проблем с коррозией и возможность применения для решения задач, отличающихся по производительности от нескольких килограммов до тонн в год. Благодаря этому, а также использованию в качестве исходного сырья воды, запасы которой практически не ограничены, ректификация воды стала одним из первых методов получения тяжелой воды в промышленном масштабе. Так, в США в 1943–1945 гг. были построены три однотипные установки – в Убаш-Ривере, Алабаме и Моргантауне, с проектной производительностью по D₂O 1088 кг /мес., 725 кг/мес. и 363 кг/мес. соответственно. Каждая установка включала в себя установку начального концентрирования, которая представляла собой восьмиступенчатый каскад для повышения концентрации дейтерия от природного уровня до 90% методом ректификации воды под вакуумом, а также установку конечного концентрирования до 99,8% электролитическим методом [5, 43, 135]. На рисунке 1.10 представлена принципиальная схема потоков ректификационного каскада на заводе в Моргантауне.

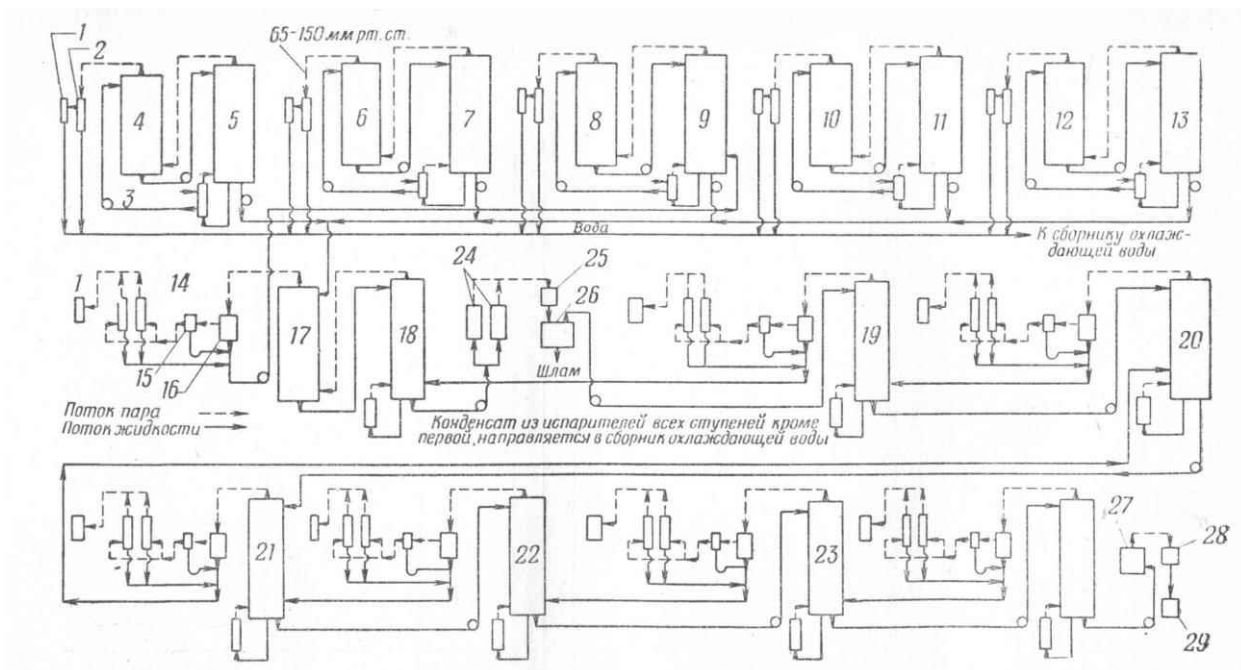


Рис. 1.10. Схема потоков установки начального концентрирования на заводе в Моргантауне [135]:

1 – паровой эжектор; 2 – барометрический конденсатор; 3 – трубчатый испаритель; 4 – колонна А первой ступени диаметром 4,6 м; 5 – колонна А первой ступени диаметром 3,7 м; 6 – колонна В первой ступени диаметром 4,6 м; 7 – колонна В первой ступени диаметром 3,7 м; 8 – колонна С первой ступени диаметром 4,6 м; 9 – колонна С первой ступени диаметром 3,7 м; 10 – колонна D первой ступени диаметром 4,6 м; 11 – колонна D первой ступени диаметром 3,7 м; 12 – колонна Е первой ступени диаметром 4,6 м; 13 – колонна Е первой ступени диаметром 3,7 м; 14 – вторичные аммиачные холодильники; 15 – первичный аммиачный холодильник; 16 – конденсатор типа падающей пленки; 17 – вторая ступень диаметром 3,2 м; 18 – вторая ступень диаметром 2,4 м; 19 – третья ступень диаметром 1 м; 20 – четвертая ступень диаметром 0,45 м; 21 – пятая ступень диаметром 0,25 м; 22 – шестая ступень диаметром 0,25 м; 23 – седьмая ступень диаметром 0,25 м; 24 – испарители; 25 – конденсатор; 26 – отстойник; 27 – конечный испаритель; 28 – конденсатор; 29 – сливной бидон.

В качестве контактных устройств в первых трех ступенях каскада были установлены колпачковые тарелки, а в остальных использовалась нерегулярная насадка – кольца Рашига размером 16×16 мм. Первая ступень каскада состояла из пяти параллельно работающих групп (А-Е), в каждой из которых было по две последовательно соединенных колонны: первая диаметром 4,6 м и высотой 30,5 м и вторая - диаметром 3,7 м и высотой 32,7 м. Вторая ступень состояла из двух последовательно соединенных колонн с диаметрами 3,2 м и 2,4 м высотой 25,0 м и 28,3 м соответственно. Высоты колонн третьей и четвертой ступеней с диаметрами 1,0 м и 0,46 м составляли 23,5 м и 23,6 м, а последние четыре ступени состояли из одинаковых насадочных колонн диаметром 0,25 м и высотой 23,6 м с нерегулярной насадкой. Недостатки конструкции и монтажа, а также использование неэффективных тарельчатых контактных устройств, обладающих к тому же

большим гидравлическим сопротивлением, привели к тому, что производительность установок оказалась почти в 2 раза ниже запланированной – в Моргантауне максимальная выработка составила 72% от проектной, в Уобаш-Ривере – 55%, а в Алабаме – всего 40%. Вследствие этого в 1945 г. после выработки всего 23 тонн тяжелой воды они были остановлены. [5, 43, 135,]. В дальнейшем метод ректификации применялся на стадии конечного концентрирования тяжелой воды, а также для депротизации теплоносителя и замедлителя тяжеловодных реакторных установок [5, 34, 40, 41, 93, , 137–139, 182].

Несмотря на необходимость испарения больших потоков воды, проведение процесса под вакуумом при температурах 333-358 К дает возможность снизить достаточно высокие энергетические затраты (см. табл.1.4) за счет использования в качестве теплоносителя относительно дешевого низкопотенциального пара с давлением порядка 0,2-0,3 МПа. Кроме того, при осуществлении детритизации технологических потоков АЭС ректификацией воды появляется возможность использовать на установке пар второго контура теплоносителя ядерного реактора [5, 33].

Отдельного внимания заслуживают активно проводимые в последнее время работы, направленные на решение задачи рекуперации тепла с помощью теплового насоса, для различных ректификационных процессов в нефтехимической, пищевой и химической отраслях промышленности [183–187].

В РХТУ им. Д.И. Менделеева проводятся исследования, направленные на разработку эффективных способов рекуперации тепла на основе теплового насоса компрессионного типа для процесса ректификации воды под вакуумом. В работах [188, 189] рассматриваются различные схемы применения тепловых насосов. Одним из вариантов является схема с рекомпрессией пара, где в качестве рабочего вещества используется водяной пар из ректификационной колонны, участвующей в процессе изотопного разделения. Эта схема характеризуется наиболее высоким значением коэффициента преобразования энергии COP, но требует специализированного компрессионного оборудования для работы под вакуумом. Вторым вариантом является применение компрессионного теплового насоса с фреоновым циклом и одним или несколькими дополнительными водяными контурами [188, 189]. В РХТУ им. Д.И. Менделеева схема теплового насоса с

фреоновым циклом реализована в составе опытной установки с ректификационной колонной диаметром 300 мм и высотой 3 м с электронагревом испарителя. В работах [148, 149, 188, 189,] показано, что применение теплового насоса позволяет снизить расход электроэнергии на испарение до 2,7 раз.

В связи с этим в ряде работ рассматривается возможность использования ректификации воды для детритизации легкой и тяжелой воды как самостоятельного процесса, так и в сочетании с другими методами, таким как химический изотопный обмен водорода с водой, газовая диффузия и др. [5, 33–35, 190–193].

Ректификация аммиака обладает рядом преимуществ по сравнению с ректификацией воды, таких как: более высокое содержание водорода, а следовательно, и дейтерия в молекуле (в аммиаке – в 1,59 раз больше, чем в воде); теплота испарения аммиака почти в 2 раза меньше, чем воды; аммиак производится в больших масштабах, причем крупные мощности сосредоточены на отдельных предприятиях, что позволяет осуществлять получение дейтерия транзитным методом. Наиболее масштабное производство тяжелой воды методом ректификации аммиака было осуществлено в СССР в 1955 – 1962 г.г. в Норильске на основе разработок, проведенных в 1945 – 1952 гг. Расход энергии на стадии начального концентрирования составлял около 5 МВт/кг D₂O, т.е. примерно в 6 раз меньше, чем в электролитическом методе. Однако, несмотря на использование теплового насоса, позволявшего снизить основные энергозатраты в несколько раз, из-за низкого КПД тарельчатых контактных устройств в разделительных колоннах каскада, процесс оказался малоэффективным, и в дальнейшем его использовали только на стадии конечного концентрирования [5, 166, 194]. В промышленном масштабе данный метод не применяется для детритизации технологических потоков. Однако, в статье [33] предложена схема установки по детритизации радиоактивных сточных вод реактора ВВР-М и радиохимических лабораторий, содержащих моющие средства и органические примеси, принцип действия которой иллюстрируется рисунком 1.11. Тритийсодержащие отходы поступают в обменный блок, состоящий из колонн 1 и 2, который служит для перевода трития из воды в газообразный аммиак и очистки воды от растворенного в ней NH₃. Далее тритийсодержащий аммиак охлаждается и высушивается, после чего доводится до

температуры колонны ректификации аммиака 3, из нижней части которой отбирается тритиевый концентрат в виде NH_2T , который затем направляется на длительное хранение в виде гидрида титана. Очищенный от трития NH_3 после прохождения системы рекуперации тепла, включающей в себя компрессор 4 и дроссель 5, направляется в колонну 1 блока очистки. [33]

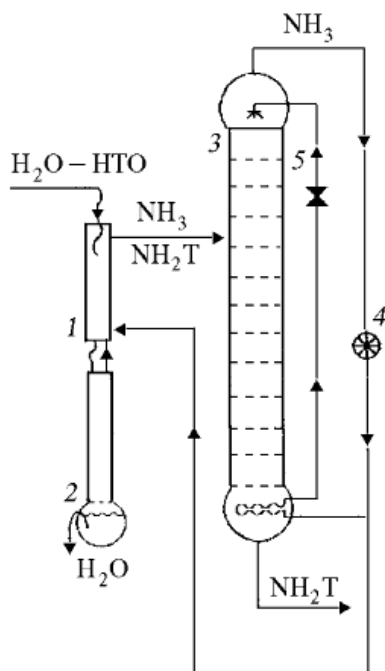


Рис. 1.11. Принципиальная схема установки детритизации воды методом ректификации аммиака [33]:

- 1 – обменная колонна; 2 – горячая колонна;
- 3 – ректификационная колонна; 4 – компрессор;
- 5 – дроссель.

В работе [33]: приводятся данные о создании и испытании в ПИЯФ им. Б.П. Константинова экспериментальной установки для отработки данного метода. Колонны 1 и 3 были заполнены спирально-призматической насадкой из нержавеющей стали с размером элемента $3 \times 3 \times 0,25$ см, высота насадочного слоя составляла 50 см и 40 см соответственно. Данная установка позволила снизить концентрацию трития в воде с 10^{-4} Ки/л до $12,5 \cdot 10^{-6}$ Ки/л, а величина высоты теоретической ступени разделения (ВЭТС) в ректификационной колонне диаметром 3,2 см составила 4,5 см [33]. К сожалению, в работе отсутствуют данные о концентрации трития в аммиаке, отбираемом в виде продукта колонны ректификации, а также о способах его перевода в водород для предполагаемого длительного хранения в виде гидрида титана. Несмотря на обнадеживающие эксперименты, представленные в данной статье, на наш взгляд, вопрос о применимости данного метода для детритизации реальных тритийсодержащих отходов является весьма спорным вследствие сложной технологической схемы с

использованием ректификации аммиака. По нашему мнению, использование химически агрессивного и токсичного аммиака в качестве рабочего вещества плохо сочетается с основными принципами обращения с РАО – обеспечением надежности и безопасности технологий транспортировки, хранения, переработки и захоронения [14, 50], что значительно снижает привлекательность метода по сравнению с ректификацией воды.

Методы *химического изотопного обмена* (ХИО) являются наиболее привлекательными способами разделения изотопов водорода как с точки зрения однократного разделительного эффекта, так и энергетических затрат (см. табл. 1.4). Отличительной особенностью химобменных систем является зависимость коэффициента разделения от температуры (см. рис. 1.12). Все эти методы в той или иной мере использовались при создании тяжеловодного производства в различных странах мира.

Так например, с использованием *системы аммиак-водород* в однотемпературном или двухтемпературном варианте получали тяжелую воду во Франции, Индии и Аргентине [5, 43]. В качестве сырья использовался водород азото-водородной смеси, поступающий после компрессоров установки синтеза аммиака при давлении порядка 35-40 МПа.

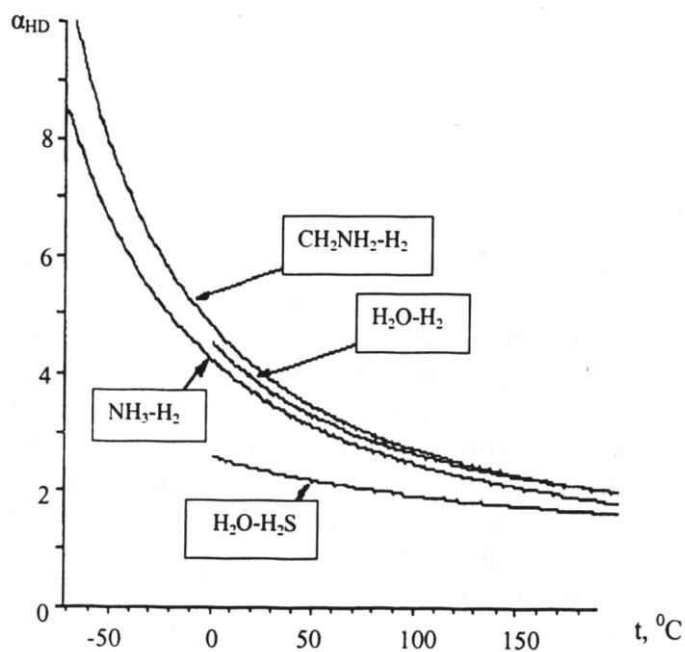
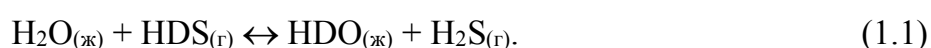


Рис. 1.12. Температурная зависимость α_{HD} для различных химобменных систем [34, 43].

Такие установки представляли собой двухступенчатый каскад с концентрирующей и исчерпывающей частями, работающими при давлениях 13 МПа и 24 МПа и температурах 278 К и 248 К соответственно. Производительность таких заводов составляла от 60 до 110 т тяжелой воды ядерной чистоты в год [5, 43]. Основными проблемами реализации данного метода является необходимость применения катализаторов для активации молекулярного водорода. В качестве катализатора служил амид калия, недостатком которого является образование при взаимодействии с кислородом взрывоопасных пероксидных соединений азота, что накладывает жесткие требования к проведению процесса для обеспечения его безопасности. Основные энергетические затраты данного метода связаны с термическим обращением фаз и в целом составляют порядка 20 ГДж/кг D₂O (около 5,5 МВт·ч/кг). Промышленная реализация метода изотопного обмена аммиак-водород в г. Тэлчер (Индия) по двухтемпературной схеме (P= 30-35 МПа, T₁=248 К, T₂=333 К) позволила снизить энергозатраты на производство тяжелой воды более чем в 5 раз по сравнению с ректификацией водорода (см. табл. 1.4). Однако двухтемпературный метод применялся только на стадии начального концентрирования дейтерия, а конечное концентрирование проводилось ректификацией воды [5, 93, 195].

Система метиламин-водород, вследствие резкой зависимости α_{HD} от температуры, также может быть реализована в двухтемпературном варианте с небольшими энергозатратами. Однако проблемы, связанные с неустойчивостью катализатора, а также с необходимостью проведения процесса при высоких давлениях (~ 30-35 МПа), в присутствии коррозионно активных, токсичных веществ (аммиак или метиламин) и взрывоопасного водорода делают эти методы неприменимыми для создания на их основе технологии детритизации технологических потоков и тритийсодержащих ЖРО. [5, 34, 195, 196]

Среди химобменных систем особого внимания заслуживает *изотопный обмен в системе сероводород – вода*, который на сегодняшний день является основным способом получения тяжелой воды из природного сырья. Для осуществления реакции изотопного обмена между водой и сероводородом катализатор не требуется:



Наличие температурной зависимости коэффициента разделения (см. рис. 1.12) позволило реализовать процесс в двухтемпературном варианте, основным достоинством которого является то, что вместо энергоемкого узла обращения потоков используется вторая колонна изотопного обмена, в которой протекает та же обратимая реакция, что и в первой колонне, но при более высокой температуре. Процесс проводится при давлении 2,0 – 2,2 МПа и разнице температур в горячей и холодной колоннах 100 К, причем температура холодной колонны $T=303$ К определяется на фазовой диаграмме системы вода-сероводород квадрупольной точкой, ниже которой происходит образование твердого кристаллогидрата состава $8\text{H}_2\text{S}\cdot 46\text{H}_2\text{O}$. [5, 34, 195, 197]

Принципиальная схема двухтемпературной установки представлена на рисунке 1.13.

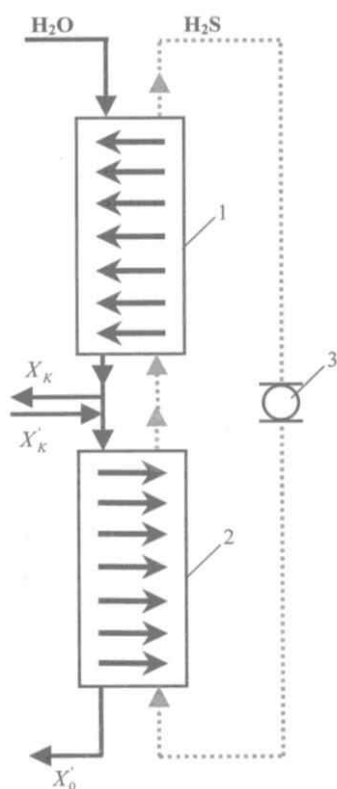


Рис. 1.13. Принципиальная схема двухтемпературной установки:
1 – «холодная» колонна; 2 – «горячая» колонна; 3 – циркуляционный компрессор; стрелки показывают направление переноса тяжелого изотопа между рабочими веществами [195]

Теоретическая возможность осуществления процесса по двухтемпературной схеме была доказана Ландау, а теория технологического процесса разработана Розеном и Биром [5, 34, 135, 197]. Кроме исключения из технологической схемы узла обращения потоков, дополнительное снижение энергозатрат было достигнуто за счет использования оригинальных способов рекуперации тепла в теплообменниках прямого контакта фаз или, для случая работы колонн при

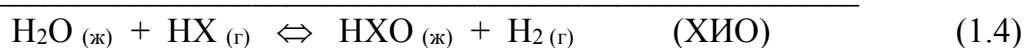
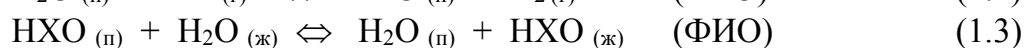
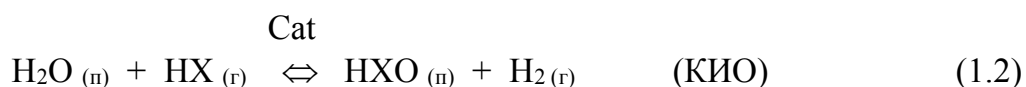
различных давлениях, – с помощью системы турбина-компрессор. Вследствие этого сероводородный метод стал одним из самых экономичных способов разделения изотопов водорода. Работы в области повышения эффективности процесса активно проводились в США, Канаде и СССР и были направлены на укрупнение разделительных колонн, использование более эффективных контактных устройств и гомогенных активирующих добавок. [5, 34, 195, 197]

Первая в мире крупная установка получения тяжелой воды с использованием изотопного обмена между водой и сероводородом производительностью 4 т D₂O в год была построена в СССР в г. Алексин Тульской области в 1947 году, а способ производства получил название двухтемпературного сероводородного метода [197, 198]. Недостаточная изученность процесса, отсутствие инженерной теории его описания и опыта создания подобных установок не позволили осуществить процесс в оптимальных условиях, следствием чего явилась низкая эффективность разделения (степень извлечения составила около 13%). Тем не менее, эта установка успешно эксплуатировалась в течение почти 30 лет. [5, 195]

В США в 1952 – 1953 гг. были построены заводы по производству тяжелой воды в Саванна-Ривер и Дейне, а в 70-е годы XX века – в Канаде в связи с развитием в стране атомной энергетики, базирующейся на тяжеловодных реакторах типа CANDU [43, 135]. Впоследствии, одновременно со строительством канадских тяжеловодных реакторов в Индии, Франции, Румынии и др., создавалось и производство тяжелой воды на основе двухтемпературной сероводородной технологии. К концу XX века мировое производство тяжелой воды этим методом составляло 1300 тонн D₂O/год, а всего им было получено около 90% всей тяжелой воды в мире, при этом основными производителями являлись США и Канада [43, 182, 199]. Однако данному методу присущ ряд недостатков как технологического, так и экологического характера, таких как необходимость глубокой дегазации воды, возможность образования элементарной серы, высокая окислительная активность, токсичность и пожаровзрывоопасность сероводорода. В связи с этим большинство американских и канадских заводов сегодня закрыты. Работающие производства расположены в Аргентине, Иране, Китае, Индии и, вероятно, в КНДР [5, 34, 43, 200]. Возможность использования двухтемпературного сероводородного

метода для решения задач детритизации рассматривается в некоторых работах [5, 34, 197], однако авторы ограничиваются только расчетными данными о возможности реализации данной технологии, а достоверные сведения о ее практическом применении отсутствуют. На наш взгляд, это связано, так же как и в случае аммиачных систем, с проблематичностью реализации принципа безопасности обращения с РАО.

Разделение изотопов водорода методом *химического изотопного обмена между водородом и водой* является, пожалуй, наиболее привлекательным способом среди всех химобменных систем. Это связано, во-первых, с высокими значениями коэффициентов разделения (см. табл. 1.9), а во-вторых – с нетоксичностью рабочих веществ. Как и для любой системы с участием молекулярного водорода, осуществление изотопного обмена в системе H_2O-H_2 возможно только в присутствии катализатора. В присутствии гетерогенного катализатора изотопный обмен в этой системе происходит в две стадии, первая из которых является каталитическим изотопным обменом (КИО), а вторая представляет собой фазовый изотопный обмен воды:



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

Реакция (1.2) в парогазовой фазе (процесс VPCE – Vapor Phase Catalytic Exchange) впервые была реализована в промышленном масштабе совместно с электролизом на заводе по производству тяжелой воды мощностью 6 т/год в Трейле (Канада). Для ее осуществления использовался платиновый катализатор (платина на активированном угле), при этом реакции ФИО и КИО проводились в отдельных колоннах для того, чтобы предотвратить контакт катализатора с жидкой водой, сопровождающийся резким падением каталитической активности. В 1948 г. в СССР была создана установка производительностью 12 т/год с использованием никель-хромового катализатора для активации водорода. Впечатляет количество катализатора, загруженного в установки – 11 м³ на канадском и 18 м³ на советском производствах. Кроме этого следует отметить большой объем разделительной

аппаратуры, необходимый для создания противотока рабочих веществ при реализации процесса с катализаторами на гидрофильных носителях. Эксплуатация заводов показала, что вследствие высоких энергозатрат (~ 55 МВт·ч/кг D_2O) использование метода на стадии начального концентрирования дейтерия от природного уровня является неэкономичным. [5, 27, 34, 43, 135, 195, 196].

Широкое применение изотопный обмен в системе H_2O-H_2 получил после создания Стевенсом гидрофобизированного катализатора, который не терял каталитической активности в присутствии жидкой воды; впоследствии катализаторы для реализации данного процесса были созданы в Канаде, Японии, России, Бельгии, Румынии и других странах мира [201–210]. Это позволило создать установки для осуществления изотопного обмена водорода с жидкой водой (процесс (LPCE – Liquid Phase Catalytic Exchange) в одной разделительной колонне без узлов обращения потоков, содержащей гидрофобный катализатор и гидрофильную насадку в виде упорядоченных слоев или равномерной смеси [5, 27, 34].

Вследствие невысокой термической устойчивости большинства гидрофобных катализаторов, в промышленном масштабе процесс ХИО проводят по однотемпературной схеме при температурах порядка 330–345 К и атмосферном давлении, с использованием электролизера для обращения потоков на богатом по тяжелому изотопу конце колонны (нижний узел обращения потоков – НУОП). Такого рода схемы получили название СЕСЕ-процесс (Combined Electrolysis and Catalytic Exchange) или ЕLEX-процесс (Electrolysis and Exchange). Из-за значительных энергозатрат на электролитическое разложение воды, метод ХИО в варианте СЕСЕ-процесса не применяется для получения тяжелой воды из природного сырья, а используется для решения относительно маломасштабных задач, связанных с разделением изотопов водорода, – переработки некондиционной тяжелой воды и детритизации тяжеловодных и легководных потоков. [5, 12, 27, 34, 36, 44, 45, 47, 72, 93, 133, 139, 158, 170, 171; 190–192; 208, 211–214]. На рисунке 1.14 представлены принципиальные схемы установок, целью использования которых является не только очистка от трития перерабатываемого потока, но и уменьшение количества тритийсодержащих отходов за счет получения тритиевых

концентраторов. При этом первая схема (см. рис. 1.14а) предназначена в основном для детритизации тяжелой воды, а вторая (рис. 1.14б) – для легкой.

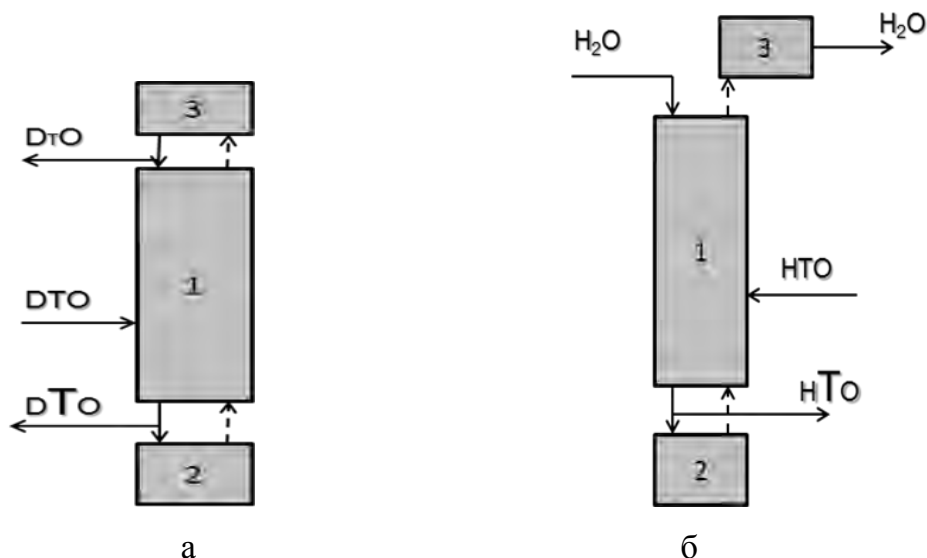


Рис. 1.14. Схемы установок детритизации тяжелой воды (а) и получения легководных тритиевых концентраторов (б): 1 – колонна ХИО, 2 – электролизер, 3 – узел окисления водорода [5, 34, 93]

Одной из проблем реализации метода ХИО водорода с водой является блок окисления водорода, где необходимо безопасно и количественно осуществлять конверсию водорода в воду. Использование для этой цели окисления водорода кислородом в пламенных горелках не является целесообразным из-за соображений обеспечения безопасности производства. В связи с этим ведется разработка каталитических конверторов водорода с использованием термостойких катализаторов на основе гидрофильных или гидрофобных носителей [106, 114, 208, 213, 215–221]. Несмотря на наличие публикаций об испытаниях таких конверторов [106, 192, 208, 213], в большинстве случаев рассматривается их применение в составе систем очистки газовых выбросов и вентиляционных газов от трития [108, 114, 215, 222–224].

Проблема верхнего узла обращения потоков в установке ХИО является пока нерешенной. Как известно, Россия после распада СССР осталась без собственного производства тяжелой воды из природного сырья. В настоящее время ее получают путем переработки тяжеловодных отходов в Петербургском институте ядерной физики имени Б.П. Константинова на установке ЭВИО (Электролиз Воды, Изотопный Обмен), работающей с 1995 года [41, 44, 211, 212, 225, 226]. Ее прототипом послужила пилотная установка, созданная в РХТУ

им. Д.И. Менделеева, с пламенной горелкой в качестве верхнего узла обращения потоков (ВУОП), на которой была проведена отработка технологии по «закрытой схеме» (см. рис. 1.14а) [227–229]. Первоначально установка ЭВИО была спроектирована с каталитическим узлом окисления водорода [212, 225, 226], однако впоследствии его заменила дополнительная колонна ХИО, работающая в режиме с независимыми потоками и орошаемая природной водой (см. рис. 1.15), при этом выходящий водород, обедненный тяжелыми изотопами, сбрасывается в окружающую среду [211].

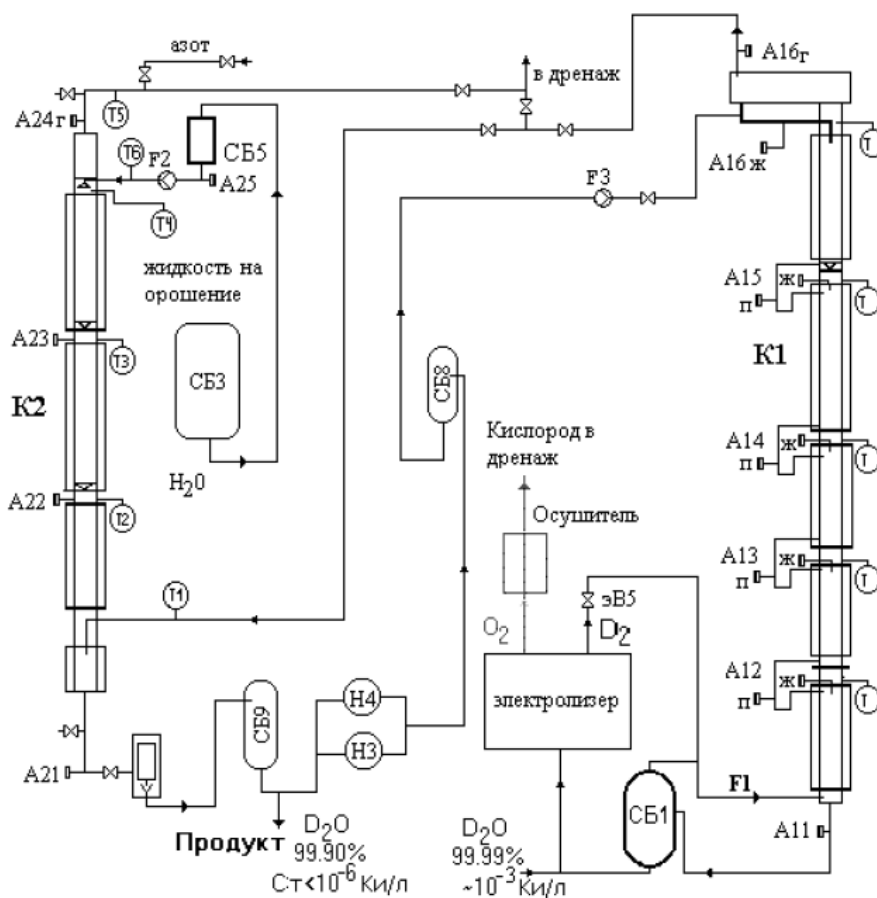


Рис. 1.15. Принципиальная схема установки ЭВИО (в режиме детритизации тяжелой воды) [211]:

К1, К2 - колонны химического изотопного обмена; СБ1 – емкость для тритийсодержащей тяжелой воды; СБ3, СБ5 – емкости для дистиллированной воды; СБ8, СБ9 – емкости для очищенной от трития тяжелой воды; Н3, Н4 – насосы; А – точки пробоотбора; F1, F2, F3 – расходомеры для газа и воды

Колонны изотопного обмена К1 и К2 диаметром 100 мм и высотой 7,5 м и 6,9 м соответственно заполнены чередующимися слоями гидрофобного катализатора РХТУ-ЗСМ [204, 205] и гидрофильной спирально-призматической насадки из нержавеющей стали. В качестве нижнего узла обращения потоков

используется щелочной электролизер с производительностью по водороду до 5 м³/ч (н.у.). Установка может работать в режиме переработки разбавленной тяжелой воды с концентрацией дейтерия не ниже 40 ат.%, полученной в процессе разубоживания дейтерида лития [199, 230, 231], с производительностью до 10 т D₂O /год (концентрация дейтерия не ниже 99.9 ат.%), а также в режиме детритизации с производительностью до 2 т/год очищенной от трития тяжелой воды [211].

Проблему отсутствия надежного верхнего узла обращения потоков в установках разделения изотопов водорода решают обычно путем сброса очищенного водорода в окружающую среду не только в России, но и за рубежом [47, 115, 170, 171, 232].

Наиболее кардинальным способом решения проблемы верхнего узла обращения потоков является создание двухтемпературной технологии ХИО водорода с водой. Учитывая более резкую температурную зависимость для системы H₂O-H₂ по сравнению с H₂O-H₂S, создание такой технологии является вполне перспективной. Сдерживающим фактором в развитии данного направления является ограничение температуры в «холодной» колонне, продиктованное необходимостью сохранения трехфазной системы «газ – пары воды – жидкая вода» для эффективного осуществления изотопного обмена по реакциям (1.2) – (1.4). Теоретически обоснованными рабочими температурами для двухтемпературного процесса в системе вода-водород считаются 300 К в «холодной» и 440 К в «горячей» колоннах, что обуславливает необходимость проведения процесса при повышенном давлении [5]. Создание канадскими учеными термостойкого гидрофобного катализатора, устойчивого при температурах до 443 К, позволило реализовать на практике двухтемпературный метод. На его основе была разработана технология получения тяжелой воды с использованием в качестве сырья природного газа – CIRCE-процесс (Combined Industrially Reforming and Catalytic Exchange) [34, 43, 233]. Принципиальная схема процесса представлена на рисунке 1.16.

Отличительной особенностью данного метода является использование на первой стадии реакции паровой конверсии метана в качестве нижнего узла обращения потоков, что позволяет перенести часть затрат на себестоимость

направляемого потребителю синтез-газа. Выходящая из колонны изотопного обмена первой ступени вода, обогащенная по дейтерию до $\sim 0,6$ ат. %, подается на питание второй ступени установки. На второй и третьей стадиях процесса, работающих по двухтемпературной схеме, достигается концентрация дейтерия ~ 10 ат.%, а дальнейшее концентрирование до реакторного качества (99,7 ат.%) проводится на четвертой стадии в колонне, работающей по СЕСЕ-технологии с электролитическим обращением потоков. Давление в двухтемпературной части установки составляет 1-3,5 МПа, а в однотемпературной – близко к атмосферному. В начале 2000-х годов было заявлено о начале строительства опытного завода по данной технологии [43]. В последние годы появилась информация о проводимых японскими учеными лабораторных испытаниях и моделировании двухтемпературной схемы как части системы детритизации термоядерной установки DEMO [234].

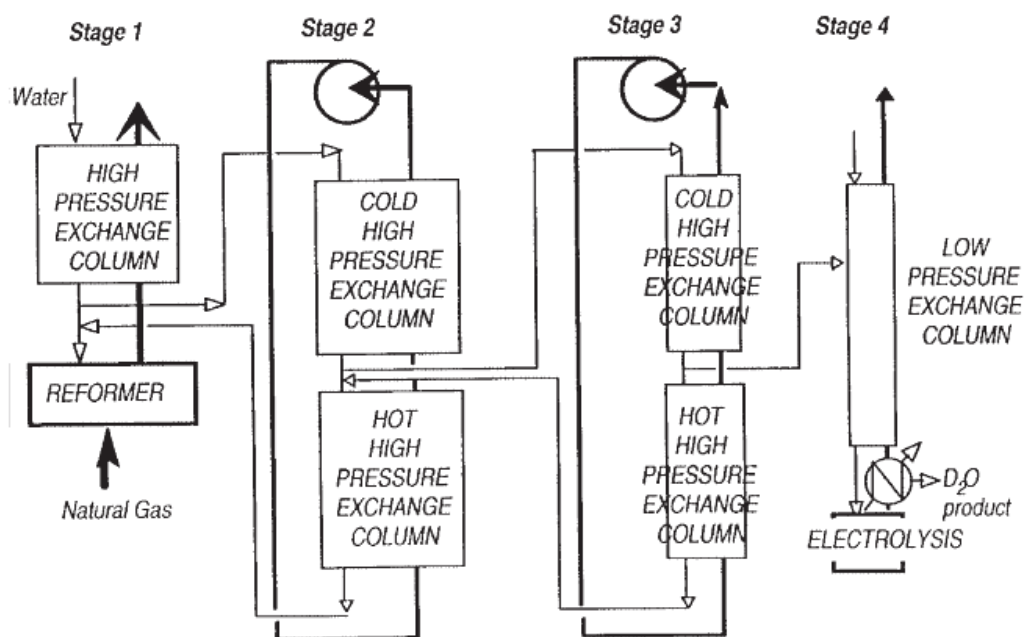


Рис. 1.16. Принципиальная схема CIRCE-процесса [43].

Предложения по использованию двухтемпературной технологии в сочетании с ректификацией воды под вакуумом были разработаны учеными из Радиевого института (г. Санкт-Петербург) для очистки от трития легководных ЖРО [191, 192]. Здесь ректификация воды используется для детритизации ЖРО и предварительного концентрирования трития, двухтемпературный блок служит для промежуточного концентрирования трития, а в однотемпературной колонне

изотопного обмена водорода с водой осуществляется получение тритиевого концентрата, который отсюда в виде газообразной DT смеси направляется на фиксацию в виде гидрида титана. Условия работы двухтемпературной схемы в данных разработках существенно мягче, чем в работах [5, 43]: «холодная» колонна работает при $T_1=323$ К и $P=0,1$ МПа, а «горячая» – при $T_2=408$ К, $P=0,9$ МПа [191] или при $T_1=313$ К и $P=0,1$ МПа, $T_2=413$ К и $P=1,0$ МПа [190]. Заявленная степень концентрирования трития установки в целом составляет 20 000 [191]. Основным достоинством данной технологии является снижение энергозатрат по сравнению с СЕСЕ-процессом за счет применения на первой стадии вакуумной ректификации воды с возможностью рекуперации тепла и использования пара низких параметров. В 2016 году Госкорпорация «Росатом» объявила в средствах массовой информации о создании и испытании прототипа установки, разработанной Радиевым институтом, применительно к очистке тритийсодержащих водных отходов, образовавшихся в результате аварии на АЭС «Фукусима-1» [69, 71], однако достоверных сведений о результатах испытаний на сегодняшний день в доступных источниках не найдено.

Из представленных материалов видно, что большинство реализованных в настоящее время процессов детритизации водных потоков основано на использовании изотопного обмена в системе вода-водород. Однако, следует отметить, что, вследствие автордиолиза воды, а также радиационной стойкости катализатора и материалов электролизеров, области применения данной технологии ограничены. В литературе имеются данные об использовании СЕСЕ-технологии при концентрации трития в установке вплоть до $3,7 \cdot 10^{13}$ Бк/кг (1000 Ки/кг). Однако, учитывая, что 1 г (0,05 моль) НТО соответствует активности трития 1500 Ки [5, 6], становится очевидным, что в этом случае можно говорить только о высокой активности трития, а не о его концентрации. Таким образом, данная технология позволяет только сократить объемы ЖРО, а для получения трития в виде продукта необходимо проведение дальнейшего концентрирования в виде молекулярного водорода.

Как уже отмечалось, одним из наиболее распространенных способов получения высококонцентрированного трития на стадии конечного концентрирования является низкотемпературная ректификация водорода [37, 42,

101, 170, 235, 236,]. Для этих же целей используются и другие методы – термодиффузия [35, 193,], мембранное разделение на палладиевых мембранах [79, 81–83, 85], а также химический изотопный обмен в системе водород–палладий [227]. Однако проведение концентрирования трития до продукта экономически целесообразно только в случае его изначально высокого содержания в очищаемом водном потоке, как например, в случае детритизации тяжеловодного замедлителя. В остальных случаях концентрирование тритийсодержащей воды преследует цель сокращения ЖРО, а дальнейшее обращение с обогащенной тритием водой направлено на обеспечение условий его безопасного долговременного хранения или захоронения.

Из представленного обзора видно, что наиболее эффективными способами решения задач разделения изотопов водорода, в том числе детритизации водных потоков с различными концентрациями дейтерия и трития, являются комбинированные схемы, сочетающие в себе разные технологии, выбор которых определяется поставленной задачей.

Анализ материалов показывает, что наиболее востребованными технологиями для детритизации водных потоков являются изотопный обмен в системе вода-водород и ректификация воды под вакуумом, вследствие чего представляется интересным рассмотреть эти методы более подробно.

1.2.3. Массообменные характеристики противоточного разделения изотопов водорода методом ректификации воды

Изотопный обмен методом ректификации воды характеризуется близкими к единице значениями коэффициента разделения, вследствие чего для обеспечения высокой степени разделения необходимо многократное умножение разделительного эффекта, требующее большого числа теоретических ступеней разделения в противоточных колоннах. Для обеспечения эффективного массопереноса между паром и жидкостью требуется создание развитой поверхности контакта фаз, что реализуется с помощью контактных устройств различного типа.

Мерой эффективности массообмена в разделительных колоннах служат величины высоты эквивалентной теоретической ступени разделения (h , ВЭТС) и

высоты единицы переноса (h_{oy} , ВЕП). За величину ВЭТС принимается высота участка колонны, на котором достигается равновесие между изотопным составом в выходящих потоках пара и жидкости, а ВЕП представляет собой расстояние между двумя сечениями, при котором разность концентраций равна средней движущей силе [5, 34]. Связь между этими величинами для области малых концентраций тяжелого изотопа (менее летучего компонента смеси) выражается уравнением [5, 34]:

$$h = h_{oy} \cdot \frac{\alpha}{\alpha - \lambda} \cdot \ln \frac{\alpha}{\lambda}, \quad (1.5)$$

где h – ВЭТС; h_{oy} – ВЕП; α - коэффициент разделения; λ - мольное отношение потоков пара (G , моль/ч) и жидкой воды (L , моль/ч).

Поскольку значения α и λ при ректификации воды близки к 1, то можно считать, что значения ВЭТС и ВЕП совпадают между собой [5, 34].

Основными характеристиками контактных устройств, служащими критерием их выбора при создании противоточных разделительных процессов, являются ВЭТС (ВЕП), пропускная способность и гидравлическое сопротивление.

Для осуществления процесса ректификации воды находят применение колонны с тарельчатыми и насадочными контактными устройствами.

Тарельчатые контактные устройства, характеризующиеся высокой пропускной способностью, используются в крупнотоннажном производстве в химической, нефтехимической, пищевой промышленности. Для этих целей в настоящее время проводится разработка новых тарельчатых контактных устройств (вихревые, клапанные, каскадные и др.), а также усовершенствование известных конструкций для повышения эффективности их работы при ректификации различных смесей [237–244]. При разделении изотопов водорода тарельчатые колонны использовались в создании каскадов для получения тяжелой воды из природного сырья в США [5, 135]. Колпачковые тарелки использовались в каскадах ректификации воды под вакуумом в Саванна-Ривере, Уобаш-Ривере, Алабаме и Моргантауне в колоннах диаметром от 0,25 до 4,6 м [5, 135]. В настоящее время в России такие контактные устройства работают в колоннах

диаметром от 0,25 м до 0,7 м каскада депротизации тяжеловодного реактора ЛФ-2 на ФГУП «ПО «Маяк», при этом ВЭТС для этих колонн составляет 50 ± 5 см* [245].

Кроме высоких значений ВЭТС, к недостаткам тарельчатых контактных устройств следует также отнести высокое гидравлическое сопротивление, приводящее к значительному градиенту температур по высоте колонны и, как следствие, снижению эффективности разделения в направлении от верха к низу колонны.

Насадочные контактные устройства также широко используются в различных отраслях промышленности. Их отличительной особенностью является непрерывный характер изменения состава разделяющихся смесей по высоте колонны за счет равномерного распределения элементов насадки в ее объеме. Различают регулярные насадки, образующие геометрически правильные каналы для прохода пара, и нерегулярные (насыпные), когда элементы насадки, располагаясь в слое стохастически, 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 [5, 34, 246].

Нерегулярные насадки представляют собой элементы различной конфигурации, которые характеризуются большими значениями удельной поверхности и удерживающей способности жидкости. Обычно их подразделяют на промышленные (с размером элемента более 10 мм), предназначенные для переработки больших потоков (до $100 \text{ м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$), и мелкие высокоэффективные насадки с размером элемента обычно не более 5-6 мм [5, 34, 246–256].

На рисунке 1.17 представлены некоторые виды нерегулярных насадок, где, кроме традиционных кольцевых и седлообразных промышленных насадок и мелкой спирально-призматической насадки Левина (СПН), представлены также другие интересные разработки – кольца ГИАП [247], насадка «Инжехим» [249, 250], динамическая насадка [248], а также разработанные в РХТУ им. Д.И. Менделеева насадки типа колец Диксона из гофрированной нержавеющей сетки

* Параметры каскада приведены в работе: Магомедбеков Э.П., Белкин Д.Ю., Растунова И.Л., Сазонов А.Б., Селиваненко И.Л., Кулов Н.Н. Математическое моделирование и оптимизация каскада депротизации тяжеловодного замедлителя // Теоретические основы химической технологии. 2017. Т. 51, № 2. С. 131–139.

[251, 252]. Следует отметить, что по типоразмерам насадки под номерами 1-11 относятся к промышленным насадкам, а СПН (№ 12) является типичным представителем мелких насадок.

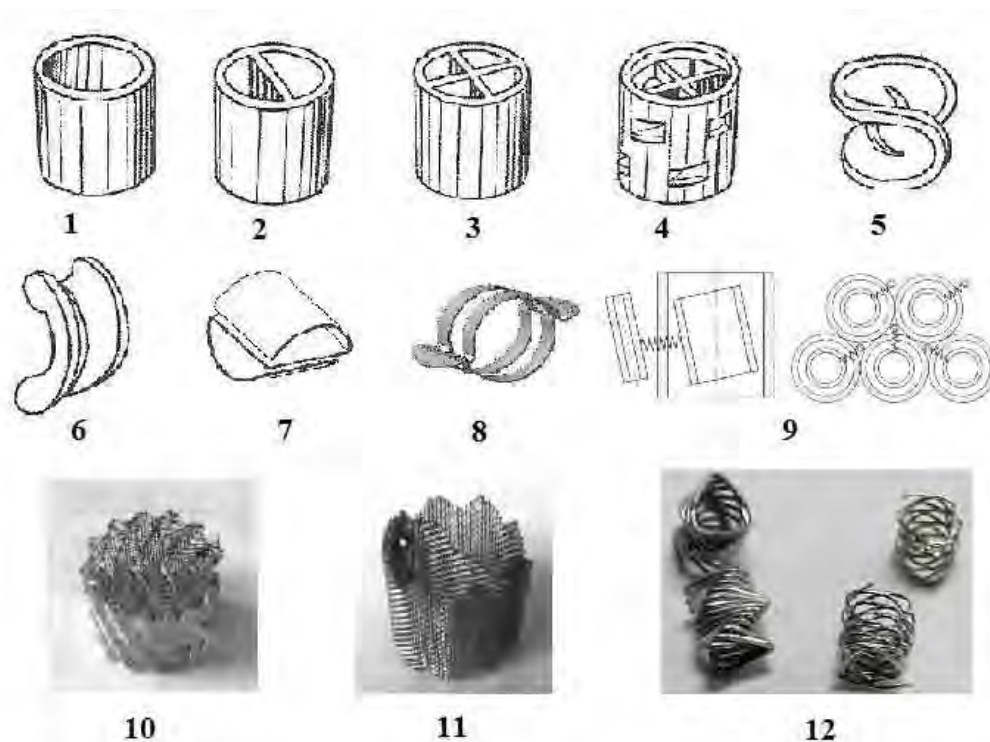


Рис. 1.17. Нерегулярные насадки:

1 – кольцо Рашига, 2 – кольцо с вертикальной перегородкой Диксона, 3 – кольцо с крестообразной перегородкой, 4 – кольцо Палля, 5 – седла Берля, 6 – седла «Инталлокс», 7 – кольцо ГИАП, 8 – насадка «Инжехим», 9 – динамическая насадка, 10 – насадка из гофрированной нержавеющей сетки с перегородкой и двумя зубчатыми краями, 11 – насадка из гофрированной нержавеющей сетки с перегородкой и одним зубчатым краем, 12 – спирально-призматическая насадка

Сравнение параметров промышленных насадок крайне затруднено вследствие того, что, в зависимости от задачи разделения, одни и те же насадки могут изготавливаться с использованием различных материалов (различные виды металла, керамика, фарфор, полимерные материалы и др.) и варьированием размерного ряда в широком диапазоне. Вследствие этого их характеристики могут отличаться в несколько раз.

Достаточно подробные сведения о характеристиках промышленных нерегулярных насадок из различных материалов приведены в работе [5]. Материал насадки оказывает большое влияние на её характеристики. Так например, для колец Рашига с размером элемента $10 \times 10 \times 1,5$ мм, изготовленных из керамики, в работе [5] приводятся следующие данные: удельная поверхность $a = 440 \text{ м}^2/\text{м}^3$; доля

свободного объема $\nu=0,70$; масса единицы объема $\gamma=700$ кг/м³, а для аналогичной насадки из нержавеющей стали (10×10×0,5 мм) $a=500$ м²/м³; $\nu=0,88$; $\gamma=960$ кг/м³.

Применительно к процессу ректификации воды наибольшее использование находят насадки из нержавеющей стали, массогабаритные характеристики некоторых из которых представлены в таблице 1.5.

Таблица 1.5.

Массогабаритные характеристики некоторых типов нерегулярных насадок из нержавеющей стали

Наименование	Размеры элемента, Z, мм	Доля свободного объема, a , м ³ /м ³	Удельная поверхность, ν , м ² /м ²	Масса единицы объема, γ , кг/м ³	Источник
Кольца Рашига	10×10×0,5	0,88	500	960	[5]
	15×15×0,5	0,92	350	660	
	25×25×0,8	0,92	220	640	
	50×50×1,0	0,95	110	430	
Кольца Палля	15×15×0,4	0,93	380	525	[5]
	25×25×0,6	0,94	235	490	
	50×50×1,0	0,95	108	415	
Кольца ГИАП	50×50	0,96	100	-	[257]
	25×25×0,6	0,92	281	590	[5]
	50×50×1,0	0,96	101	400	
	50×15	0,94	128	450	[247]
	75×55	0,95	79	394	
Насадка «Инжехим»	8	0,95	650	-	[250, 257]
	16	0,95	270		
	24	0,95	170		
	35	0,95	110		
	45	0,95	100		
	50	0,96	100		
Спирально-призматическая насадка	2×2×0,2	0,82	3500	1400	[5, 34]
	3×3×0,2	0,86	2580	1114	
	4×4×0,2	0,89	2140	855	
Кольца с перегородкой из сетки:					[5, 34]
	400 отв/см ²	5,1×5,2×0,2	0,904	1180	
2500 отв/см ²	5,0×5,0×0,1	0,965	1260	280	

Из таблицы видно, что данные для одной и той же насадки, полученные из различных источников, отличаются, что может быть вызвано как различными способами измерения характеристик, так и некоторыми конструктивными особенностями различных партий насадок.

Еще более сложно обстоит дело со сравнением массообменных и гидравлических характеристик, так как при их определении разные авторы проводят испытания с использованием различных разделяемых смесей, при разных условиях и в колоннах разного диаметра. Попытка обобщения сведений о различных насадках была предпринята в работе [246], однако приведенные данные без указания наименования, размера и материала насадок являются малоинформативными. Кроме этого, учитывая специфику изотопного разделения, вопрос о возможности переноса данных, полученных с использованием других смесей, является весьма спорным.

В рамках настоящей работы наиболее интересными являются данные, полученные при ректификации воды или при фазовом изотопном обмене воды, т.е. в процессах, которые могут использоваться применительно к решению задач детритизации водных или газовых потоков.

В работах [251, 252] представлены результаты сравнения разработанных в РХТУ им. Д.И. Менделеева крупных насадок из нержавеющей гофрированной сетки с перегородкой (см. №№ 10 и 11 на рис. 1.17) с прототипом – насадкой Диксона, изготовленной из плоской сетки с такими же характеристиками – толщина проволоки 0,26 мм, просвет 0,26 мм. Размер элемента насадки для всех образцов составлял 15×15 мм. Испытания, проведенные в процессе ректификации воды при $P=0,1$ МПа, показали, что величина предельной пропускной способности для всех трех образцов одинакова и составляет 18000 кг/(ч·м²), а при плотности орошения, равной 80% от предельной, в колоннах диаметрами 120 мм, 200 мм и 300 мм значения ВЭТС составили: для прототипа (насадки Диксона) – 16 см, 20 см и 28 см соответственно; для насадки из гофрированной сетки с одним зубчатым краем (№ 11 на рис. 1.17) – 14 см, 16 см и 20 см; а для насадки из гофрированной сетки с двумя зубчатыми краями (№ 10 на рис. 1.17) – 12 см, 13 см и 15 см [251, 252].

Данные об испытаниях мелкой высокоэффективной насадки СПН в процессе ректификации воды относятся к разделению изотопов как водорода, так и кислорода [179, 180, 258–260]. В работе [181] представлены результаты исследования насадок СПН, изготовленных из нержавеющей стали и черненой

меди, при вакуумной ректификации воды в колоннах диаметром от 50 мм до 150 мм (см. рис. 1.18).

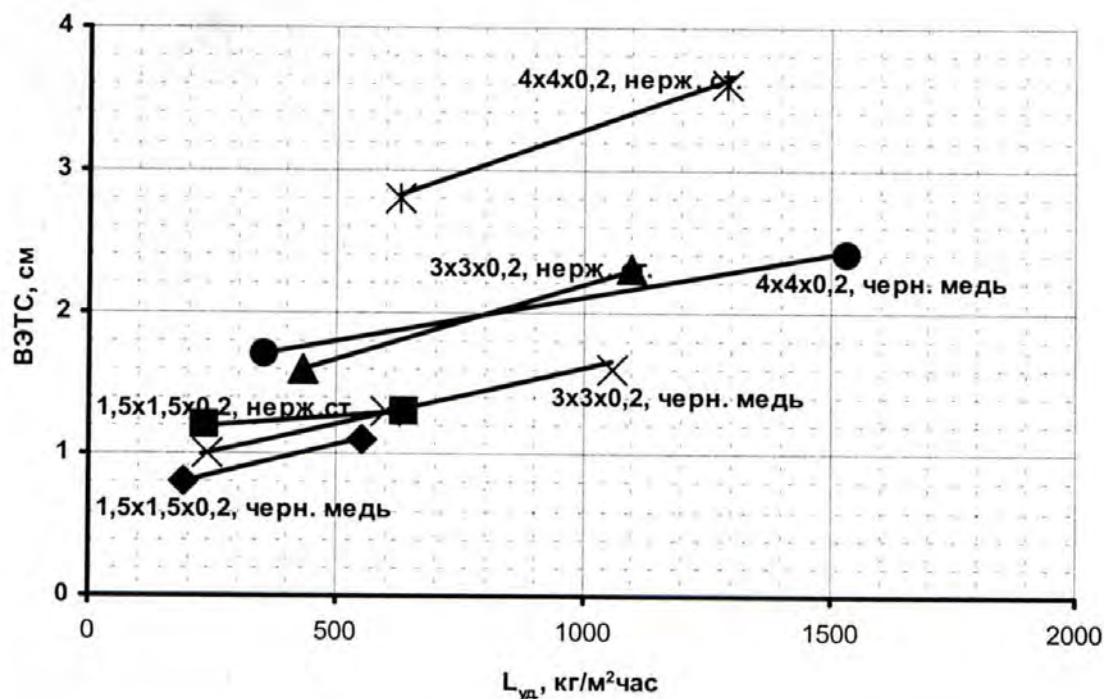


Рис. 1.18. Зависимость ВЭТС от плотности орошения при вакуумной ректификации воды ($P=0,02$ МПа) [181]

Из рисунка видно, что материал насадки оказывает большое влияние на ее разделительную способность. Так, насадка из черной меди оказывается более эффективной, чем СПН такого же размера из нержавеющей стали. К сожалению, в работе [181] не указано, в колонне какого диаметра испытывалась каждая насадка, что, с учетом наличия коэффициента масштабного перехода, для насадочных контактных устройств является немаловажным. Аналогичные данные по испытанию СПН из нержавеющей стали при давлениях 0,02 МПа и 0,085 МПа представлены в работе [179]. Для СПН с размером элемента 1,5x1,5x0,2 мм при $P=0,02$ МПа увеличение нагрузки по жидкости $L_{уд}$ от ~ 250 кг/(ч·м²) до ~ 650 кг/(ч·м²) приводило к росту ВЭТС с 1,3 до 1,4 см, а при $P=0,085$ МПа и изменении $L_{уд}$ в диапазоне от ~ 400 кг/(ч·м²) до ~ 1120 кг/(ч·м²) – с 0,95 до 1,3 см. Таким образом, из данной работы [179] следует, что значение ВЭТС возрастает при увеличении плотности орошения и снижении рабочего давления. Также следует отметить, что, несмотря на отсутствие информации о диаметре колонны в обоих случаях, данные работ [179] и [181] хорошо согласуются между собой.

Безусловный интерес представляют результаты исследования влияния диаметра колонны на эффективность разделения СПН $3 \times 3 \times 0,2$ мм при давлении $0,02$ МПа и $L_{уд} = 830$ кг/(ч·м²) [259]. Заполнение колонн проводилось небольшими порциями с последующим выравниванием и трамбовкой, а запуск осуществлялся в барботажном режиме с последующим медленным переводом в пленочный. При указанных условиях в колонне диаметром 150 мм и высотой ~ 1 м было получено значение ВЭТС = $2,1$ см, а в колонне диаметром 300 мм и высотой ~ 3 м ВЭТС составила $5,0$ см.

Заметим, что, несмотря на успешные результаты испытаний мелкой спирально-призматической насадки в колонне диаметром 300 мм, этот случай является нетипичным, и обычно область применения этих насадок ограничивается колоннами диаметром до 150 мм [5, 34].

При изучении влияния других факторов на работу СПН была выявлена значимость способа заполнения колонны насадкой. Так, по данным [259], при заполнении колонны насадкой без трамбовки ее насыпная плотность уменьшается примерно на 10% , что, вероятно, приводит к нарушению сплошности потока и, как следствие, увеличению ВЭТС. В этом случае в колонне диаметром 300 мм высота теоретической ступени возросла до 30 см. Также автор отмечает влияние режима запуска колонны, отмечая, что в отсутствие барботажного режима значение ВЭТС составило $7,5$ см вместо 5 см. [259].

Влияние способа обработки насадки на эффективность разделения отмечается в ряде работ [179, 245, 259, 261,]. Так, например, в работе [179] показано, что после обработки СПН $2 \times 2 \times 0,2$ мм моющими средствами для удаления с ее поверхности следов масла, при $P=0,02$ МПа значение ВЭТС составило 6 см, а после ее травления в концентрированной «царской водке» оно снизилось до 2 см. В последующих работах было показано, что травление СПН в 5% растворе «царской водки» позволяет достичь таких же низких значений ВЭТС [245, 258, 259, 261, 262]. Логично предположить, что расхождения значений ВЭТС в различных работах [5, 34, 179, 245, 258, 259, 263,] могут объясняться именно различными способами обработки и загрузки насадки, а также отличиями в организации запуска колонны.

Интересны данные по сравнению характеристик разделения при ректификации в традиционном пленочном и затопленном режимах, представленные в работах [258, 260], где приведены данные испытаний насадок СПН 2×2×0,2 мм и 3,5×3,5×0,22 мм при давлении P=0,1 МПа и различных плотностях орошения в колонне диаметром 40 мм и высотой 870 мм (см. табл. 1.6).

Таблица 1.6.

Зависимость ВЭТС от относительной нагрузки для пленочного режима и режима затопления [258]

Режим Размер элемента СПН	Пленочный режим		Режим затопления	
	2×2×0,2 мм	3,5×3,5×0,22 мм	2×2×0,2 мм	3,5×3,5×0,22 мм
Предельная пропускная способность, L^* , кг/(ч·м ²)	1220	1920	1920	3210
$L_{уд}/L^*$	ВЭТС, см			
0,5	1,8	3,3	-	7,5
0,6	1,9	-	-	-
0,7	-	3,6	3,3	5,5
0,8	2,0	3,6	3,0	4,0
0,9	-	3,7	-	3,8
0,65	2,0	-	2,3	3,8

Авторы отмечают хорошую согласованность полученных данных с литературными источниками [179, 181] для пленочного режима. При этом также отмечаются более высокие значения ВЭТС в затопленном режиме и обратное влияние плотности орошения на ВЭТС по сравнению с традиционным [258, 260].

Следует обратить внимание на то, что мелкие высокоэффективные насадки характеризуются достаточно высокими значениями гидравлического сопротивления. Так например, по данным [263], для СПН 2×2×0,2 мм из нержавеющей стали при давлении 0,016 МПа и ВЭТС 2,4 см гидравлическое сопротивление, приходящееся на 1 теоретическую ступень разделения, составило $\Delta p=130$ Па, при давлении 0,1 МПа и ВЭТС 2,2 см – 98 Па, а для насадки 3×3×0,2 мм при 0,016 МПа и ВЭТС 3 см – 83 Па. Поскольку на 1 м высоты колонны приходится несколько десятков ТСР, то гидравлическое сопротивление 1 м насадочного слоя составит порядка 2-6 кПа [263, 179], что ограничивает возможность использования таких насадок в колоннах большой высоты.

Следует также упомянуть исследования фазового изотопного обмена на нерегулярных насадках, которые широко используются для реализации процесса химического изотопного обмена в системе вода-водород [264, 262]. Так, исследования в работе [262] проводились в колонне диаметром 20 мм с использованием СПН $2 \times 2 \times 0,2$ мм в смеси с носителем гидрофобного катализатора РХТУ-3СМ в соотношении 4:1 при условиях, соответствующих типичным для ХИО водорода с водой ($P=0,1$ МПа, $T=333$ К, $G_{H_2}/L_{H_2O}=2$, $G_{H_2O}/L_{H_2O}=0,48$). Из представленных данных следует, что при обработке насадки в «царской водке» с последующим затоплением колонны в пусковом периоде, в процессе ФИО были достигнуты значения ВЭТС на уровне 1-2,5 см, что соответствует данным, полученным при ректификации воды в работах [245, 258, 263,]. Также в работе [262] показано, что увеличение скорости потока газа-носителя в диапазоне от 0,1 м/с до 2,5 м/с приводит к росту ВЭТС с $1,65 \pm 0,32$ см до $2,91 \pm 0,18$ см, при этом природа газа-носителя (водород, гелий, воздух) не оказывают влияния на эффективность массопереноса. Результаты другого исследования аналогичной смеси насадки и носителя катализатора в колонне диаметром 25 мм ($P=0,1$ МПа, $T=338$ К, $G_{He}/L_{H_2O}=0,8$, $G_{H_2O}/L_{H_2O}=0,18$), опубликованные в работе [264], несколько отличаются от предыдущих. Так, авторами не выявлено влияния на величину ВЭТС интенсивности потока газа носителя в диапазоне 2,2 – 5,4 моль/ч (0,02-0,06 м/с). При этом показано, что для смеси насадки с катализатором наблюдается увеличение ВЭТС примерно в 1,2 раза по сравнению с насадкой без катализатора что, по их мнению, обусловлено гидродинамическими возмущениями на границах раздела гидрофобных и гидрофильных элементов [264]. Показано также, что с увеличением температуры в диапазоне 338-358 К, сопровождающимся ростом соотношения между паром и жидкой водой G_{H_2O}/L_{H_2O} от 0,34 до 0,74, ВЭТС снижается с 6,9 см до 1,5 см и по мере приближения этого соотношения к 1 стремится к типичным значениям для ректификации воды. Такая же тенденция снижения ВЭТС наблюдалась и при изменении соотношений G_{He}/L_{H_2O} и G_{H_2O}/L_{H_2O} за счет изменения потока воды при фиксированной температуре [264]. В заключение следует отметить, что различие в абсолютных значениях ВЭТС в работах [262] и [264] могут быть обусловлены как разными условиями проведения

эксперимента, так и особенностями обработки насадки и способов заполнения колонны.

Регулярные насадки характеризуются упорядоченной структурой и обладают существенно бóльшей пропускной способностью и меньшим гидравлическим сопротивлением по сравнению с нерегулярными [5, 34, 263, 265]. В литературе имеется большое количество описаний регулярных насадок различного типа, разрабатываемых для осуществления различных тепло- и массообменных процессов (таких как получение продуктов специальной химии, производство спиртов, нефтепереработка и т.п.) [265–272].

Наиболее распространенными являются регулярные насадки, которые состоят из гофрированных пластин, изготовленных из тонкого листового металла или проволоки и располагающихся под определенным углом к центральной оси колонны или образующих сотовую структуру. Насадки с углом наклона 30° относят к типу «Х», а с углом 45° – к типу «У». Взаимное положение гофр определяет геометрию движения потоков газа и жидкости. Удельная поверхность таких насадок составляет от 40 до $900 \text{ м}^2/\text{м}^3$ [266, 267, 273–275]. Для равномерной подачи жидкости по сечению колонны, как и в случае нерегулярных насадок, используются многоточечные распределители орошения [276–278].

Широкое применение нашли регулярные насадки различных типов (Rombopak, Mellapak, Gauze packings, Katapak), выпускаемые фирмой Зульцер (Sulzer) и предназначенные для проведения процессов разделения различных смесей абсорбционными методами и ректификацией [273, 279, 280]. Насадка изготавливается из вертикальных полос гофрированной сетки из нержавеющей стали, которые располагаются параллельно на определенном расстоянии друг от друга и скрепляются между собой точечной сваркой. Упаковка полос в блоки осуществляется посредством жесткого бандажа из гладких лент или лент с «лепестками» (см. рис. 1.19).



Рис. 1.19. Элементы насадки фирмы Sulzer [273]:
 а - СУ-типа, гладкий бандаж; б - Katarak-SP, бандаж с «лепестками»

Регулярная насадка, изготовленная из гофрированных полос, Sulzer СУ-типа (Sulzer metal gauze packing, type CY) с удельной поверхностью порядка $800 \text{ м}^2/\text{м}^3$ была разработана для разделения смесей с близкими свойствами (изомеров) и успешно использовалась в составе промышленных установок по производству тяжелой воды в Канаде. По данным [5, 34], значения ВЭТС в этих установках составляли 10 см. При этом для лабораторной колонны диаметром 108 мм с насадкой такого типа в работе [281] приводится значение ВЭТС, равное 8 см, которое при нанесении на ее поверхность цеолита 13X снизилось до 6 см.

Исследование эффективности разделения для насадки Sulzer Mellapak 750.Y из нержавеющей стали в процессе ректификации воды при атмосферном давлении проведено в работах [282, 283]. В колонне диаметром 60 мм и высотой слоя насадки 112 см (7 блоков по 16 см) проводилось сравнительное исследование влияния пусковых режимов на массообменные характеристики процесса при нагрузке по жидкости, равной $5660 \text{ кг}/(\text{ч}\cdot\text{м}^2)$, что составляло 80% от предельной пропускной способности насадки. Варианты пуска подразделялись на три группы, первая из которых включала в режимы с захлебыванием колонны, вторая – пуск с предварительным заполнением всего слоя насадки жидкостью, а третья – с предварительным охлаждением насадки до температуры порядка 268 К для создания на ее поверхности пленки конденсата при подаче пара. Было показано, что при традиционном трехкратном захлебывании насадки значение ВЭТС составило $9,3 \pm 0,3$ см [282, 283], а в случае третьего варианта эта величина достигала $20 \pm 0,7$ см [282]. При втором варианте с предварительным заполнением колонны жидкостью значения ВЭТС изменялись в интервале от 12 до 16,5 см в

случае полного слива воды из колонны и последующей подачи пара [282, 283]. При этом обеспечение непрерывного орошения слоя насадки во время слива жидкости из колонны приводило к снижению ВЭТС до $8,0 \pm 0,5$ см [282]. Также в работе отмечалось, что расчеты ВЭТС по результатам анализа по дейтерию и ^{18}O в пределах точности совпадали.

Аналогичные исследования были проведены в работе [283] применительно к процессу фазового изотопного обмена воды как способу детритизации газовых потоков. В работе использовалась аналогичная колонна с высотой слоя насадки Sulzer Mellapak 750.Y из нержавеющей стали 96 см (6 блоков по 16 см). Эксперименты проводились при температуре ~ 293 К, потоке воздуха $12 \text{ м}^3/\text{ч}$, насыщенного парами воды при температуре опыта, и потоке воды $79 \pm 2 \text{ кг}/(\text{ч} \cdot \text{м}^2)$. В случае пуска с использованием сухой насадки, предварительно промоченной потоком воды $\sim 155 \text{ кг}/(\text{ч} \cdot \text{м}^2)$, значение ВЭТС составило 369 см. Предварительное затопление колонны с последующим сливом воды и подачей питания через 40 минут после слива позволило снизить ВЭТС до 24 см, а при одновременной подаче питания с началом слива воды из колонны ВЭТС снижалось до 7,0 см. [283] В этих исследованиях использование аналогичной насадки из оксидированной меди в сопоставимых условиях позволило получить значение ВЭТС, равное 3,8 см, что примерно в 2 раза ниже, чем для насадки из нержавеющей стали (7,0 см). При этом авторы отмечают, что при пуске с использованием сухой медной насадки, предварительно промоченной потоком воды $\sim 200 \text{ кг}/(\text{ч} \cdot \text{м}^2)$, было получено значение ВЭТС, равное 8,0 см, что, по их мнению, обусловлено лучшей смачиваемостью оксидированной меди и, следовательно, почти в 3 раза большим временем стекания воды с поверхности блока. [283]

В работе [129], также посвященной исследованию свойств медной оксидированной насадки Sulzer Mellapak типа Y в процессе фазового изотопного обмена, было показано, что значения ВЭТС не зависят ни от температуры (от 6 до $20 \text{ }^\circ\text{C}$), ни от диаметра колонны (от 32 до 110 мм), и при одинаковых нагрузках по газу (линейная скорость газа в сечении колонны $1,1 \text{ м}/\text{с}$) лежат в диапазоне 8 – 11 см. Это хорошо согласуется с результатами работ [127, 128, 130, 131, 284].

При этом следует отметить, что в некоторых исследованиях [126, 128,], проведенных в аналогичной колонне в диапазоне температур от 313 К до 333 К,

для насадки из нержавеющей стали значения ВЭТС, в зависимости от потока воздуха и его влажности, составляли от 33 до 56 см, что по-видимому связано с неоптимальными условиями пуска колонны.

Среди российских разработок в области регулярных насадок следует отметить рулонную ленточно-винтовую насадку (РЛВН), разработанную сотрудниками РХТУ им. Д.И. Менделеева [274, 275]. Насадка изготавливается путем намотки под углом друг к другу гофрированных [275] или поочередно гофрированных и плоских лент [274] из нержавеющей сетки. Основной отличительной особенностью РЛВН является то, что блоки могут быть изготовлены высотой, соответствующей высоте царги колонны, в отличие от насадки Sulzer, выпускающейся в виде блоков стандартных размеров [274]. По мнению авторов разработки, отсутствие стыков в местах соединения блоков внутри царги для РЛВН обеспечивает ей более равномерное распределение и стекание жидкости, что обуславливает значительно бóльшую (примерно в 1,5-2 раза) пропускную способность по сравнению с импортным прототипом [274].

В работе [283] было показано, что блок РЛВН высотой 108 см в колонне диаметром 60 мм в процессе ректификации воды при давлении 0,1 МПа и пуске путем заполнения колонны водой с последующим ее сливом при одновременной подаче пара, обеспечил значение ВЭТС, равное 15,9 см. Для сравнения – в тех же условиях для насадки из нержавеющей стали Sulzer Mellapak типа Y величина ВЭТС составила 8 см. Следует отметить, что плотность орошения насадки РЛВН составляла 7000 кг/(ч·м²), в то время как для насадки Sulzer величина потока ограничивалась 5600 кг/(ч·м²), при этом обе эти величины составляли 80% от предельной пропускной способности для каждой из насадок. Примерно такое же соотношение ВЭТС (15,3 см и 7 см соответственно) было получено авторами для этих насадок при фазовом изотопном обмене воды при 293 К, потоке воздуха 12 м³/ч, насыщенного парами воды при температуре опыта, и потоках воды 79-85 кг/(ч·м²). [283]

В работах [258, 260] приводятся данные по сравнению массообменных характеристик РЛВН с высотой гофра 5 мм и углом намотки 45° при ректификации воды в пленочном и затопленном режимах при давлении P=0,1 МПа и различных плотностях орошения в колонне диаметром 40 мм и высотой 870 мм (см. рис. 1.20).

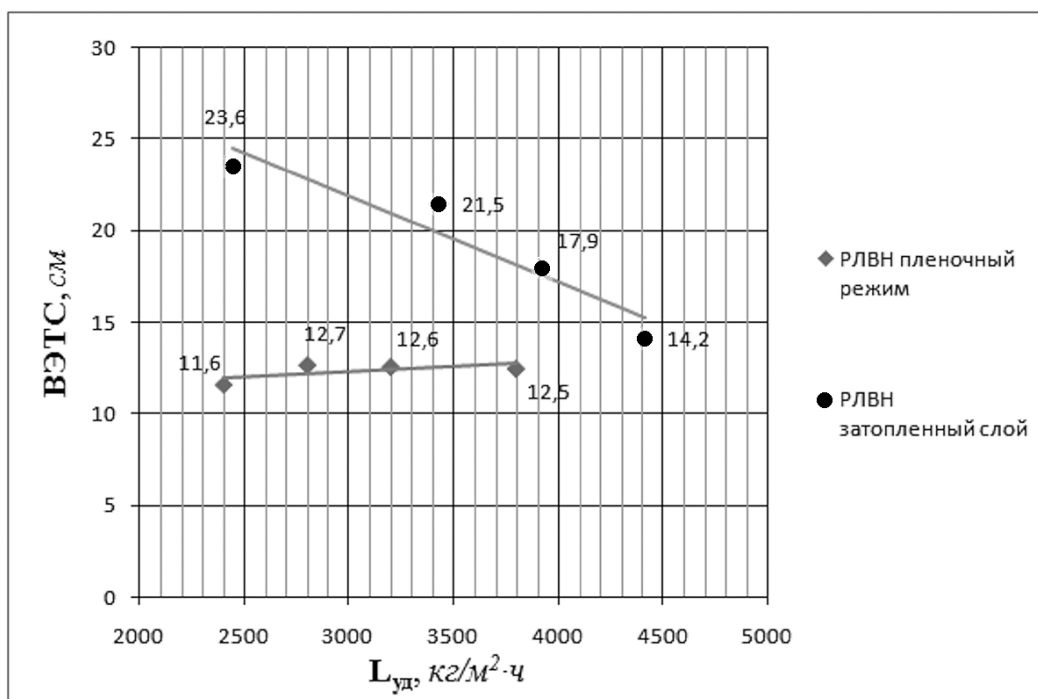


Рис. 1.20. Зависимость ВЭТС от нагрузки в пленочном и затопленном режимах для насадки РЛВН [258]

Из данных рисунка видно, что, как и для нерегулярных насадок (см. табл. 1.6), для рулонной ленточно-винтовой насадки в затопленном режиме ВЭТС существенно выше, чем в пленочном. При этом следует отметить, что полученные в данной работе значения ВЭТС оказались примерно в 1,25 раза ниже, чем в работе [283]. Это вероятно можно объяснить некоторыми различиями конструкций опытных образцов блоков РЛВН в данных работах. Косвенным подтверждением этого является более низкая предельная пропускная способность $L^*=4000 \text{ кг}/(\text{ч} \cdot \text{м}^2)$ использовавшегося в работах [258, 260] блока РЛВН и, следовательно, меньшие рабочие нагрузки по жидкости по сравнению с образцом в работе [283].

Анализируя рассмотренные литературные данные, можно сделать заключение о том, что по эффективности разделения отечественная рулонная ленточно-винтовая насадка РЛВН уступает зарубежному аналогу Sulzer Mellapak типа Y. Однако, опираясь на результаты работы [283], можно прогнозировать, что за счет бóльшей пропускной способности насадка РЛВН является весьма перспективной для ее использования при изотопном разделении методом ректификации воды под вакуумом.

1.2.4. Массообменные характеристики контактных устройств для изотопного обмена в системе вода-водород

Проведение процесса химического изотопного обмена в системе вода-водород происходит в контактных устройствах, представляющих собой совокупность элементов гетерогенного катализатора и гидрофильной насадки для осуществления реакций каталитического (1.2) и фазового (1.3) изотопного обмена соответственно.

В таблице 1.7 приведены коэффициенты эмпирических уравнений, описывающих изотопное равновесие в системе вода-водород [5, 27, 34]:

Таблица 1.7.

Коэффициенты уравнения $\ln \alpha = a + \frac{b}{T} + \frac{c}{T^2} + d \cdot \ln T$ для расчета коэффициентов разделения в системе H_2O-H_2 [5, 27, 34]

Коэффициент разделения *	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>
$\alpha_{HD,г}$	-0,292	0,0468	–	–
$\alpha_{DH,г}$	-0,276	0,0417	–	–
$\alpha_{HD,г-ж}$	-0,2143	368,9	27870	–
$\alpha_{DH,г-ж}$	-0,180	317,2	27308	–
$\alpha_{DT,г-ж}$	-0,1974	211,1	–	–
$\alpha_{HT,г-ж}$	-2,426	718,2	24989	0,292

* При обозначении пары изотопов на первом месте стоит изотоп с более высокой концентрацией.

Коэффициенты разделения реакции ХИО между жидкой водой и водородом (1.4) изотопного обмена – КИО, проходящего в газовой фазе (1.2), и ФИО воды в системе жидкость-пар (1.3) связаны между собой следующим выражением [5, 27, 34,]:

$$\alpha_{г-ж} = \alpha_{г} \cdot \alpha_{ф}, \quad (1.6)$$

где $\alpha_{г-ж}$ – коэффициент разделения реакции ХИО; $\alpha_{г}$ – коэффициент разделения реакции КИО; $\alpha_{ф}$ – коэффициент разделения реакции ФИО.

Отличительной особенностью системы вода–водород является наличие у нее не только температурной, но и концентрационной зависимости коэффициента разделения. Применительно к разделению трехкомпонентных смесей протий-дейтерий-тритий, это обстоятельство является принципиальным, так как концентрация дейтерия в этом случае может изменяться в достаточно широких

пределах, что существенным образом влияет на величину коэффициента распределения трития (см. табл. 1.8).

Таблица 1.8.

Влияние концентрации дейтерия на коэффициент разделения α_{HD} и коэффициент распределения трития α_T при $T=328$ К [227]

x_D , ат.%	0,0147	10	50	90	99,99
α_{HD}	3,22	3,07	2,84	2,78	2,78
α_T	5,08	4,70	3,20	1,78	1,47

Аналитическое выражение для расчета коэффициента распределения трития при любой концентрации дейтерия и температуре включает в себя константы равновесия гомомолекулярного изотопного обмена воды (K_{HDO} , K_{HTO} , K_{DTO}) и водорода (K_{HD} , K_{HT} , K_{DT}), коэффициенты разделения (α_{HD} , α_{HT}) и равновесные молярные концентрации изотопных форм воды ($[H_2O]$, $[HDO]$) [5, 34]:

$$\alpha_T = \alpha_{HT} \cdot \frac{1 + \left(\frac{K_{DTO}}{K_{HTO} \cdot K_{HDO}} \right)^{\frac{1}{2}} \cdot \frac{[HDO]}{[H_2O]}}{1 + \frac{1}{\alpha_{HD}} \cdot \frac{[HDO]}{[H_2O]} + \frac{1}{K_{HD}} \cdot \left(\frac{1}{\alpha_{HD}} \cdot \frac{[HDO]}{[H_2O]} \right)^2} \cdot \frac{1 + \frac{1}{\alpha_{HD}} \cdot \frac{[HDO]}{[H_2O]} + \frac{1}{K_{HD}} \cdot \left(\frac{[HDO]}{[H_2O]} \right)^2}{1 + \frac{1}{\alpha_{HD}} \cdot \left(\frac{K_{DT}}{K_{HT} \cdot K_{HD}} \right)^{\frac{1}{2}} \cdot \frac{[HDO]}{[H_2O]}}. \quad (1.7)$$

Таким образом, как видно из представленных данных, увеличение концентрации дейтерия в трехизотопной системе (H-D-T) приводит к снижению однократного разделительного эффекта. Однако, если в случае системы противдейтерий при изменении содержания дейтерия от природного уровня до 99,99 ат.% коэффициент разделения снижается менее, чем в 1,2 раза, то коэффициент распределения трития в системе снижается почти в 2,5 раза. Это обстоятельство необходимо учитывать при создании установок детритизации, где одновременно с очисткой от трития происходит и его концентрирование с целью уменьшения объемов тритийсодержащих ЖРО. В этом случае одновременно с тритием будет происходить рост концентрации дейтерия, что при больших степенях разделения может приводить к изменению разделительного эффекта по тритию в концентрирующей части колонны.

Как уже отмечалось выше, осуществление процесса изотопного обмена водорода с водой (или ее паром) требует присутствия катализатора для активации молекулярного водорода [5, 27, 34.]. В разные годы были предприняты попытки

нахождения эффективных гомогенных каталитических добавок для осуществления процесса в жидкой фазе по аналогии с сероводородным способом. Так, в литературе описаны попытки проведения ХИО водорода с водой в жидкой фазе с использованием суспензии платины на активированном угле, водных растворов NaOH и KOH, а также комплексных соединений переходных металлов [5, 135, 196, 285]. Однако, вследствие крайне низкой растворимости водорода в воде ($1,7 \cdot 10^{-2} \text{ м}^3 \text{ H}_2/\text{м}^3 \text{ H}_2\text{O}$ при $T=303 \text{ К}$ и $P=0,1 \text{ МПа}$), практического применения эти работы не нашли.

Большой успех был достигнут в области создания гетерогенных катализаторов. В начале 1940-х годов, к началу работ в США по созданию тяжеловодного производства, были известны промышленные катализаторы активации молекулярного водорода на основе активных металлов платиновой группы (Pt, Pd, Ru), а также более дешевых, но менее эффективных никеля и хрома, которые осаждались на инертный пористый носитель (активированный уголь или оксид алюминия). Поскольку на гидрофильных носителях при контакте с жидкой водой блокируются активные центры катализатора, следствием чего является потеря каталитической активности, они использовались при проведении процесса в газовой фазе (VPCE-процесс), например, на заводе в Трейле [5, 34. 135].

Работы по созданию катализаторов для осуществления процесса ХИО между жидкой водой и водородом проводилась в двух направлениях – гидрофобизация поверхности гидрофильного носителя и нанесение активных металлов на поверхность носителей гидрофобной природы.

Пионером в области работ по созданию гидрофобизированных катализаторов стал У. Стевенс, предложивший покрыть гранулы промышленного катализатора Pt/Al₂O₃ тонким слоем полимера на основе силикона [201]. Развитие этих работ в Канаде позволило создать ряд платинированных катализаторов с использованием в качестве носителя пористого тефлона или активированного угля, гидрофобизированного тефлоном (катализаторы типа Pt/C/PTFE), используемых фирмой AECL (Atomic Energy of Canada Limited) в установках разделения изотопов водорода по CECE и LPCE технологиям как для изотопного обмена, так и для каталитического окисления водорода [158, 208, 213, 286, 287]. Разработка технологии производства гидрофобных катализаторов проводилась также в

Бельгии компанией SCK-CEN, где был создан катализатор типа Pt/C/PTFE, изготовленный путем осаждения платины на активированном угле с последующим его смешением с порошковым тефлоном и прессованием в гранулы размером 4×2 мм [207, 288]. Аналогичные технологии разработаны также в Румынии [202, 210, 289–291], Германии [292], Индии [293] и Китае [294–296].

В России и Японии в качестве технологии получения катализатора для процесса ХИО было выбрано нанесение активного металла (Pt) непосредственно на гидрофобный носитель, в качестве которого использовали сополимер стирола с дивинилбензолом (СДВБ, SDBC) [203, 204, 226, 297, 298]. В России технология приготовления гидрофобного платинового катализатора такого типа была разработана в РХТУ им. Д.И. Менделеева. Этот катализатор представляет собой сферические гранулы сополимера стирола и дивинилбензола диаметром 0,6-1,2 мм с нанесенной платиной в количестве 0,4-1,0 % (РХТУ-3СМ) [27, 204, 205].

Сравнение катализаторов является крайне сложной задачей вследствие того, что опубликованные в различных источниках результаты относятся обычно к определению массообменных характеристик процесса ХИО в целом, которые зависят не только от каталитической активности катализатора, но и от фазовой составляющей процесса. Таким образом, большое влияние на результаты испытаний оказывают условия проведения процесса, параметры колонны, способы зазки катализатора и насадки, соотношение их объемов, типы и эффективность гидрофильной насадки, а также ряд других факторов. Вследствие этого опубликованные данные часто не только плохо согласуются друг с другом, но и могут носить противоречивый характер. Так например, в работах [210, 291] приводятся результаты испытаний катализаторов типа Pt/C/PTFE, разработанных в Бельгии (SCK-CEN), в Румынии (ICIT-FZK), а также Pt/СДВБ, созданных в Менделеевском университете в России (РХТУ-3СМ) и Японии (Showa). По данным [291], сравнительное исследование проводилось в сопоставимых условиях – в колонне диаметром 40 мм с высотой разделительного слоя 900 мм, при линейных скоростях газа $v=0,1-0,2$ м/с и «рабочих температурах, указанных производителем катализатора»; мольное отношение потоков водорода и воды (G/L) изменялось в диапазоне 2 – 4. В таблице 1.9 представлены результаты сравнения характеристик этих катализаторов по данным работ [210, 291].

Таблица 1.9

Сравнение характеристик гидрофобных катализаторов для изотопного обмена при ХИО в системе вода-водород [291]

Катализатор	SCK-CEN (Бельгия)	ICIT-FZK (Румыния)	PXTU-3CM * (Россия)
Состав катализатора	Pt – 1 мас.%; C – 19 мас.%; PTFE – 80 мас.%	Pt – 1,5 мас.%; C – 15 мас.%; PTFE – 83,5 мас.%	Pt – 0,8 мас.%; СДВБ
Форма элемента катализатора	сферическая	гранулы	сферическая
Насадка	нержавеющая сталь, мини-спираль 2×2 мм	фосфористая бронза	нержавеющая сталь, мини-спираль (СПН) 2,2×2,2×0,2 мм
Заполнение колонны, соотношение катализатор-насадка	равномерная смесь, 1:3	послойная, 1:2,5	послойная 1:4
Температура, К	313	333 – 353	333
G/L	1,79	1,7	1,85
ВЭТС, см	84	31	52
G/L	3,27	3,35	3,71
ВЭТС, см	45	26	27

* В авторской редакции «Mendeleev Catalyst»

Из данных таблицы можно сделать заключение о том, что более эффективным является румынский катализатор, однако, следует обратить внимание на то, что катализаторы испытывались в различных условиях. Например, катализатор SCK-CEN тестировали при более низкой температуре, что не могло не отразиться на кинетике процесса. Кроме этого, при испытаниях румынского катализатора ICIT-FZK использовалась насадка из фосфористой бронзы, а не из нержавеющей стали, как в остальных случаях. В отсутствии информации о сравнении данных насадок в процессе фазового изотопного обмена воды, можно предположить, что это также могло повлиять на результаты сравнительных испытаний. Интересно отметить, что те же данные опубликованы в работе [210] без указания условия проведения испытаний в сравнении с японским катализатором Showa, для которого при $\lambda=G/L=1,78$ приводится значение ВЭТС=125 см. При этом в описании катализатора указывается, что катализатор такого типа используется в контактном устройстве без контакта с жидкой водой при температуре 350 К. В связи с этим вопрос о корректности сравнения проводимых испытаний и представления данных в работах [210, 291] представляется достаточно спорным.

Результаты подробного исследования катализатора РХТУ-3СМ в смеси с СПН $2 \times 2 \times 0,2$ мм в широком диапазоне условий в колонне диаметром 20 мм представлены в работе [262]. По данным этой работы, значения ВЭТС достигали ~ 50 - 53 см только для системы Н-Т ($T=333$ К, $\lambda=1$, $v=0,2$ м/с) при соотношении объемов катализатора и насадки, равном 1:8, а не 1:4, как показано в работе [210], тогда как при $\lambda=2$ и смеси катализатора с насадкой в соотношении 1:4 ВЭТС не превышала 23 см. Также в работе [262] установлено значительное влияние стадии ФИО на общую эффективность разделения. Так в случае использования необработанной насадки с $V_{\text{ЭТС}_{\text{ФИО}}} = 7,2$ см высота ТСР процесса ХИО составила 32 см ($\lambda=2$, $v=0,1$ м/с, $T=333$ К), а травление насадки в «царской водке» привело к снижению этих значений до 2,0 см и 5,1 см соответственно. Было также отмечено, что увеличение скорости водорода в диапазоне 0,05–0,2 м/с привело к росту ВЭТС суммарного процесса ХИО примерно в 2,5 раза [262].

Результаты [262] хорошо согласуются с данными работы [299], где в противоточных колоннах диаметром 45 мм и 28 мм проводилось сравнение бельгийского катализатора типа Pt/C/PTFE и РХТУ-3СМ в соотношении с СПН 1:3 и 1:4 в сопоставимых условиях. Было показано, что, например, при $T=333$ К и $\lambda=2$ и $\lambda=4$ для отечественного катализатора значения ВЭТС составили 18 см и 20 см, а для бельгийского катализатора – 28 см и 30 см соответственно, при этом пропускная способность последнего была несколько выше. Кроме того, отмечены лучшие прочностные свойства катализатора РХТУ-3СМ по сравнению с Pt/C/PTFE [299], что противоречит утверждению [294] о том, что катализаторы типа Pt/СДВБ легко разрушаются. Отметим, что данный катализатор, изготовленный в РХТУ им. Д.И. Менделеева, уже более чем 20 лет используется в опытно-промышленной установке депротизации тяжелой воды в ПИЯФ им. Б.П. Константинова без снижения активности [44, 300].

Для описания процесса изотопного обмена водорода с водой в противоточных разделительных колоннах разработано множество математических моделей. При этом следует отметить, что результаты моделирования могут существенно различаться. Это может быть связано как с использованием существенно различающихся экспериментальных данных, так и с различными допущениями, положенными в основу расчетов, например, рассмотрение системы

как двухкомпонентной (жидкая вода – водород) или как трехкомпонентной (вода – пар – водород) [44, 72, 232, 262, 301, 302].

В заключение анализа данных, посвященных сравнению катализаторов для процесса ХИО, следует обратить внимание на работы [299, 303], где рассматривается вопрос о сравнении параметров разделения в изотопных смесях протий-дейтерий и протий-тритий. Представленные в таблице 1.8 данные относятся к использованию катализатора Pt/СДВБ (РХТУ-3СМ) и насадки СПН 2×2×0,2 мм при разных способах заполнения колонны (послойная загрузка и равномерная смесь).

Таблица 1.10

Зависимость массообменных характеристик колонны изотопного обмена от нагрузки по водороду $\lambda=4$, $T=333$ К [299]

G_{H_2} , моль/м ² ·с	ВЭТС		ВЕП		Коэффициент массопередачи	
	h_D , м	h_T , м	$h_{oy,D}$, м	$h_{oy,T}$, м	$K_{oyv,D}$, моль/м ³ ·с	$K_{oyv,T}$, моль/м ³ ·с
8	0,17	0,20	0,20	0,18	40,2	44,6
10	0,16	0,20	0,19	0,18	53,1	55,8
10*	0,17	0,21	0,19	0,19	53,1	53,1
20*	0,33	0,42	0,38	0,38	53,1	53,1

*- использована равномерная смесь катализатора и насадки

При сравнении показателей ВЭТС для систем Н-D и Н-T видно, что величины h_D во всех случаях ниже, чем h_T , в то время как значения ВЕП в пределах точности совпадают. Основываясь на уравнении связи между ВЭТС и ВЕП (1.5) и принимая во внимание хорошую корреляцию между отношениями h_D/h_T и коэффициентов разделения для этих изотопных систем α_{HD}/α_{HT} , авторы делают заключение, что для сравнения следует пользоваться значениями ВЕП, которые не зависят от состава изотопной смеси [299, 303]. Совпадение значений ВЕП и различие в величинах ВЭТС для двух изотопных смесей означает, что в реальных процессах при детритизации смесей, содержащих как протий, так и дейтерий, следует учитывать изменение ВЭТС при изменении концентрации дейтерия. Возвращаясь к сопоставлению результатов сравнения катализаторов в различных работах, можно предположить, что наблюдаемые существенные отличия в значениях ВЭТС, полученных разными авторами, могут быть также обусловлены использованием в исследованиях различных изотопных смесей.

Для реализации процесса ХИО водорода с водой, кроме рассмотренных выше контактных устройств насадочного типа, представляющих собой послойную загрузку или равномерную смесь гидрофобного катализатора и нерегулярной гидрофильной насадки, существуют также конструкции других типов (рис. 1.21).

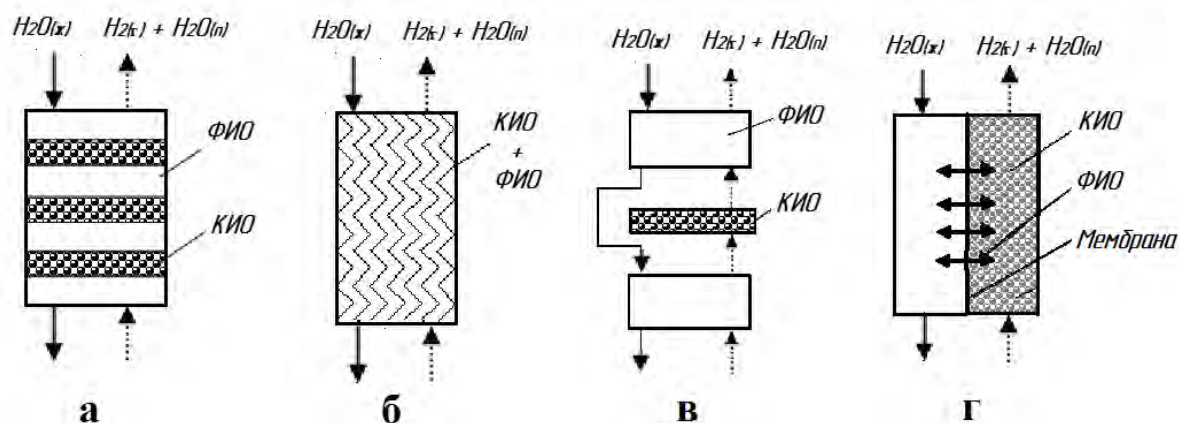


Рис. 1.21. Принципиальные схемы контактных устройств различного типа для ХИО в системе вода-водород:

а – насадочного типа; б – с регулярной насадкой; в – с пространственно разделенными узлами ФИО и КИО; г – мембранного типа

Как следует из рассмотренных выше материалов по массообмену в традиционных насадочных контактных устройствах с нерегулярной насадкой и мелким гидрофобным катализатором, характеризующихся небольшой пропускной способностью и высоким гидравлическим сопротивлением, сфера их применения ограничивается маломасштабными задачами разделения изотопов водорода. Попытки повышения пропускной способности насыпных контактных устройств были предприняты в Радиевом институте путем нанесения каталитического слоя на насадку. В работе [304] описан катализатор, полученный нанесением на поверхность СПН $3 \times 3 \times 0,2$ мм пленки наноуглерода, на которую, в свою очередь, нанесены активные металлы, в качестве которых использованы платина и рений. Вся поверхность полученного композита гидрофобизирована. При сравнении катализаторов РИАН и РХТУ-3СМ в колонне диаметром 24 мм при соотношении объемов катализатор-насадка 1:4 в одинаковых условиях ($T=333$ К, $\lambda=1,1$, $v=0,1$ м/с) были получены ВЭТС, равные 12,2 см и 10,6 см соответственно, при этом авторы отмечают, что скорость захлебывания для катализатора РИАН была выше (0,32–0,33 м/с), чем для РХТУ-3СМ (0,26 м/с). Выявлено также снижение активности катализатора РИАН после термообработки при 423 К,

сопровождающееся ростом ВЭТС до 15-16 см, а также отмечено отсутствие сведений о его ресурсных испытаниях [304].

Другим вариантом повышения производительности разделительных установок ХИО является использование регулярных насадок (см. рис. 1.21б), при этом катализатор может располагаться в полости между элементами насадки, а также наноситься непосредственно на ее поверхность [305, 306]. В работе [306] приводится описание катализатора, представляющий собой рулон из чередующихся слоев плоского и гофрированного листов. Плоский лист изготавливается из текстильного гидрофильного материала, а гофрированный лист – из металлической сетки, покрытой пористой матрицей Pt/C/PTFE. По данным [306], такое контактное устройство позволяло работать при скоростях газа от 0,25 до 1,1 м/с без захлебывания колонны, и при 338 К величина коэффициента массопередачи составляла $\sim 7 \text{ м}^3 \text{ Н}_2 \text{ (н.у.)}/(\text{с}\cdot\text{м}^3)$ для всего диапазона скоростей. Следует отметить, что приведенные значения коэффициента массопередачи превышали аналогичные величины, характерные для насадочных контактных устройств, однако в последующих публикациях сведений о практическом применении разработки [306] не обнаружено.

Контактные устройства с пространственным разделением узлов ФИО и КИО (рис. 1.21в) позволяют увеличить пропускную способность разделительных установок и теоретически дают возможность использовать для реакции в газовой фазе негидрофобные катализаторы. Их прототипом можно считать контактные устройства, использовавшиеся на установке получения тяжелой воды в Трейле (Канада), где для предотвращения намочения катализатора на каждой ступени производился перегрев пара [135]. Работы в области совершенствования конструкции контактных устройств такого типа активно проводились в Японии в 80-е годы XX века, в том числе применительно к реализации двухтемпературного метода для системы вода-водород [307, 308, 309]. Однако, вследствие сложности конструкции таких контактных устройств, их применение для создания многоступенчатых противоточных разделительных аппаратов представляется достаточно проблематичным.

Другим вариантом пространственного отделения катализатора от жидкой воды является использование мембраны, непроницаемой для жидкой воды,

реализованное в контактном устройстве мембранного типа (КУМТ), разработанного в РХТУ им. Д.И. Менделеева (см. рис. 1.21г). Прототипом конструкции КУМТ являлась электрохимическая ячейка электролизера с твердополимерным электролитом, на который был нанесен катализатор (мелкодисперсная платина), при этом в анодное пространство подавался поток водорода, предварительно насыщенный парами воды, а в катодное – жидкая вода [310–312]. В качестве мембраны использовалась перфторированная сульфокатионитная мембрана МФ-4СК, являющаяся отечественным аналогом мембраны Nafion. Первоначально изотопный обмен в таком контактном устройстве проводился в условиях электропереноса при разности потенциалов ниже потенциала разложения воды. Впоследствии было показано, что при повышенных температурах эффективность изотопного обмена между водородом и водой не зависит от наличия или отсутствия электрического тока в КУМТ. Так, при $T=363$ К и потоке водорода 50 л/ч (н.у.) значение КПД по Мэрфри для одной ячейки составило $75\pm 2\%$ как при плотности тока $0,07$ А/см², так и в отсутствие электропереноса [310]. На основании этого конструкция контактного устройства была упрощена за счет удаления токоподводящей части, а вместо электрокатализатора в одну из камер ячейки помещался гетерогенный платинированный катализатор, что соответствует принципиальной схеме, представленной на рис. 1.21г. В последующих работах была продемонстрирована возможность использования в КУМТ катализаторов как на гидрофобном (РХТУ-3СМ), так и на гидрофильном (Pt/Al₂O₃) носителях [313–315, 156]. При этом в работе [314] была показана принципиальная возможность создания колонны невертикального расположения, что открывает перспективы разработки на базе КУМТ мобильных установок детритизации легководных ЖРО небольших объемов. Подробное рассмотрение характеристик КУМТ представлено в главе 2.

В заключение данного раздела следует отметить, что в настоящее время разработаны различные технологии разделения изотопов водорода, которые могут быть использованы для решения задач очистки от трития водных технологических потоков и ЖРО. При этом выбор технологии будет определяться условиями конкретной задачи с учетом необходимой производительности, привязки к объекту и требований к массогабаритным характеристикам разделительного оборудования.

1.3. Методы обращения с тритийсодержащими водными радиоактивными отходами

Побочным продуктом детритизации легководных тритийсодержащих потоков является поток с повышенным содержанием трития, который, согласно концепции, представленной на рис. 1.7, может направляться на дальнейшую переработку с целью получения трития в виде продукта либо на захоронение. При этом вопрос о нижней границе концентрации трития, начиная с которого экономически целесообразно проводить его концентрирование до уровня продукта обычно специально не оговаривается. Если проводить аналогию с концентрированием дейтерия от природного уровня, то можно принять, что конечное концентрирование трития целесообразно проводить от ~150 ppm, что соответствует его содержанию в воде на уровне $1,67 \cdot 10^{13}$ Бк/кг (450 Ки/кг). Очевидно, что при решении экологических задач, связанных с детритизацией легководных ЖРО с концентрациями, на 2-3 порядка превышающими уровень вмешательства, тритий придется концентрировать в миллионы раз для достижения данного порогового значения, что потребует больших разделительных мощностей и эксплуатационных затрат. При этом суммарное количество выделенного трития будет весьма незначительным. Вследствие этого, в соответствии с рекомендациями МАГАТЭ, такие отходы должны быть переведены в устойчивые формы, обладающие химической, термической и радиационной устойчивостью, которые сохраняют стабильность для длительного хранения или захоронения. Это может обеспечиваться путем их иммобилизации («переводом отходов в твердую форму посредством включения в какую-либо матрицу или заключением в герметичные оболочки») и/или упаковкой в специальные контейнеры [50].

В соответствии с действующими в России нормативными актами способы обращения с РАО определяются критериями приемлемости, разработанными для каждого класса отходов [1, 2, 53]. При этом следует отметить, что одним из «нормируемых показателей критериев приемлемости РАО для захоронения в пункты захоронения» ТРО и ЖРО является содержание в них трития [1]. Классификация тритийсодержащих РАО в соответствии с [2] была приведена в разделе 1.1. В соответствии с нормами и правилами, регулирующими обращение с РАО, твердые радиоактивные отходы 1 и 2 классов подлежат захоронению в

пунктах глубинного захоронения, ТРО 3 класса – в пунктах приповерхностного захоронения, размещаемых на глубине до 100 м, ТРО 4 класса – в пунктах приповерхностного захоронения, размещаемых на одном уровне с поверхностью земли. Также в приповерхностных пунктах надлежит захоранивать удаляемые РАО, образующиеся при добыче и переработке урановых руд и другого минерального или органического сырья с повышенным содержанием природных радионуклидов (класс 6). Жидкие радиоактивные отходы категорий САО и НАО, относящиеся к 5 классу удаляемых РАО, подлежат захоронению в пунктах глубинного захоронения. [2]

Следует отметить, что в качестве критериев приемлемости РАО для захоронения применительно 1-4 классам указана недопустимость взаимодействия радиоактивных с водой, воздухом и другими веществами, что обеспечивается требованиями к упаковке, которая для РАО 1-2 классов должна обеспечивать изолирующую способность в течение 1000 лет, а для 3 класса – 100 лет. Для РАО, относящихся к 4 классу и размещающихся в приповерхностных хранилищах, установлена скорость выделения радионуклидов из упаковки (массовая доля активности, вышедшей из упаковки РАО в год) – не более: 10^{-2} для трития, 10^{-3} для других β -, а также γ -излучателей и 10^{-4} для α -излучателей. [53]

В зависимости от типа и категории различных типов РАО могут применяться следующие виды их иммобилизации – цементирование и битумирование для низкоактивных и среднеактивных отходов и остекловывание для высокоактивных. При этом выбор технологии отверждения будет зависеть от целого ряда факторов, таких как состав РАО, период потенциальной опасности с учетом дочерних радионуклидов, цели переработки отходов и т.п. [50, 316–318]. В работе [50] отдельно подчеркивается проблема обращения с тритийсодержащими РАО. Так, например, для отверждения тритийсодержащих ТРО рекомендуется использовать остекловывание, а при анализе ЖРО – уделять особое внимание содержанию в них трития, так как в случае его присутствия в значительных количествах будет требоваться нетрадиционный подход к проблеме сброса воды, очищенной от остальных радионуклидов [50]. Очевидно, что методы иммобилизации, проходящие при повышенных температурах неприменимы к водным тритийсодержащим ЖРО, так как в этом случае будет происходить испарение воды и выделение НТО в виде

паров воды в окружающую среду. Таким образом, для иммобилизации тритированной воды наиболее подходящей является технология цементирования. [316] При этом следует упомянуть зарубежный опыт использования тритийсодержащей воды с низким содержанием трития для приготовления цемента Сореля, используемого для засыпки камер захоронения [319].

Данная технология широко применяется для отверждения твердых и жидких радиоактивных отходов, причем для приготовления цементной пасты может использоваться вода из систем технического водоснабжения [50, 318]. Типичная упрощенная схема цементирования ТРО приведена на рисунке 1.22. Очевидно, что для снижения расхода нерадиоактивной воды может рассматриваться вариант ее замены на низко- или среднеактивные тритийсодержащие водных отходы с низким солевым содержанием.

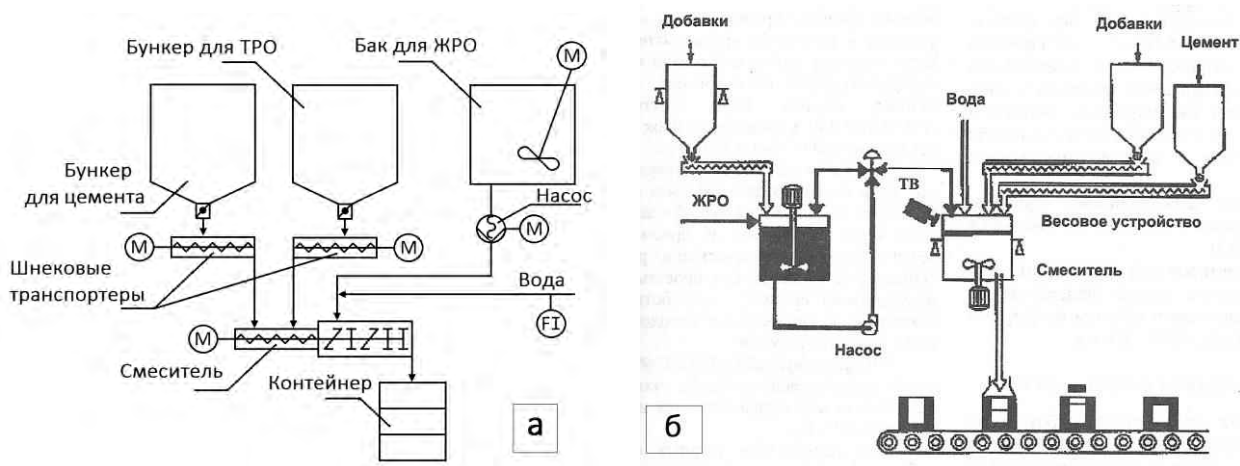


Рис. 1.22. Принципиальные схемы установок цементирования:
а - непрерывного действия [50]; б - периодического действия [318]

В России стандартные требования к отвержденным формам цементированных РАО устанавливаются государственным стандартом ГОСТ Р 51883–2002, в соответствии с которыми установлены следующие предельные значения показателей качества цементных компаундов после 28 суток твердения [54, 320]:

- скорость выщелачивания (по Cs-137) – не более $1 \cdot 10^{-3}$ г/(см²·сут);
- механическая прочность (предел прочности при сжатии) – не менее 4,9 МПа;
- радиационная устойчивость при облучении – $1 \cdot 10^6$ Гр;
- морозостойкость (количество циклов замораживания/оттаивания) – не менее 30;
- устойчивость к длительному пребыванию в воде – 90 суток.

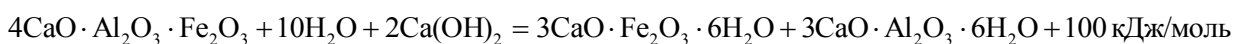
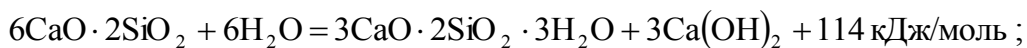
При этом в документе [320] отдельно оговаривается, что показатель скорости выщелачивания не применяется для цементных компаундов, содержащих тритий. Таким образом, практически все технологии цементирования РАО разрабатываются применительно к «классическим» радионуклидам без учета содержания и поведения трития [316, 321–334]. Для цементирования РАО используют различные виды цемента, среди которых портландцемент (ПЦ), шлакопортландцемент (ШПЦ), высокоглиноземистые цементы, цементы с высоким содержанием извести, специальные цементы [50, 316, 328, 329, 331, 335–338]. По данным [50, 316] для кондиционирования тритийсодержащих отходов рекомендуется использовать высокоглиноземистый цемент, содержащий более 40% Al_2O_3 и способный при твердении связывать до 50 масс. % воды. Результаты исследования свойств суперфосфатного цемента показали, что, несмотря на высокую пористость отвержденных матриц, материал может использоваться в качестве иммобилизационных матриц для низкоактивных ЖРО [335].

При кажущейся простоте задачи цементирования водных тритийсодержащих ЖРО связано с проблемой надежности иммобилизации трития в цементной матрице, обусловленной тем, что радиоактивный изотоп входит в состав воды, непосредственно участвующей в процессе образования монолитного продукта. Наиболее распространенным среди различных марок цемента является портландцемент, отличающийся высокой прочностью цементного камня, типичный состав которого представлен в таблице 1.11.

Таблица 1.11.
Типичный состав цементного клинкера [50, 339–341]

Компонент	Название минерала	Химический состав	Обозначение	Массовое содержание, %
Трикальций силикат	Алит	$3CaO \cdot SiO_2$	C_3S	36-60
Дикальций силикат	Фелит	$2CaO \cdot SiO_2$	C_2S	15-38
Трикальций алюминат	Белит	$3CaO \cdot Al_2O_3$	C_3A	7-15
Тетракальций алюмоферрит	Целит	$4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$	C_4AF	8-18
Пентакальций триалюминат		$5CaO \cdot 3Al_2O_3$	C_5A_3	1-2
Кальций сульфатогидрат	Гипс	$CaSO_4 \cdot 2H_2O$	CSH_2	2-5

Процесс отверждения цемента обусловлен реакциями гидратации его компонентов, Механизмы реакций достаточно сложны и зависят от целого ряда условий, в результате чего образуются гидросоединения различного состава. Ниже представлены основные реакции гидратации [50, 339–341]:



Упрощенно процесс формирования твердой фазы можно описать следующим образом. Вначале происходит непосредственное взаимодействие воды с частицами клинкера, образуя на поверхности цементный гель, определяющий прочность цементного камня, и гидроксид кальция – быстрая реакция, сопровождающаяся основным выделением тепла. После этого скорость реакции замедляется за счет того, что доступ воды к частицам клинкера лимитируется ее диффузией через образовавшийся на поверхности частиц клинкера гелеобразный слой, и тепловыделение резко уменьшается. Начинается процесс кристаллизации, за счет которого происходит нарушение однородности гелеобразного слоя, вследствие чего облегчается проникновение воды к частицам клинкера и вновь инициируется стадия гидратации. Процессы гидратации и кристаллизации происходят до тех пор, пока в порах существует свободная (несвязанная) вода. При этом самыми быстрыми с наибольшим выделением тепла являются реакции гидратации фаз C_5A_3 и CSH_2 , а самой медленной с наименьшим тепловыделением – гидратация C_2S . [50, 339–341]

Цементный камень представляет собой пористую структуру, размер и объем пор которой зависят от состава цемента, способа его отверждения и водоцементного отношения (В/Ц) - массового соотношения между водой и сухой цементной смесью использовавшейся при его приготовлении. В общем случае вода в нем может находиться в различных состояниях – свободная (несвязанная) вода, содержащаяся в капиллярных порах микронного и субмикронного размера, а также в микротрещинах, образовавшихся при отверждении, химически связанная (прочно связанная) вода, находящаяся в виде гидратов, а также вода в нанопорах геля образованного гидратом силиката кальция (фаза С-S-H), занимающая

промежуточное между ними положение [341, 342]. На рисунке 1.23 приведена зависимость состава цементного камня от водоцементного отношения [341]

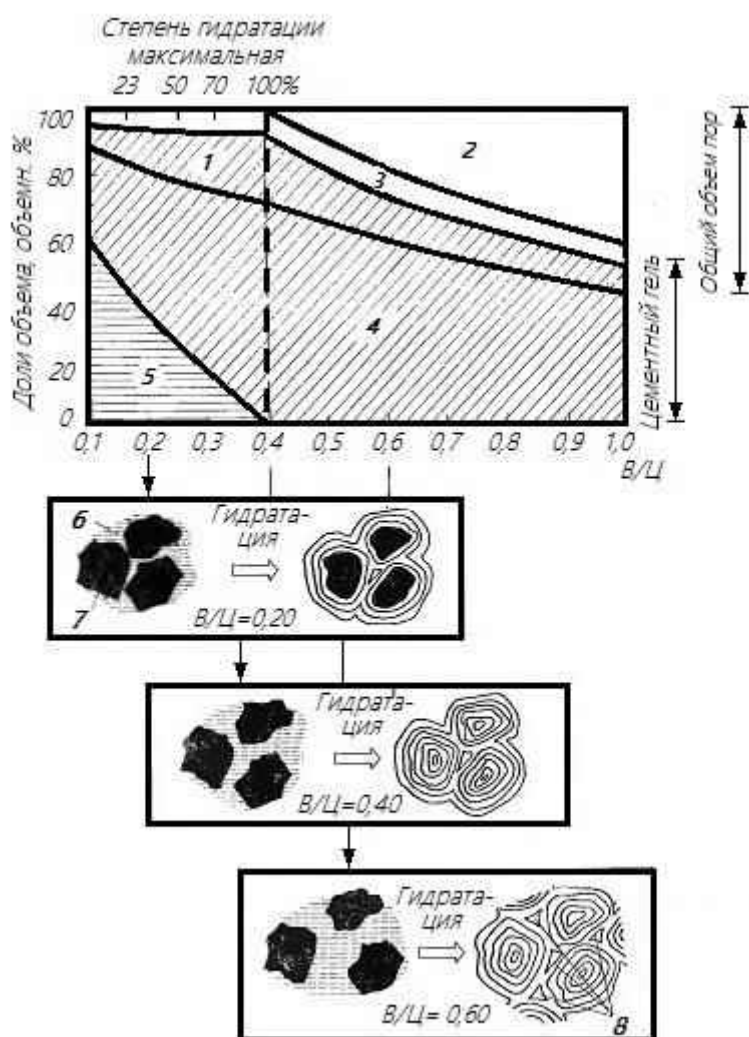


Рис. 1.23. Объемные соотношения фаз в цементном камне при различном В/Ц и максимально возможной степени гидратации (диаграмма и схема) [341]:
 1 – гелевые поры; 2 – капиллярные поры; 3 – усадочные поры; 4 – масса геля; 5 – негидратированный цемент; 6 – вода; 7 – цементное зерно; 8 – капиллярные поры (вода)

Из рисунка следует, что с уменьшением В/Ц суммарная пористость цементного камня снижается, однако при снижении количества воды ниже В/Ц ~0,4 появляется фаза негидратированного цемента, доля которой увеличивается при дальнейшем уменьшении В/Ц. По литературным данным, минимальное значение В/Ц для обеспечения нормального хода процесса гидратации составляет 0,38, а на практике обычно используют значение В/Ц=0,4 [50, 339–343].

Применительно к отверждению тритийсодержащей воды принципиальным становится вопрос о надежности иммобилизации трития с учетом различного состояния воды в цементных матрицах. Как было отмечено выше, одним из основных требований к отвержденным цементным компаундам применительно к иммобилизации РАО является скорость выщелачивания радионуклида, которая рассчитывается следующим образом [344, 345]:

$$R_n^i = \frac{a_n^i}{A_0^i \cdot S \cdot t_n}, \quad (1.8)$$

где a_n^i – активность (или масса в килограммах) каждого нуклида, выщелоченного за данный интервал времени; A_0^i – удельная активность или массовая концентрация нуклида в исходном образце (Бк/м³ или кг/м³); S – геометрическая поверхность образца (м²); t_n – продолжительность n-го периода выщелачивания (сутки).

Стандартные тесты МСС, рекомендованные для использования во всем мире были разработаны в США в Nuclear Waste Material Characterization Center, предназначены для определения скорости выщелачивания из матриц отвержденных высокоактивных РАО при контакте с растворителями (чистая вода, силикатно-бикарбонатный раствор и рассол) в статических условиях и в проточных аппаратах в диапазоне температур 313–463 К. [346–349].

В настоящее время в России методики определения химической устойчивости высокоактивных отвержденных РАО изложены в ГОСТ Р 52126-2003, в соответствии с которыми для отвержденных ВАО (в форме стекла, керамики и др.) выщелачивание проводится в дистиллированной воде при температуре 298 К и 363 К в течение 1, 3, 7, 10, 14, 21, 28 дней и далее ежемесячно (при необходимости) со сменой в указанные сроки контактной воды до достижения постоянного значения скорости выщелачивания [350]. Следует отметить, что до принятия данного стандарта в стране действовал ГОСТ 29114-91, регламентирующий условия испытаний отвержденных РАО без ограничения уровня их активности и при использовании различных типов матричных материалов [344]. Так, кроме полностью аналогичной [350] методики испытаний отвержденных ВАО в стеклянных и керамических матрицах, для РАО в матрицах цемента и бетона выщелачивание должно было проводиться при 298 К, а для битумных компаундов - при 298 К и 313 К [344]. Следует отметить, что

информация о принятии новых стандартов для определения скорости выщелачивания радионуклидов из цементированных и битумированных РАО отсутствует, то испытания таких матриц проводят по-прежнему с использованием утратившего силу ГОСТ 29114-91 [316, 328, 329].

Важным свойством цементных матриц применительно к отверждению радиоактивных отходов является их устойчивость к радиационному облучению. К сожалению, приводимые в литературных источниках данные достаточно сильно различаются. Так, авторы работы [351] отмечают, что при дозах до 10^8 Гр не происходит изменения механических свойств цементных матриц. Однако в работе [332] на основании результатов рентгеноструктурного анализа делается заключение о том, что облучение дозой $6 \cdot 10^5$ кГр спровоцировало изменения минералогии и микроструктуры образцов портландцемента, что выразалось в уменьшении доли безводных фаз, увеличении содержания портландита ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) и геля С–S–Н, а также сопровождалось укрупнением пор. Авторы отмечают, что доза облучения, использованная в этой работе, была намного ниже, чем накопленные дозы, которые могут быть достигнуты в хранилищах РАО среднего и высокого уровня. По их мнению, поскольку в эксперименте наблюдались значительные изменения в цементной матрице, то реальные более высокие дозы могут привести к нежелательным изменениям в матрицах отвержденных РАО [332].

Для достижения заданных характеристик в состав портландцемента вводят различные добавки, влияющие на структуру и свойства отвержденных матриц. Так, например, для снижения скорости выщелачивания радионуклидов в цементную композицию предлагается вводить в виде добавок кембрийскую глину, бентонит, вермикулит, сланцы или цеолиты [50, 327, 331, 333, 338, 352–355]. В частности, в работе [331] содержится упоминание о работах, где рекомендуется использовать пуццолановые добавки для отверждения «сложных» отходы, включая тритийсодержащие ЖРО. Также в ряде работ предлагается использовать в качестве добавок органические полимерные материалы, например, стирол, метилметакрилат, полиэтиленимин, хитозан и др., а также комплексные добавки, что позволяет повысить прочностные характеристики цементного камня и снизить выщелачивание радионуклидов более, чем в 2 раза [329, 331, 353, 356]

При рассмотрении задачи использования цементных матриц для отверждения тритийсодержащей воды или в качестве противодиффузионных барьеров защиты хранилищ РАО принципиальным является вопрос о миграции трития в матрице и возможности его выделения в окружающую среду. Важность вопроса надежности локализации трития в цементных матрицах подчеркивается данными работы [73], в которой было отмечено образование водных тритиевых отходов при поступлении поверхностных и атмосферных вод в емкости хранилищ и контакте с тритийсодержащими ТРО. Учитывая отсутствие стандартов для определения выщелачивания трития из отвержденных РАО, в ряде работ предложены различные методики исследования диффузии трития в цементных и бетонных композитных материалах [342, 343, 354, 357–359].

В работе [360] проводилась оценка характеристик бетона как конструкционного материала. На основе сорбционных исследований, проводимых с использованием тритийсодержащих паров воды в потоке азота при контакте с частицами бетона различного размера, был рассчитан коэффициент диффузии НТО, равный $3,910 \cdot 10^{-11}$ м²/с. Основываясь на результатах экспериментов по длительному (до 6000 ч) выделению трития, авторы предложили механизм выделения трития из бетона, в соответствии с которым сначала тритий выделяется из капиллярной воды в течение приблизительно 100 ч, на второй стадии – из гелевой воды (до 1500 ч), а затем из воды кристаллогидратов цемента. При этом для температуры ~ 30 °С значения константы скорости реакции десорбции изменялись более чем на порядок, при $P=17,5$ Торр – $2,5 \cdot 10^{-4}$ мин⁻¹, $3,2 \cdot 10^{-5}$ мин⁻¹ и $5,8 \cdot 10^{-6}$ мин⁻¹ соответственно. Полученные значения наблюдаемой энергии активации при десорбции составили 1,7 ккал/моль для капиллярной воды, 8,2 ккал/моль для гелевой воды и 15,5 ккал/моль – для воды кристаллогидратов. [360].

В работе [342] предложен метод определения диффузии трития по результатам изотопного обмена воды в паровой фазе в камерах постоянной влажности, создаваемой ненасыщенными солевыми растворами при температуре около 293 К. Метка тритийсодержащей воды вводилась вначале в раствор LiCl, которая, испаряясь, обменивалась с водой, содержащейся в исследуемом образце из портландцемента. Скорость изотопного обмена и эффективный коэффициент диффузии трития в цементе рассчитывали по результатам анализа активности

солевого раствора. После достижения равновесия (когда раствора переставала изменяться) раствор LiCl в НТО заменяли на аналогичный раствор в воде без радионуклида и далее проводили мониторинг появления трития в солевом растворе. Полученные данным методом значения коэффициента диффузии трития для образцов портландцемента с водоцементным отношением 0,4 составили величины порядка 10^{-13} м²/с как для «прямых», так и «обратных» экспериментов. при этом авторами было отмечено, что уменьшение доли свободной воды в цементе с 0,29 до 0,08 снижает D_e более чем в 5 раз (с $5 \cdot 10^{-13}$ м²/с до $(0,8-0,9) \cdot 10^{-13}$ м²/с).

В работе [361] описан способ определения коэффициента диффузии трития методом изотопного обмена в жидкой фазе с использованием модельной смеси протий-дейтерий. Полученное значение $D_e \sim 10^{-11}$ м²/с авторы рассчитывали по снижению концентрации дейтерия в тяжелой воде с начальной концентрацией 99,5% при температуре 303 К.

В работах [354, 357] описан способ, основанный на определении диффузии жидкой тритийсодержащей воды через цементный блок с использованием ячейки, состоящей из двух камер, заполненных щелочным раствором, между которыми помещается исследуемый образец цементного блока толщиной несколько миллиметров. В одну из камер вводится метка трития в виде НТО, а во второй циркулирует поток раствора на основе воды природного изотопного состава. Для расчета коэффициента диффузии трития в цементной матрице авторы используют закон Фика. По данным [357], эффективный коэффициент диффузии трития (D_e) в исследованных цементных образцах изменяется с течением времени от $\sim 10^{-14}$ м²/с в первые 190 суток контакта с жидкой фазой до $\sim 2 \cdot 10^{-13}$ м²/с за 1478 суток, что обусловлено увеличением пористости материала. По данным [354], исследования, проводимые в течение 200 суток, показали, что добавление в состав цементной пасты на основе портландцемента 10% микрокремнезема позволяет снизить коэффициент диффузии трития примерно в 2 раза – с $2,56 \cdot 10^{-12}$ м²/с до $1,05 \cdot 10^{-12}$ м²/с, а для цементного раствора с содержанием песка 50% это влияние оказалось более выраженным и привело к снижению D_e в 5 раз (с $1,45 \cdot 10^{-12}$ м²/с до $0,26 \cdot 10^{-12}$ м²/с). Эти результаты хорошо согласуются с данными работы [343], где было проведено сравнение диффузии трития в цементных матрицах портландцемента с

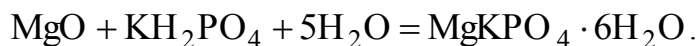
добавками микрокремнезема по методике, аналогичной [354]. В работе показано, что при водоцементном отношении $V/C=0,4$ введение в портландцемент 20% микрокремнезема снижает коэффициент диффузии трития в отвержденном образце с $2,56 \cdot 10^{-12} \text{ м}^2/\text{с}$ до $4,87 \cdot 10^{-13} \text{ м}^2/\text{с}$. При этом для образцов портландцемента с 10% добавкой микрокремнезема увеличение V/C от стандартного значения 0,4 до 0,5 привело к росту D_e с $1,05 \cdot 10^{-12} \text{ м}^2/\text{с}$ до $1,79 \cdot 10^{-13} \text{ м}^2/\text{с}$, а снижение V/C до 0,3 – в его уменьшению до $2,67 \cdot 10^{-13} \text{ м}^2/\text{с}$ [343].

В работе [358] предложена методика и представлены результаты определения коэффициента диффузии тритийсодержащей воды на границе раздела бентонит – свежееотвержденная цементная паста портландцемента, значение которого составило при комнатной температуре $(1-2) \cdot 10^{-11} \text{ м}^2/\text{с}$.

При анализе приведенных данных видно, что результаты определения коэффициента диффузии трития в матрицах одного типа, опубликованные в различных работах могут очень существенно отличаться друг от друга. Это также отмечалось в работе [362], где была предпринята попытка создания модели, описывающей миграцию трития в матрицах портландцемента с различным водоцементным отношением. По нашему мнению, эти различия могут быть вызваны как различающимся составом исходного цемента, используемого авторами, работающими в разных странах мира, так и способами отверждения матриц и методиками определения коэффициентов диффузии. Это обстоятельство является крайне значимым для условий России, где кроме отсутствия стандартов оценки качества цементных матриц применительно к отверждению тритийсодержащих ЖРО, состав исходных цементных смесей, выпускаемых различными производителями, как будет показано далее, могут существенно отличаться друг от друга.

В качестве альтернативы цементным матрицам для отверждения тритийсодержащих ЖРО могут быть рассмотрены матрицы на основе фосфатных вяжущих систем [363–371]. В последние годы внимание ряда специалистов в области обращения с РАО привлекает фосфатная керамика, образующаяся при взаимодействии оксида металла (меди, цинка, железа, магния, натрия, калия) с источником фосфат-аниона, в качестве которого можно использовать водные растворы ортофосфорной кислоты или кислых фосфатов [372]. В качестве примера

такого типа взаимодействия можно привести реакцию получения магний-калий-фосфатной матрицы - кристаллического гексагидрата двойного ортофосфата магния и калия – являющейся аналогом природных минералов монацита и апатита [363]:



В работах [367–369, 373, 374] предлагается использовать магний-калий-фосфатные матрицы для отверждения среднеактивных и высокоактивных высокосолевых РАО, содержащих актиноиды (Np, Pu, Am), продукты деления (Cs, Sr, I, Tc, Se) и продукты коррозии (Ni, Cr, Pb). При этом авторы отмечают высокую химическую устойчивость матриц по отношению к выщелачиванию в воду. Так, значения индекса выщелачивания (величина, равная отрицательному десятичному логарифму коэффициента диффузии) для ^{239}Pu , ^{237}Np , ^{241}Am составила 13–14, для ^{90}Sr , ^{137}Cs – 12–14, а для ^{99}Tc , ^{131}I и ^{75}Se – 10–11 [363]:. Аналогичные исследования проводились в работе [365] с использованием магний-натрий-фосфатных матриц.

В работе [370] предложено использовать сложные композиции фосфатной керамики для иммобилизации средне- и низкоактивных РАО. К достоинствам фосфатной керамики, по мнению авторов, следует отнести возможность включения высокой концентрации анионов, отрицательно влияющих на долговечность цементных монолитов, а также широкий спектр видов отходов, включая зольные остатки сжигания и ртутьсодержащие отходы [370]. В литературе приводятся результаты разработок различных типов низкотемпературных фосфатных матриц для отверждения РАО различной активности. Так, например, в работе [375] представлены результаты испытаний железо-фосфатной керамики применительно к иммобилизации технеция-99, содержащегося в эвтектической соли LiCl-KCl (конечного раствора отходов от пирохимической переработки отработавшего ядерного топлива) или в скрубберных растворах для улавливания отходящих газов. В работе [364] приведены результаты исследования теплофизических свойств и устойчивости в водной среде матриц $\text{Sr}_{0,5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ получаемого при иммобилизации РАО, содержащих ^{90}Sr , с использованием натрий-цирконий-фосфатной системы $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$. Для иммобилизации среднеактивных отходов, содержащих актиноиды, в работе [366] предлагается использовать материалы на основе фосфата кальция – хлорапатит $[\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}]$ и сподиозит $[\text{Ca}_2(\text{PO}_4)\text{Cl}]$,

продемонстрировавшие устойчивость исследуемых материалов при выщелачивании в воде.

В работе [371] предлагается использовать магний-калий-фосфатную керамику в качестве матрицы для быстрого отверждения жидких денитрированных ВАО как метода предотвращения распространения радиоактивного загрязнения после аварии на ядерных объектах. В работе показано, что при равном соотношении масс MgO и $\text{KН}_2\text{PO}_4$ и содержании ВАО до 50 мас.% через 3 и 24 часа прочность на сжатие матриц составляла 4,2 МПа и 13,2 МПа соответственно, а для отвержденного материала скорости выщелачивания Sr^{2+} и Cs^+ составляли 10^{-7} г/(м²·сут) и 10^{-4} г/(м²·сут), что соответствует значениям, характерным для остеклованных РАО. [371]

Учитывая достаточно высокую подвижность воды в цементных и низкотемпературных керамических матрицах, предлагаются также другие способы иммобилизации трития. Наиболее широко известным и простым является перевод трития из воды в органическое соединение путем взаимодействия НТО с карбидом кальция, в результате чего образуется тритийсодержащий ацетилен, который затем полимеризуют под действием γ -облучения или на катализаторе (CuO, при T=260°C) с получением тритированного полиацетилена. В результате реакции в ацетилен переходит примерно половина исходного трития, а остальная часть содержится в тритированном гидроксиде кальция. Тритированная вода может быть удалена из гидроксида кальция путем прокаливания при 350-400 °C и вновь направлена на стадию реакции с карбидом кальция. Также тритированный гидроксид кальция может быть непосредственно включен в цемент вместе с полученным тритированным полиацетиленом [376, 377]. В работах [378, 379] рассматриваются другие методы введения трития в молекулы органических полимерных материалов, таких как полиакрилонитрил, бакелит, полистирол и др. Основное направление работ связано с поиском реакций, приводящих к образованию устойчивых ковалентных связей трития с углеродом полимерных цепей, обеспечивающих надежную фиксацию радионуклида в материале полимера. В работе [380] предлагается проводить отверждение тритийсодержащей воды с использованием порошка боросиликатного стекла методом гидротермального горячего прессования. Авторы отмечают, что выщелачиваемость трития из полученных

матриц была ниже, а их прочностные характеристики выше, чем у традиционных цементных матриц.

В заключение данного раздела следует отметить, что альтернативные методы иммобилизации трития требуют дополнительных стадий переработки тритийсодержащей водных отходов для перевода радионуклида в другое химическое соединение, что требует дополнительных затрат на аппаратное оформление и энергообеспечение процесса. Таким образом, поскольку включение тритийсодержащей воды в цементные компаунды и матрицы низкотемпературной керамики является наименее затратным, можно считать перспективными исследования, направленные на снижение мобильности трития в этих материалах.

1.4. Выводы из литературного обзора

На основании анализа литературных данных можно сделать следующие выводы:

1. Проблемы обращения с тритийсодержащими водными потоками, образующимися на предприятиях ядерной отрасли, являются актуальными. Наибольшего внимания в настоящее время заслуживает задача очистки от трития больших объемов тритийсодержащей легкой воды, в которых содержание трития превышает допустимые пределы уровня вмешательства.

2. Задачи детритизации водных потоков и легководных жидких радиоактивных отходов могут быть решены только с использованием физико-химических методов разделения изотопов водорода. В качестве наиболее перспективных методов для решения данной задачи могут рассматриваться системы, в которых рабочим веществом является жидкая вода.

3. Химический изотопный обмен водорода с водой характеризуется высокими значениями однократного разделительного эффекта, однако вследствие использования в качестве второго рабочего вещества газообразного водорода, требует присутствия катализатора, и характеризуется повышенной взрывоопасностью.

4. Ректификация воды под вакуумом является наиболее безопасным с технологической и радиационной точек зрения способом разделения изотопов водорода, однако низкие значения коэффициента разделения требуют разработки

высокоэффективных контактных устройств с высокой производительностью и разделительной способностью.

5. Проблема обращения с низко- и среднеактивными тритийсодержащими отходами, образующимися при детритизации легководных потоков, является нерешенной и требует поиска новых подходов к их надежной иммобилизации для долговременного хранения или захоронения.

Глава 2. ХИМИЧЕСКИЙ ИЗОТОПНЫЙ ОБМЕН ВОДОРОДА С ВОДОЙ В КОНТАКТНЫХ УСТРОЙСТВАХ МЕМБРАННОГО ТИПА

2.1. Конструкционные особенности и состав контактных устройств мембранного типа для изотопного обмена в системе вода-водород

Химический изотопный обмен в системе вода-водород является одним из наиболее привлекательных с термодинамической точки зрения способов разделения изотопов водорода. Применительно к процессу детритизации технологических водных потоков и тритийсодержащих отходов, дополнительным его достоинством является тот факт, что одним из рабочих веществ данной системы является вода, т.е. очищаемый поток может напрямую подаваться в разделительную установку. Как было отмечено в главе 1, традиционные контактные устройства насадочного типа с гидрофобными гетерогенными катализаторами характеризуются невысокой пропускной способностью, что ограничивает масштабы их применения. Вследствие этого нами было разработано и запатентовано* контактное устройство мембранного типа (КУМТ), отличительной особенностью которого является отсутствие непосредственного контакта катализатора с жидкой водой, что позволяет использовать в его составе как гидрофобные, так и гидрофильные гетерогенные катализаторы активации молекулярного водорода [313, 315, 156]. Конструкционно это решается с использованием мембраны, не проницаемой для жидкой воды, т.е. либо обладающей гидрофобными свойствами [381, 382, 383, 384], либо содержащей в своем теле жидкую воду, удерживаемую с помощью водородных связей [151, 264, 150, 385, 386, 387, 388]. При этом мембрана должна обладать высокой химической и радиационной стойкостью, механической прочностью и хорошей проницаемостью для молекул воды.

Принципиальная схема конструкции КУМТ представлена на рисунке 2.1. Контактное устройство состоит из двух камер, разделенных плоской мембраной. В одну из камер подается жидкая вода, а во вторую, заполненную гетерогенным платинированным катализатором на гидрофобном или гидрофильном носителе,

* Розенкевич М.Б., Растунова И.Л. Контактное устройство для изотопного обмена водорода или углекислого газа с водой. Пат. № 2375107 Рос. Федерация. № 2008117569/12; заявл. 06.05.2008; опубл.10.12.2009. Бюл. № 3. 7 с.

противотоком к жидкости поступает водород, насыщенный парами воды. Таким образом, в каталитической камере происходит стадия изотопного обмена водорода с парами воды (стадия КИО) по реакции (1.2). Мембрана фактически является границей раздела фаз, и на ее поверхности происходит изотопный обмен между жидкой водой и паром (стадия ФИО) по реакции (1.3).

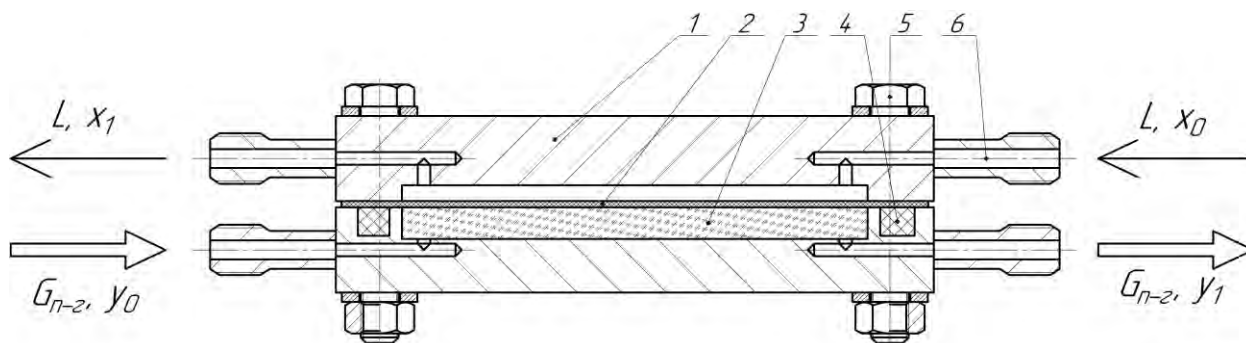


Рис. 2.1. Принципиальная схема устройства КУМТ:

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

В настоящей работе в КУМТ использовалась российская мембрана МФ-4СК, которая является аналогом всемирно известной мембраны Nafion, выпускаемой фирмой DuPont (США) [389, 390].

Перфторированная сульфокатионитная мембрана типа Nafion представляет собой разветвленную гидрофобную фторуглеродную цепочку с привитыми на боковых цепях гидрофильными сульфогруппами, структурная формула которой представлена на рисунке 2.2.

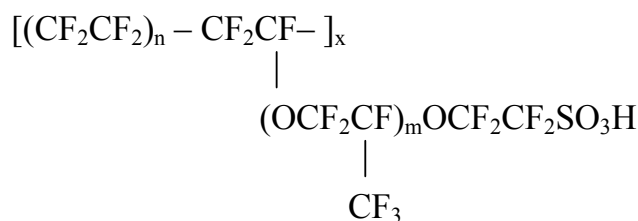


Рис. 2.2. Структурная формула мембраны типа Nafion ($m \geq 1$; $13 \geq n \geq 6$) [391, 392, 393].

В качестве количественной характеристики содержания сульфогрупп в полимере используется понятие эквивалентной массы, за которую принимают массу сухого полимера (в граммах), необходимое для нейтрализации 1 грамм-

эквивалента щелочи. Наиболее распространенными промышленными образцами являются мембраны Nafion с толщиной 115–212 мкм, с эквивалентной массой 1000–2000, соответствующей содержанию сульфогрупп на уровне 2–4 масс.%, – показателями, типичными для промышленных мембран типа Nafion [389, 394]. Основные требования к мембранам такого типа обусловлены их применением в электролизерах и топливных элементах и включают в себя следующие параметры: прочность на разрыв – не менее 150 кг/см²; сопротивление продавливанию – не менее 3,5 кг/см² при T=298 К, эластичность (относительное удлинение при растяжении – не менее 100% при 298 К); низкая газопроницаемость (проницаемость по водороду при 298 К не более 0,2 см³/см²·ч·атм); низкое удельное сопротивление (не более 20 Ом·см при 298 К), химическая и электрохимическая стабильность (мембрана устойчива к гидролизу при температуре не менее 373 К) [395, 396, 390, 387].

Одной из важнейших характеристик мембраны применительно к ее использованию в составе КУМТ, так же как и в качестве твердополимерного электролита, является содержание и поведение находящейся в ее теле воды. За счет наличия гидрофильных сульфогрупп при контакте мембраны с водой происходит ее набухание вследствие образования водородных связей –SO₃H…H₂O. Сорбированная вода образует в теле мембраны кластеры и протонпроводящие каналы (рис. 2.3а), пронизывающие тело мембраны и изменяющие геометрию расположения молекул полимера под действием сил упругого взаимодействия, а также механические и термодинамические свойства мембраны [391, 397, 398, 399]. Изучению структуры мембран типа Nafion и состояния воды в них посвящено большое количество работ [391, 397, 402, 400, 392, 393, 401, 403, 404, 405]. Одной из первых, описывающих состояние воды в мембране, была «кластерно-канальная» модель, разработанная американскими учеными В.Хсу и Т. Гирке, построенная в приближении минимизации как гидрофобного взаимодействия воды с фторуглеродной цепью, так и электростатического отталкивания ближайших сульфогрупп [391]. В соответствии с этой моделью, гидратированные сульфогруппы, находящиеся на боковых цепях фторуглеродной матрицы, образуют сферические кластеры диаметром порядка 4-5 нм, соединенные между собой узкими короткими каналами шириной около 1 нм (рис. 2.3-б). При этом

предполагается, что полимерные заряды встраиваются в раствор вблизи границы раздела между электролитом и основной фторуглеродной цепью, образуя области двойного электрического слоя. В модели было сделано допущение о присутствии воды в мембране в трех состояниях – непосредственно связанная с группой $-\text{SO}_3\text{H}$, находящаяся во втором слое окружения сульфогруппы и находящаяся внутри кластера [391]. В более поздних работах отмечалось, что указанные выше размеры каналов характерны для мембраны в сухом состоянии, а в набухшем их размеры увеличиваются и составляют от 5 до 30 нм [397, 387, 400, 392, 393]. По данным работ [391, 397], в ближней гидратной оболочке одной группы $-\text{SO}_3\text{H}$ находится до 6 молекул воды. На рисунке 2.3 представлены иллюстрации кластерно-канальной модели состояния воды в мембране Nafion.

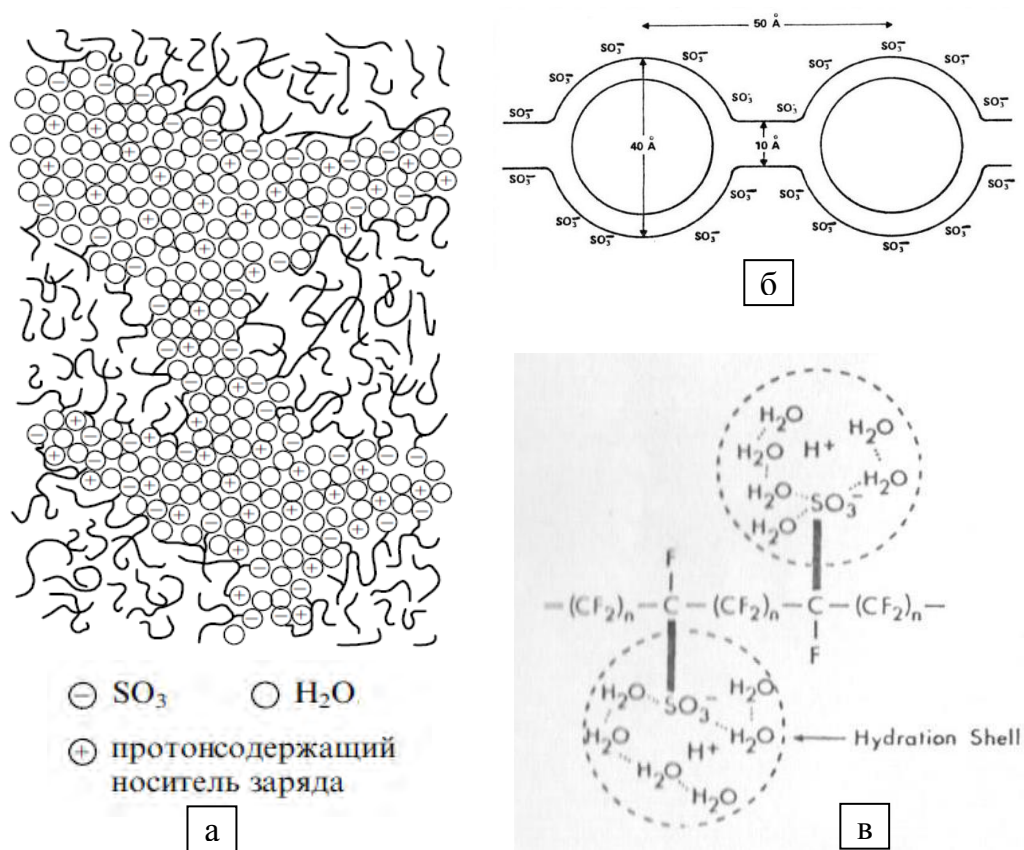


Рис. 2.3. Состояние воды в мембране Nafion: а – микроструктура протонпроводящих каналов [387]; б – кластерно-канальная модель [391]; в – схема кластерообразования [397]

В соответствии с данной моделью, увеличение эквивалентной массы мембраны сопровождается уменьшением диаметра кластеров воды и, следовательно, ее влагосодержания. По данным работы [391] для образцов Nafion (в Na-форме) с эквивалентной массой 950 и 1800, диаметр кластеров составлял

5,67 и 2,95 нм соответственно, при этом в них содержалась вода в количестве 42,0 и 6,3 г H₂O / (100 г сухого полимера). [391]. Такая зависимость хорошо согласуется с данными работы [397], в которой показано, что для стандартной мембраны Nafion (в H-форме) увеличение эквивалентной массы от 1100 до 1400 приводит к снижению содержания воды с примерно 40 до 25 г H₂O / (100 г сухого полимера).

Следует также отметить, что, вследствие наличия сульфогрупп, мембраны типа Nafion фактически представляют собой ионообменник, где подвижный водород легко обменивается с ионами металлов, присутствующими в растворах. По данным работ [391, 392, 401, 398, 399], модификация мембраны ионами металлов приводит к уменьшению размера кластеров и ее влагосодержания, при этом с увеличением размера модифицирующего иона его влияние становится более выраженным. Так например, для мембраны с эквивалентной массой 1200 при замещении H⁺ на однозарядные ионы Na⁺ или K⁺ размер кластеров уменьшался с 4,74 нм до 4,21 нм (для Na⁺) и 3,45 нм (для K⁺) что сопровождалось снижением содержания воды в мембране с 33,6 г H₂O / (100 г сухого полимера) до 21,0 и 8,7 г H₂O / (100 г сухого полимера) соответственно [391]. При этом в работе [399] отмечалось увеличение напряжения в мембране Nafion и снижение механической прочности в ряду ионных форм H⁺, Li⁺, Na⁺, K⁺, Cs⁺.

Таким образом, можно констатировать, что мембраны типа Nafion чувствительны к наличию примесей ионов металлов в воде, что накладывает специфические требования к предварительной очистке водных потоков при осуществлении изотопного обмена в КУМТ.

В настоящей работе использовались перфторированные сульфокатионитные мембраны МФ-4СК с эквивалентной массой 900-1300, получаемые путем сополимеризации тетрафторэтилена и сульфосодержащего перфторвинилового эфира и выпускаемые Акционерным обществом «Пластполимер» в виде пленок толщиной 50-300 мкм [405, 406].

Для осуществления реакции КИО (1.2) в контактных устройствах применяли два типа платинированных гетерогенных катализаторов – гидрофобный РХТУ-3СМ и гидрофильный корочковый Pt/Al₂O₃. В работе использовали гидрофобный катализатор РХТУ-3СМ (Pt/СДВБ), который был синтезирован на кафедре технологии изотопов и водородной энергетики РХТУ им. Д.И. Менделеева

[205], и промышленный гидрофильный корочковый катализатор ОПК-2 (Pt/Al₂O₃), выпускаемый Редкинским катализаторным заводом [407]. Характеристики носителей определяли методом БЭТ по изотермам адсорбции азота, а определение активной поверхности катализаторов – методом хемосорбции водорода [315]. Измерение каталитической активности образцов проводили в прямоточном термостатируемом реакторе при атмосферном давлении. Экспериментальную константу скорости реакции, являющуюся мерой активности катализатора, определяли с использованием кинетического уравнения реакции первого порядка:

$$-\ln(1-F) = -\ln\left(1 - \frac{y_0 - y}{y_0 - y_\infty}\right) = k \cdot \tau, \quad (2.1)$$

где F – степень обмена реакции КИО; k – экспериментальная константа скорости реакции КИО ($\text{м}^3_{\text{H}_2} / (\text{м}^3_{\text{кат}} \cdot \text{с}) = \text{с}^{-1}$); τ – время контакта паро-водородной смеси с катализатором (с); y_0 – концентрация тяжелого изотопа в водороде на входе в реактор; y – концентрация тяжелого изотопа в водороде на выходе из реактора; y_∞ – концентрация тяжелого изотопа в водороде, равновесная к его концентрации в парах воды на выходе из реактора.

Характеристики катализаторов представлены в таблице 2.1.

Таблица 2.1.

Характеристики катализаторов [315]

Параметр	РХТУ-3СМ*	ОПК-2
Носитель	сополимер стирола с дивинилбензолом (СДВБ)	γ - Al ₂ O ₃
Содержание платины, ω , масс. %	0,8	0,2
Диаметр гранул, d , мм	0,5–0,8	2,0–3,0
Удельный объем пор, $V_{\text{уд}}$, см ³ /г	0,45±0,09	0,32±0,06
Средний радиус пор, $r_{\text{ср}}$, нм	3,3	4,3
Удельная поверхность носителя, $S_{\text{уд}}$, м ² /г	270	150
Насыпная плотность, $\rho_{\text{нас}}$, г/см ³	0,3	0,8
Активная поверхность платины, S_{Pt} , м ² /г	0,31	0,2
Удельная поверхность платины, $S_{\text{уд}}$, м ² /м ²	1,15·10 ⁻³	1,3·10 ⁻³
Активность катализатора, k , с ⁻¹ (P=0,1МПа, T=348 К)	16,5±1,0	4,8±0,3
Наблюдаемая энергия активации реакции КИО, $E_{\text{акт}}$, кДж/моль	27,8 ± 2,0	100 ± 10

* Результаты определения каталитической активности опубликованы в статье: Овчаров А.В., Розенкевич М.Б., Растунова И.Л. Сравнительное исследование скорости каталитического изотопного обмена паров воды с водородом в изотопных смесях протий-дейтерий и протий-третий // Химическая технология. 2005. № 10. С. 4-7.

Как видно из представленных данных, каталитическая активность РХТУ-3СМ примерно в 4 раза превышает активность ОПК-2, что может быть обусловлено меньшим содержанием платины в гидрофильном катализаторе. При этом следует обратить внимание на аномально высокое значение наблюдаемой энергии активации, полученное для ОПК-2, на основании чего можно предположить, что лимитирующей стадией процесса является собственно реакция изотопного обмена между водородом и парами воды на активных центрах катализатора при отсутствии влияния диффузионной составляющей. На наш взгляд, это служит косвенным подтверждением «корочковой» природы катализатора, то есть распределения платины вблизи поверхности гранул катализатора.

Исследование каталитических характеристик РХТУ-3СМ проводилось с использованием изотопных смесей Н–D и Н–T, для которых значения наблюдаемой константы скорости реакции в пределах точности определения оказались равны. Величина наблюдаемой энергии активации для катализатора РХТУ-3СМ, приведенная в таблице 2.1, представляет собой усредненное значение $E_{\text{акт}}$, полученных для этих изотопных систем, и составляет $27,8 \pm 2,0$ кДж/моль. Такая величина $E_{\text{акт}}$ свидетельствует о том, что процесс происходит в переходной области, т.е. химическая реакция между водородом и парами воды осложнена диффузионной составляющей, и равенство наблюдаемых констант скоростей реакции может быть вызвано близкими значениями коэффициентов диффузии изотопных форм воды. При этом следует отметить, что полученное для катализатора РХТУ-3СМ значение наблюдаемой константы скорости намного превышает величину $k=5 \text{ с}^{-1}$, при которой, по литературным данным, стадия КИО не является лимитирующей для суммарного процесса изотопного обмена в системе вода-водород [27]. Таким образом, можно полагать, что при наличии эффективного катализатора влияние процессов, проходящих с участием мембраны, будет определяющим при изотопном обмене водорода с водой в КУМТ.

2.2. Методика проведения изотопного анализа

Экспериментальное определение массообменных характеристик изотопного обмена в мембранных контактных устройствах, а также характеристик катализаторов и мембран в составе КУМТ проводили с использованием воды с измененным изотопным составом по дейтерию в широком диапазоне концентраций. Для исследования системы протий-тритий в рабочие растворы вводилась метка трития на уровне трейсера.

2.2.1. Методика определения содержания дейтерия

Анализ изотопного состава стабильных изотопов водорода в пробах воды проводили с использованием спектральных методов анализа.

Определение содержания дейтерия в пробах воды проводили *методом атомной эмиссионной спектроскопии* с использованием дифракционного спектрофотометра ДСФ-8-3 с отражательной дифракционной решеткой 1800 штрихов/мм с площадью заштрихованной части 100×45 мм (разрешающая способность прибора для спектра первого порядка составляет $1,8 \cdot 10^5$) [408]. Для определения изотопного состава пробы использовали соотношение интенсивностей спектральных линий протия и дейтерия α -линии серии Бальмера атомного спектра водорода (длина волны $\lambda=656,275$ нм, величина изотопического смещения $\Delta\lambda_{H-D}=0,178$ нм).

Концентрацию дейтерия в пробе $c_{\text{изм}}$ (ат.%) определяли по уравнению:

$$c_{\text{изм}} = \frac{I_D}{I_H + I_D} \cdot 100\% \quad , \quad (2.2)$$

где I_H и I_D – интенсивность спектральных линий протия и дейтерия соответственно.

Вследствие несоответствия изотопного состава атомной плазмы в разрядной трубке прибора изотопному составу анализируемой пробы, полученные $c_{\text{изм}}$ могут не отвечать истинному изотопному составу пробы $c_{\text{ист}}$. Поэтому для определения истинного содержания дейтерия в анализируемых пробах с использованием эталонных образцов была получена градуировочная зависимость, справедливая в диапазоне $[D]=0,5-45,0$ ат. %:

$$c_{\text{ист}} = (0,97 \pm 0,01) \cdot c_{\text{изм}} + (0,033 \pm 0,002). \quad (2.3)$$

Для определения содержания дейтерия в пробах воды была разработана методика изотопного анализа методом инфракрасной (ИК) спектроскопии с

использованием ИК-Фурье спектрометра Nicolet iS10*. При разработке методики использовались эталонные пробы воды с концентрацией дейтерия от 0,485 ат.% до 99,85 ат.%, приготовленные весовым методом [409] из эталонной воды с [D] = 99,85 ат.%.

Методика анализа основана на зависимости характеристических частот колебаний от массы молекул. Наличие характеристической группы О–Н в молекуле воды дает возможность использовать для определения в ней содержания дейтерия метод колебательно-вращательной спектроскопии в абсорбционном варианте. В таблице 2.2 представлены значения волновых чисел для основных полос поглощения изотопозамещенных молекул воды в инфракрасной области излучения.

Таблица 2.2

Положение основных полос поглощения молекул жидкой воды в ИК-области [408, 410]

Изотопная разновидность воды	Волновое число полосы поглощения		
	Симметричное валентное колебание, $\tilde{\nu}_1, \text{см}^{-1}$	Деформационное колебание, $\tilde{\nu}_2, \text{см}^{-1}$	антисимметричное валентное колебание, $\tilde{\nu}_3, \text{см}^{-1}$
H ₂ O	3260	1645	3400
HDO	2500	1460	3400
D ₂ O	2189	1220	2500

Выбор полосы поглощения для проведения анализа изотопного состава следует проводить с учетом равновесия, которое устанавливается в соответствии с реакцией гомомолекулярного обмена воды:



с константой равновесия

$$K = \frac{[HDO]^2}{[H_2O] \cdot [D_2O]}, \quad (2.5)$$

которая, например при температуре 300 К, составляет $K=3,85$.

Количественное определение содержания дейтерия можно проводить с использованием уравнения Ламберта-Бугера-Бэра [408, 410]:

* Методика разработана совместно с А.Ю. Чеботовым и опубликована в статье: Растунова И.Л., Розенкевич М.Б., Чеботов А.Ю., Мосеева В.С. Использование ИК-спектроскопии для определения содержания дейтерия в воде // Альманах современной метрологии. 2018. Вып. 14. С. 211 – 222.

$$A_{\lambda} = \lg \frac{I_{0,\lambda}}{I_{\lambda}} = \varepsilon_{\lambda} \cdot c \cdot l, \quad (2.6)$$

где A_{λ} – оптическая плотность пробы при данной длине волны; $I_{0,\lambda}$ и I_{λ} – величины монохроматических световых потоков до исследуемого образца и после него соответственно; ε_{λ} – коэффициент экстинкции образца при данной длине волны; c – концентрация поглощающего свет вещества; l – толщина поглощающего свет слоя образца.

Обычно ИК-спектроскопия применяется для изотопного анализа воды при малом или высоком содержании дейтерия. В области высокой концентрации дейтерия (99,0 – 99,9 ат.%) принимают, что тяжелая вода состоит только из молекул HDO и D₂O, и для анализа используют полосу поглощения, соответствующую симметричному валентному колебанию с волновым числом $\tilde{\nu}_1 = 2500 \text{ см}^{-1}$. В области малых концентраций дейтерия (0,1 – 3,0 ат.%) учитывается содержание в смеси только молекул HDO и H₂O, и анализ проводится по полосе поглощения с $\tilde{\nu}_3 = 3400 \text{ см}^{-1}$, соответствующей антисимметричному валентному колебанию. [408, 410]

Наиболее привлекательными для изотопного анализа воды в области средних концентраций являются деформационные колебания, полосы поглощения которых для различных изотопных форм отличаются (см. табл. 2.2). Вид спектра поглощения воды, полученный в настоящей работе для проб с содержанием дейтерия от 0,45 ат.% до 99,85 ат.% (рис. 2.4), показал, что линии деформационных колебаний изотопных форм H₂O, HDO и D₂O с волновыми числами $\tilde{\nu} = 1645 \text{ см}^{-1}$, $\tilde{\nu} = 1460 \text{ см}^{-1}$ и $\tilde{\nu} = 1220 \text{ см}^{-1}$ при их регистрации на ИК-Фурье спектрометре Nicolet iS10 являются разрешенными и могут быть использованы для анализа.

На основании полученных спектров были построены графические зависимости оптической плотности от содержания дейтерия для всего диапазона концентраций, представленные на рисунке 2.5.

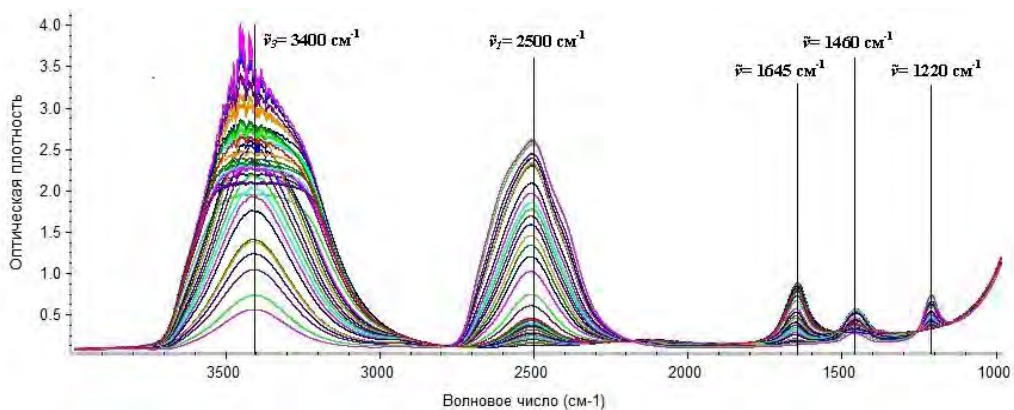


Рис. 2.4. Спектры поглощения воды с концентрацией дейтерия 0,485 – 99,85 ат.%

Анализ графиков показал, что зависимости оптической плотности для деформационных колебаний различных изотопных форм воды во всем исследованном диапазоне концентраций дейтерия хорошо описываются полиномом второй степени.

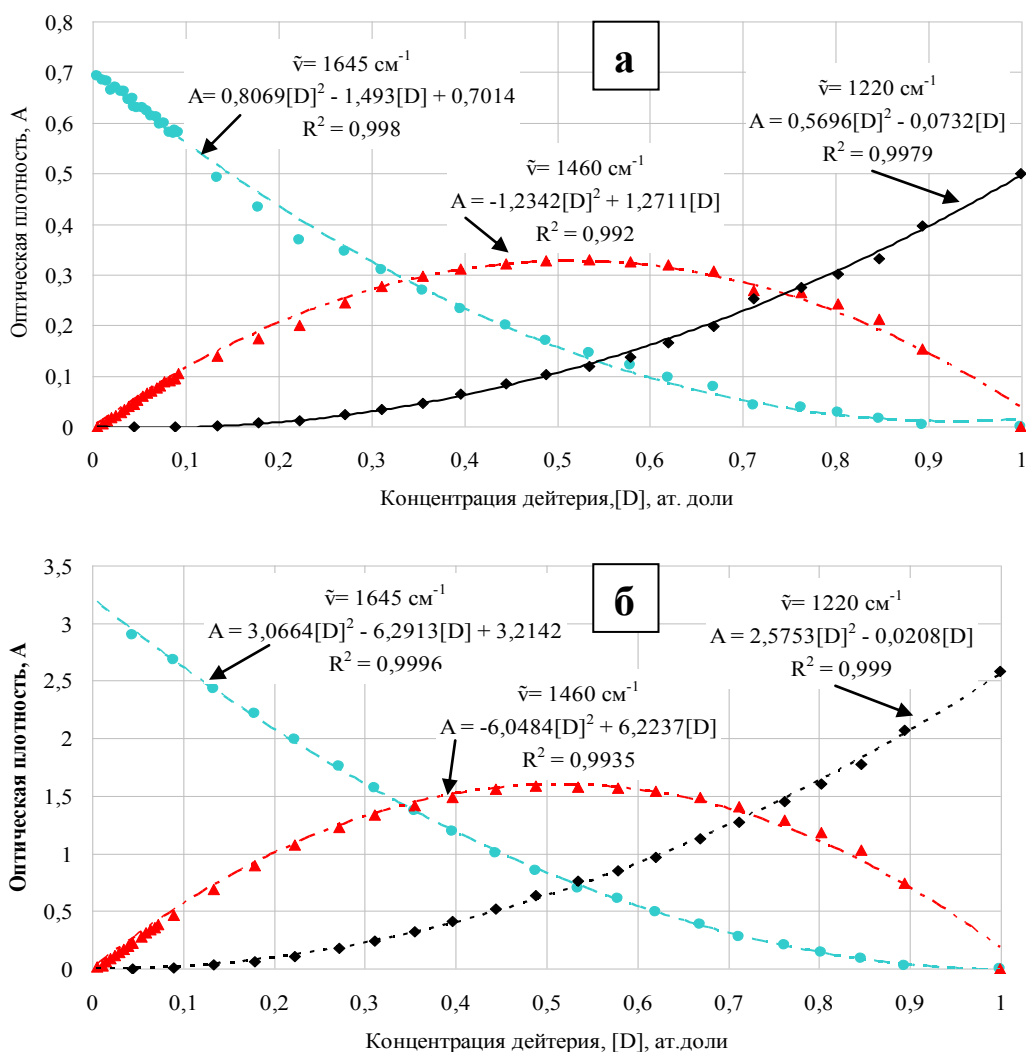


Рис. 2.5. Зависимость оптической плотности от концентрации дейтерия для деформационных колебаний воды: а – при $l=0,006$ мм; б – при $l=0,025$ мм

Путем обработки всего массива данных рис. 2.5 с учетом равновероятностного распределения изотопных форм воды, из уравнения Ламберта-Бугера-Бэра (2.6) были определены значения коэффициентов экстинкции $\epsilon_{[H_2O]}=117,5 \text{ мм}^{-1}$, $\epsilon_{[HDO]}=124,6 \text{ мм}^{-1}$, $\epsilon_{[D_2O]}= 89,6 \text{ мм}^{-1}$ при значениях $\tilde{\nu}=1645 \text{ см}^{-1}$, $\tilde{\nu}=1460 \text{ см}^{-1}$ и $\tilde{\nu}=1220 \text{ см}^{-1}$ соответственно.

С использованием полученных зависимостей был разработан алгоритм расчета концентрации дейтерия, блок-схема которого представлена на рисунке 2.6.

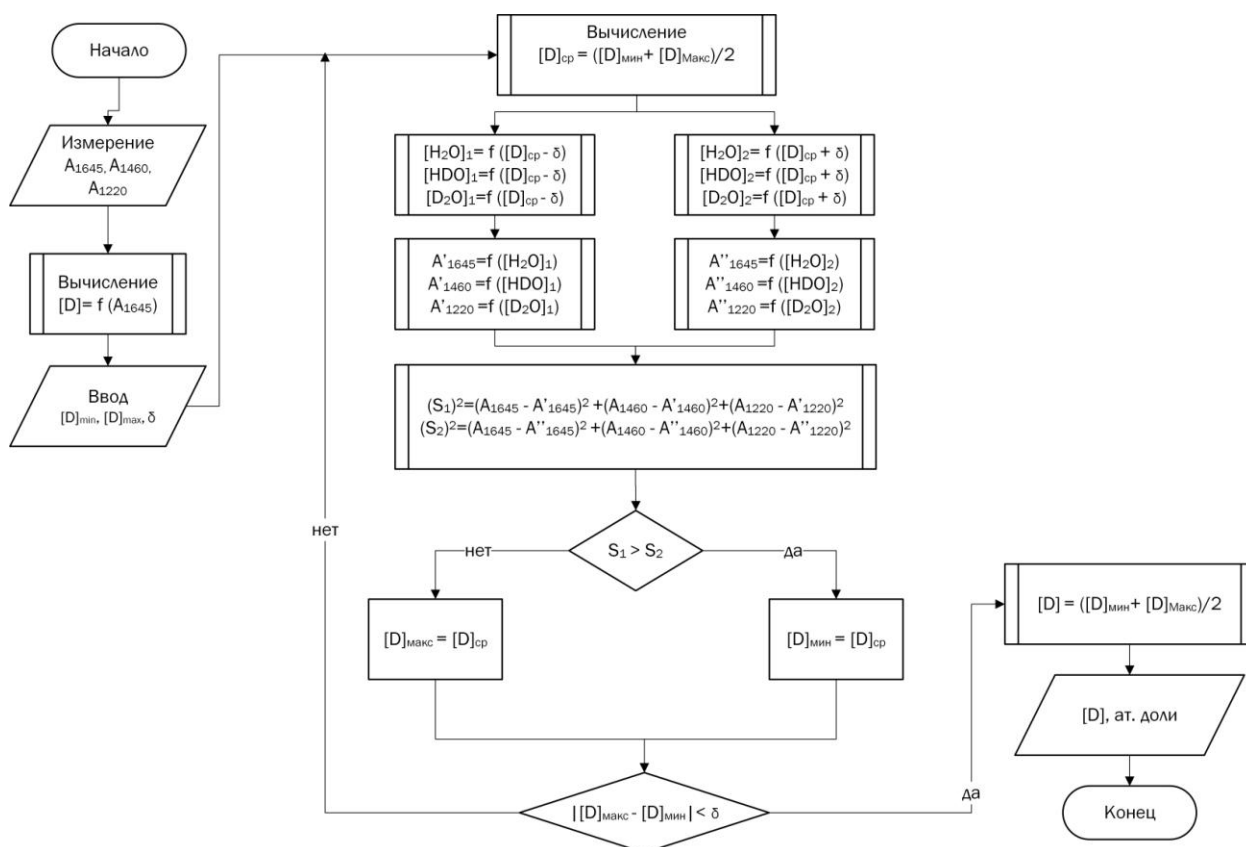


Рис. 2.6. Блок-схема алгоритма расчета концентрации дейтерия с использованием деформационных колебаний воды

Данный алгоритм был реализован в среде Mathcad. Верификация разработанной методики проводилась в широком диапазоне концентраций, с использованием специально приготовленных проб по методике, аналогичной использовавшейся для получения градуировочных растворов. Было показано, что относительная ошибка определения содержания дейтерия не превышает 3% во всем исследованном диапазоне концентраций.

2.2.2. Методика определения содержания трития

Определение содержания трития в пробах воды проводилось методом жидкостной сцинтилляции 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-бутоксипропилокси)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) ($\leq 2,5\%$). Для проведения анализа в радиометрическую кювету помещали 4,5 мл сцинтилляционного раствора и 0,5 мл исследуемой пробы воды. Средняя относительная ошибка анализа не превышала 3%.

2.3. Исследование процессов переноса воды в мембране МФ-4СК*

Наиболее распространенным способом исследования диффузии воды в протонпроводящих мембранах является использование изотерм сорбции–десорбции водяного пара [386, 389, 398, 387, 411, 412, 413, 414, 415, 416, 417].

В настоящей работе представлены результаты определения проницаемости мембраны МФ-4СК в контактных устройствах с плоской мембраной, с использованием двух методик. Для проведения экспериментов использовался КУМТ, из которого был удален катализатор, с объемом рабочих камер $V_{\text{жк}}=6,0 \text{ см}^3$ каждая. Камеры были разделены мембраной МФ-4СК толщиной 250 мкм, геометрическая площадь поверхности которой составляла $42,3 \text{ см}^2$. Перед началом исследования мембрану переводили в Н-форму путем кипячения в 10% растворе азотной кислоты в течение 1 часа, с последующим выдерживанием в ацетоне и кипячением в деионизированной воде.

*Первая** методика* была основана на определении скорости испарения воды с поверхности мембраны [310, 156, 315]. Суть ее заключалась в том, что в одну из

* Материалы данного раздела были получены совместно при выполнении кандидатской диссертации С.В. Прокуниным (научный руководитель к.т.н. И.Л. Растунова) и частично опубликованы в работе: Прокунин С.В. Детритизация воды методом химического изотопного обмена водорода с водой в контактных устройствах мембранного типа: Дисс. ... канд. техн. наук. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2010. 125 с.

камер КУМТ подавали поток жидкой воды, а в другую противотоком поступал поток сухого воздуха (L_2). По мере прохождения через парогазовую камеру воздух насыщался парами воды, отводимыми с поверхности мембраны, которые после выхода из КУМТ конденсировали. Отбор конденсата проводился после установления заданного температурного режима в КУМТ через равные промежутки времени в течение 1-2 часов. На рисунке 2.7 представлена типичная зависимость количества сконденсированных паров воды от потока сухого воздуха, которая имеет вид кривой с насыщением.

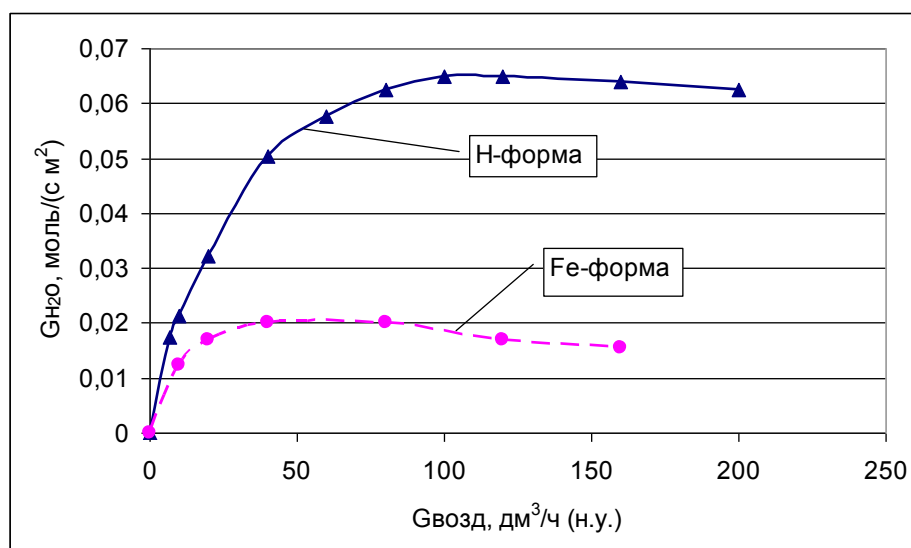


Рис. 2.7. Зависимость скорости испарения воды с поверхности мембраны МФ-4СК от потока воздуха при $T=363$ К

За проницаемость мембраны по воде (W^1) принимали максимальное количество паров воды, отводимое с единицы поверхности мембраны в единицу времени при заданной температуре. Значения проницаемости по воде мембраны в Н-форме, полученные по данной методике при 333 и 363 К, составили $(1,8 \pm 0,2) \cdot 10^{-2}$ моль/с·м² и $(6,5 \pm 0,2) \cdot 10^{-2}$ моль/с·м². Расчетные значения коэффициента диффузии воды в теле мембраны (D^1), полученные с использованием закона Фика (2.2), составили $(7,8 \pm 0,4) \cdot 10^{-7}$ см²/с и $(1,3 \pm 0,2) \cdot 10^{-6}$ см²/с при 333 К и 363 К соответственно [156]. Следует отметить, что такие значения коэффициента диффузии по порядку величин согласуются с литературными данными, полученными в результате сорбционных исследований [398, 415, 416]. Следует также отметить, что снижение проницаемости при замещении подвижного

** Методика была разработана совместно с О.М. Иванчуком и опубликована в статье: Розенкевич М.Б., Растунова И.Л., Иванчук О.М., Прокунин С.В. Скорость переноса воды через сульфокатионитовую мембрану МФ-4СК // Журнал физической химии. 2003. Т. 77. № 6. С. 1108-1112.

водорода в группе $-\text{SO}_3\text{H}$ мембраны на ион железа также согласуется с данными работ [391, 398]. Анализируя графические зависимости, представленные на рис. 2.7, следует обратить внимание на снижение скорости испарения воды с поверхности мембраны МФ-4СК при больших потоках сухого воздуха, причем для мембраны в Fe-форме эта тенденция проявляется в большей степени и при меньших потоках, чем для H-формы. По нашему мнению, это связано с частичным осушением мембраны, вследствие чего данная методика является не вполне корректной.

Вследствие этого нами была разработана *вторая методика*^{*} основанная на использовании изотопных меток. В данной серии экспериментов в одну из рабочих камер КУМТ подавали поток жидкой воды с природным изотопным составом (L_1), а через вторую циркулировал замкнутый поток воды с измененным изотопным составом (L_2). Для того, чтобы в ходе эксперимента изотопный состав воды в циркулирующем контуре практически не изменялся, объем воды в нем существенно превышал поток природной воды и составлял 1500 см^3 . Кроме того, для уменьшения градиента концентраций во второй рабочей камере величина потока L_2 существенно превышала L_1 . Отбор проб из потока L_1 осуществлялся через 1,5 часа после установления в системе заданного температурного режима. В качестве потока L_2 использовали воду, содержащую тритий на уровне 10^{-7} Бк/кг (НТО) и обогащенную дейтерием (HDO), а также тяжелым изотопом кислорода (H_2O^{18}). Изотопный анализ по дейтерию проводили методом атомно-эмиссионной спектроскопии на приборе ДСФ-8-3, по тритию – сцинтилляционным методом (см. раздел 2.2). Анализ изотопного состава проб по кислороду осуществляли масс-спектрометрическим методом на масс-спектрометре МИ-1309, для чего пробу воды переводили в аналитическую форму в виде CO_2 путем изотопного уравнивания ее с карбонатом натрия с последующим его разложением фосфорной кислотой [408].

Определение проницаемости ($W^{\text{II}}_{\text{H}_2\text{O}}$) мембраны МФ-4СК проводили при значениях потока воды с природным изотопным составом L_1 , равных 150, 300 и

^{*} Методика разработана совместно с С.В. Прокуниным и опубликована в статьях: Розенкевич М.Б., Растунова И.Л., Иванчук О.М., Прокунин С.В. Скорость переноса воды через сульфокатионитовую мембрану МФ-4СК // Журнал физической химии. 2003. Т. 77. № 6. С. 1108-1112.

600 мл/ч и температурах 298–343 К. Расчет величины проницаемости проводился с использованием следующих уравнений:

$$W^H = \frac{k \cdot V_{\text{яч}}}{S_M}, \quad (2.7)$$

$$-\ln(1 - F) = k\tau, \quad (2.8)$$

$$F = \frac{x_1 - x_0}{x_2 - x_0}, \quad (2.9)$$

где $V_{\text{яч}}$ – объем рабочей камеры ячейки (м^3); S_M – геометрическая площадь поверхности мембраны (м^2); k – экспериментальная константа скорости изотопного обмена, рассчитываемая по кинетическому уравнению первого порядка (с^{-1}); F – степень обмена, τ – время контакта, рассчитываемое как отношение потока L_1 к объему рабочей камеры КУМТ $V_{\text{яч}}$. (с); x_1 – концентрация тяжелого изотопа на выходе из КУМТ в потоке L_1 ; x_2 – в потоке L_2 , x_0 – природная концентрация тяжелого изотопа в воде (для дейтерия и трития принимали $x_0 \approx 0$).

Расчет коэффициента диффузии воды в теле мембраны проводился с использованием закона Фика в предположении о молекулярном механизме переноса молекул воды через мембрану:

$$M = \frac{D \cdot F_{\text{диф}} \cdot \Delta c \cdot \tau}{\delta}, \quad (2.10)$$

где M – количество вещества, диффундирующего через мембрану (моль); D – коэффициент диффузии ($\text{см}^2/\text{с}$); $F_{\text{диф}}$ – диффузионная поверхность (см^2); Δc – изменение концентрации вещества по толщине мембраны (моль/ см^3); τ – время контакта (с); δ – толщина мембраны (см).

Поскольку проницаемость характеризует максимальное количество вещества, диффундирующего через единицу поверхности мембраны, а перенос изотопозамещенных молекул воды (j) пропорционален движущей силе, то можно записать:

$$j = \frac{M}{\tau} = W^H \cdot S_M \cdot (x_2 - x_1), \quad (2.11)$$

где x_1 и x_2 – концентрации тяжелого изотопа в потоках L_1 и L_2 соответственно (атомные доли).

Поскольку диффузия воды в МФ-4СК проходит не по всему объему мембраны, а только по каналам, образованным кластерами воды, то, исходя из известных свойств мембраны типа Nafion [391, 397], было принято, что влагосодержание мембраны составляет 20 масс.%, а каналы имеют цилиндрическую форму; отсюда получаем, что диффузионная поверхность $F_{\text{диф}}$ составляет 27% от геометрической поверхности мембраны S_M .

Тогда окончательное выражение для расчета коэффициента диффузии воды через мембрану принимает вид:

$$D = \frac{W^{\text{II}} \cdot (x_2 - x_1) \cdot \delta}{0,27 \cdot \Delta c}, \quad (2.12)$$

где Δc – разность концентраций тяжелого изотопа в потоках L_2 и L_1 (моль/см³).

При изучении вопроса о механизме переноса воды через мембрану было выдвинуто два предположения. С одной стороны, химический состав боковых цепей полимера, образующего мембрану МФ-4СК, а также данные работ [391, 397, 396, 310- 312, 418, 390] позволяют предположить, что перенос изотопов водорода в наших экспериментах может осуществляться за счет протонного обмена между водородом сульфогруппы боковой цепи полимера и кластерной водой даже в отсутствие электропереноса. Второе предположение заключалось в возможности переноса воды посредством диффузии по молекулярному механизму. Для проверки данных гипотез измерение проницаемости мембраны было проведено с использованием воды с измененным изотопным составом как по водороду, так и по кислороду путем введения в циркулирующий поток L_2 метки кислорода-18 в виде молекул H_2^{18}O (см. табл. 2.3).

Таблица 2.3.

Сравнение характеристик изотопного обмена воды через мембрану МФ-4СК в различных изотопных системах при $T=298 \text{ K}$

Изотопная система	$k \cdot 10^4, \text{ c}^{-1}$	$W^{\text{II}} \cdot 10^2, \text{ моль/с} \cdot \text{м}^2$	$D \cdot 10^6, \text{ см}^2/\text{с}$
$\text{H}_2\text{O}-\text{HDO}$	$3,5 \pm 0,3$	$2,7 \pm 0,4$	$4,8 \pm 0,4$
$\text{H}_2\text{O}-\text{HTO}$	$3,7 \pm 0,2$	$2,9 \pm 0,2$	$4,9 \pm 0,4$
$\text{H}_2^{16}\text{O}-\text{H}_2^{18}\text{O}$	$3,5 \pm 0,2$	$2,7 \pm 0,2$	$4,5 \pm 0,4$

Как видно из данных таблицы 2.3, полученные значения константы скорости изотопного обмена и проницаемости мембраны в пределах точности эксперимента

совпадают для всех исследованных изотопных систем. Поскольку перенос изотопа ^{18}O может происходить только за счет молекулярной диффузии, совпадение значений k и W^{II} свидетельствует о том, что изотопный обмен водорода и кислорода воды через мембрану осуществляется путем переноса воды в молекулярной форме. Таким образом, можно констатировать, что использование закона Фика для оценки величины коэффициента диффузии воды в мембране МФ-4СК является корректным.

Представляется также интересным сравнить представленные в таблице 2.3 значения коэффициента диффузии с литературными данными, полученными для аналогичной мембраны в условиях электропереноса. По данным [396], коэффициенты диффузии воды, рассчитанные при электролизе 0,1 и 1,0 М растворов H_2SO_4 (плотность тока $1,27 \text{ mA/cm}^2$) при комнатной температуре, составили $5,1 \cdot 10^{-6}$ и $5,3 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{c}$. Как отмечают авторы, при столь малом значении плотности тока влиянием электропереноса можно пренебречь. Из сравнения видно, что значения коэффициентов диффузии воды, представленные в работе [396], хотя и незначительно, но превышают полученные нами величины. Это может быть обусловлено наличием дополнительной движущей силы процесса в виде разницы потенциалов в работе [396], поскольку каждый гидратированный протон в этих условиях переносит с собой до 6 молекул воды [151].

В таблице 2.4 представлены значения проницаемости мембраны по воде и коэффициентов диффузии, рассчитанные по скорости реакции изотопного обмена воды в изотопных системах Н–D и Н–Т в диапазоне температур 298–343 К.

Таблица 2.4.

Зависимость константы скорости изотопного обмена водорода, проницаемости и коэффициента диффузии от температуры для мембраны в H^+ -форме

Температура, К	Система Н-D			Система Н-T		
	$k \cdot 10^4, \text{ c}^{-1}$	$W^{\text{II}} \cdot 10^2, \text{ моль/с} \cdot \text{м}^2$	$D \cdot 10^6, \text{ см}^2/\text{с}$	$k \cdot 10^4, \text{ c}^{-1}$	$W^{\text{II}} \cdot 10^2, \text{ моль/с} \cdot \text{м}^2$	$D \cdot 10^6, \text{ см}^2/\text{с}$
298	$3,5 \pm 0,3$	$2,7 \pm 0,4$	$4,7 \pm 0,5$	$3,7 \pm 0,2$	$2,9 \pm 0,2$	$4,8 \pm 0,4$
313	$5,6 \pm 0,3$	$4,4 \pm 0,4$	$6,8 \pm 0,6$	$5,6 \pm 0,2$	$4,4 \pm 0,1$	$7,3 \pm 0,3$
333	$9,1 \pm 0,5$	$7,1 \pm 0,4$	$11,2 \pm 0,4$	$9,3 \pm 0,4$	$7,3 \pm 0,3$	$12,2 \pm 0,3$
343	$11,6 \pm 0,4$	$9,1 \pm 0,3$	$14,4 \pm 0,5$	-	-	-

На основании данных таблицы 2.4 было рассчитано значение наблюдаемой энергии активации процесса переноса воды через мембрану, которое составило

$E_{\text{акт}}=20\pm 2$ кДж/моль. Это позволяет предположить, что перенос воды в мембране осуществляется за счет диффузии, осложненной химической составляющей, что хорошо согласуется с кластерно-канальной теорией, согласно которой вода в мембране находится в связанном состоянии [391, 397,].

В заключение представляется интересным сравнить результаты, полученные по первой и второй методике. Так например, при $T=333$ К проницаемость, определенная методом испарения $W^I=3,8\cdot 10^{-2}$ моль/с·м², оказывается существенно ниже полученной методом изотопных меток $W^{II}=9,2\cdot 10^{-2}$ моль/с·м². Отсюда следует, что в первом случае существенное влияние на измеряемую величину оказывает стадия испарения воды с поверхности мембраны, что создает дополнительное сопротивление массопереносу и приводит к искажению характеристик транспорта воды через мембрану. Таким образом, можно заключить, что методика с использованием изотопных меток является более корректной и, как было показано выше, согласующейся с литературными данными.

Вследствие наличия сильно полярных групп $-\text{SO}_3\text{H}$ в боковых цепях полимера, мембрана МФ-4СК представляет собой ионообменник. Поэтому в ходе эксплуатации в разделительной аппаратуре она может загрязняться ионами различных металлов, образующихся в результате коррозии конструкционных материалов. В связи с этим, важной задачей является исследование проницаемости мембраны при ее модификации ионами металлов, а также возможность ее последующей регенерации*. В качестве модифицирующих мембрану ионов были выбраны Na^+ , Mg^{2+} , Fe^{3+} . Модификация проводилась путем выдерживания мембраны в водных растворах NaCl , MgCl_2 и FeCl_3 при комнатной температуре в течение 24 часов. Концентрация раствора подбиралась таким образом, чтобы содержание соли в растворе было существенно больше, чем общее содержание групп $-\text{SO}_3\text{H}$ в обрабатываемой мембране. После извлечения мембраны из солевого раствора ее промывали дистиллированной водой. Регенерацию модифицированной мембраны, то есть ее перевод в H-форму, осуществляли по методике, аналогичной ее первоначальной обработке, изложенной в начале данного раздела.

* Материалы данного исследования опубликованы в статье Розенкевич М.Б., Растунова И.Л., Прокунин С.В. Влияние циклов «модификация-регенерация» и заряда модифицирующего иона на водопроницаемость сульфокатионной мембраны МФ-4СК // Журнал физической химии. 2006. Т. 80. № 8. С. 1499-1502.

Исследование проницаемости мембраны проводили по второй методике с использованием изотопных меток, при температуре 333 К, последовательно для исходной, модифицированной и регенерированной мембраны. Поскольку, как было показано выше, перенос изотопа, характеризующий транспорт через мембрану, не зависит от состава изотопной системы, поэтому приведенные в настоящей работе экспериментальные данные представляют собой средние значения величин k , W^{II} и D для систем Н–D и Н–Т.

В таблице 2.5 представлены характеристики процесса переноса воды через мембрану при проведении последовательных циклов «модификация-регенерация» с использованием в качестве модифицирующего иона Fe^{3+} .

Таблица 2.5.

Зависимость константы скорости изотопного обмена и проницаемости при поведении цикла «модификация – регенерация» ионами Fe^{3+} , $T=313\text{ К}$

Состояние мембраны	$k \cdot 10^4, \text{ с}^{-1}$	$W^{II} \cdot 10^2, \text{ моль/с} \cdot \text{м}^2$	$D \cdot 10^6, \text{ см}^2/\text{с}$
Н-форма	$5,8 \pm 0,5$	$4,5 \pm 0,4$	$7,4 \pm 0,6$
1-я модификация	$4,3 \pm 0,1$	$3,4 \pm 0,1$	$4,7 \pm 0,4$
1-я регенерация	$11,5 \pm 0,6$	$9,0 \pm 0,5$	$12,7 \pm 0,5$
2-я модификация	$7,2 \pm 0,3$	$5,6 \pm 0,2$	$7,9 \pm 0,4$
2-я регенерация	$13,2 \pm 0,6$	$10,3 \pm 0,5$	$14,0 \pm 0,6$

Из представленных данных видно, что 1-я модификация мембраны ионами Fe^{3+} приводит к снижению ее проницаемости примерно в 1,3 раза, однако при ее регенерации величина проницаемости значительно увеличивается и оказывается примерно в 2 раза выше, чем у исходной мембраны. При повторной модификации и регенерации характер изменения проницаемости сохраняется. Следует отметить, что повторная модификация мембраны, хотя и приводит к уменьшению ее проницаемости, однако даже в Fe-форме она оказывается не ниже, чем была у исходной в Н-форме. При этом относительное увеличение проницаемости мембраны после второй регенерации оказывается значительно меньшим, чем после первой.

В ходе экспериментов было отмечено, что при модификации мембраны ионами железа её геометрические размеры по сравнению с Н-формой не изменялись, а после регенерации происходило увеличение линейных размеров

образца, сопровождающееся уменьшением его толщины. Следует отметить, что при первоначальной обработке мембраны перед проведением экспериментов, аналогичной процедуре регенерации, видимого изменения ее геометрии не наблюдалось. Таким образом, можно полагать, что изменение размеров происходит именно за счет внедрения и последующего вывода из тела мембраны ионов металла.

Для объяснения изменения геометрии мембраны обратимся к литературным данным [391, 399, 397]. В соответствии с кластерно-канальной теорией, исходная мембрана находится в «напряженном» состоянии, которое обусловлено упорядоченной структурой групп $-\text{SO}_3\text{H}$ за счет системы водородных связей между полимерными цепями.

В работах [399, 397] выдвинуто предположение о том, что при внедрении в структуру мембраны иона металла, за счет замещения иона H^+ в группах $-\text{SO}_3\text{H}$, происходит разрыв водородных связей и пространственная переориентация боковых цепей полимера, что приводит к нарушению первоначальной структуры мембраны. При регенерации мембраны, т.е. при обратном замещении иона металла на ион H^+ , первоначальная структура мембраны не восстанавливается (см. рис. 2.8).

На основании этого можно прогнозировать, что с увеличением заряда иона его влияние на изменение структуры и характеристики мембраны будет возрастать. Для проверки этого предположения образцы мембран МФ-4СК были подвергнуты циклам «модификации-регенерации» с использованием в качестве модифицирующих ионов Na^+ и Mg^{2+} . Полученные зависимости относительного изменения проницаемости мембраны представлены на рисунке 2.9.

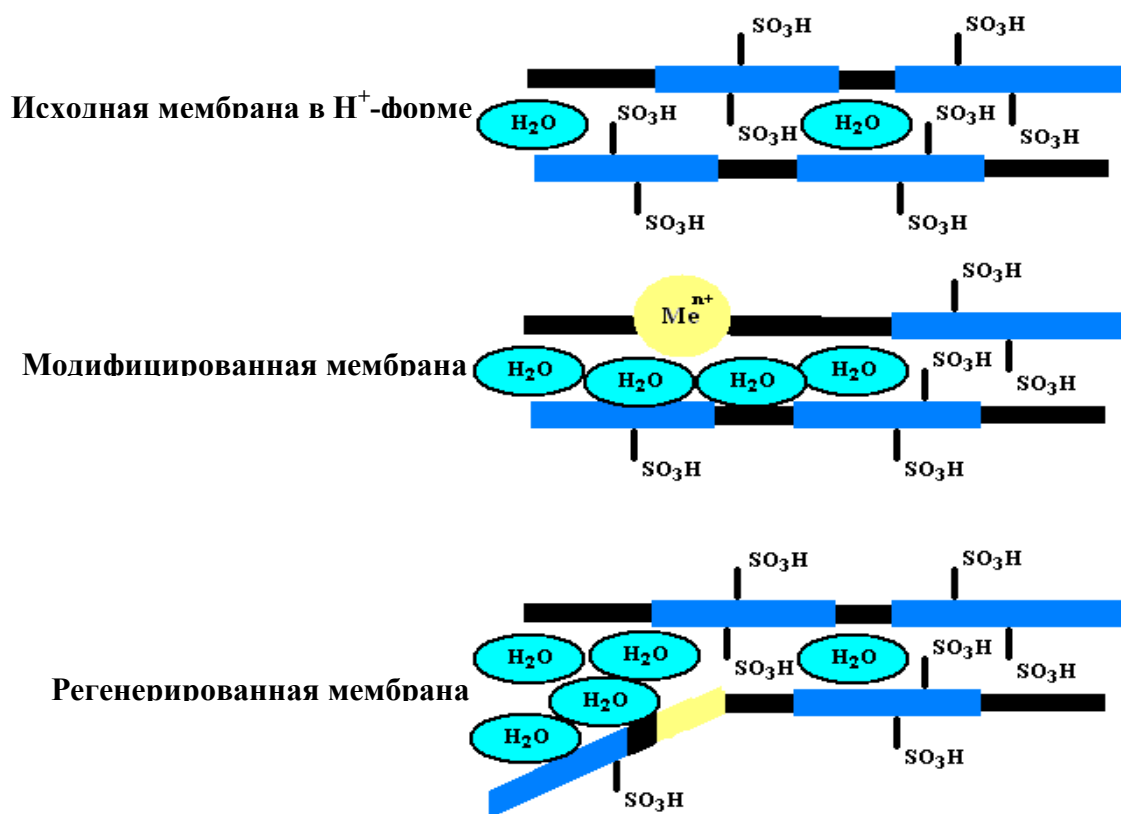


Рис.2.8. Иллюстрация изменения геометрии мембраны типа Nafion в результате цикла «модификация-регенерация»

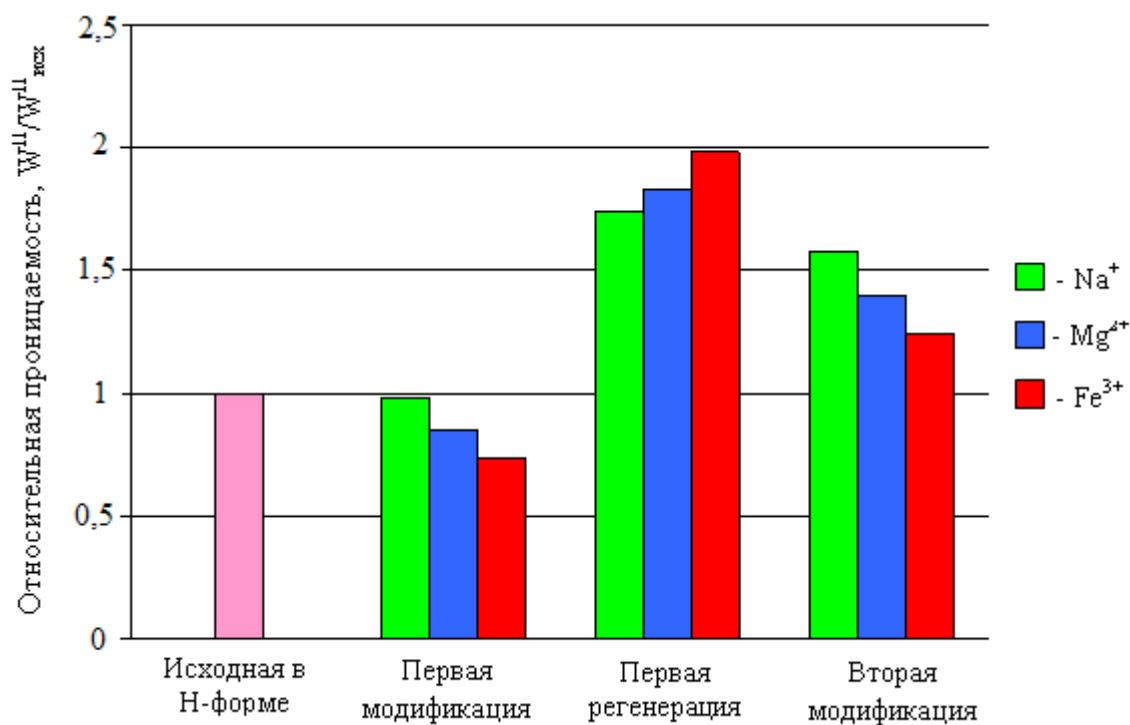


Рис. 2.9. Влияние цикла «модификация-регенерация» на проницаемость мембраны МФ-4СК

Из рисунка 2.9 видно, что отмеченная ранее тенденция к снижению проницаемости мембраны после модификации ионами металлов и ее росту при регенерации для всех модифицирующих ионов сохраняется, подтверждая высказанное ранее предположение о влиянии заряда модифицирующего иона на проницаемость.

Влияние количества циклов на относительную проницаемость мембраны МФ-4СК представлено на рисунке 2.10. Видно, что при использовании Fe^{3+} в качестве модифицирующего иона во время первого цикла проницаемость мембраны возрастает наиболее резко, а уже после второго цикла изменяется слабо и приближается к предельному значению. В случае использования ионов Na^+ и Mg^{2+} в течение всего эксперимента наблюдался рост проницаемости, при этом достижение величины, полученной в случае использования Fe^{3+} , требует проведения дополнительных циклов «модификации-регенерации». Таким образом, для увеличения проницаемости мембраны наиболее целесообразно использовать многозарядные ионы.

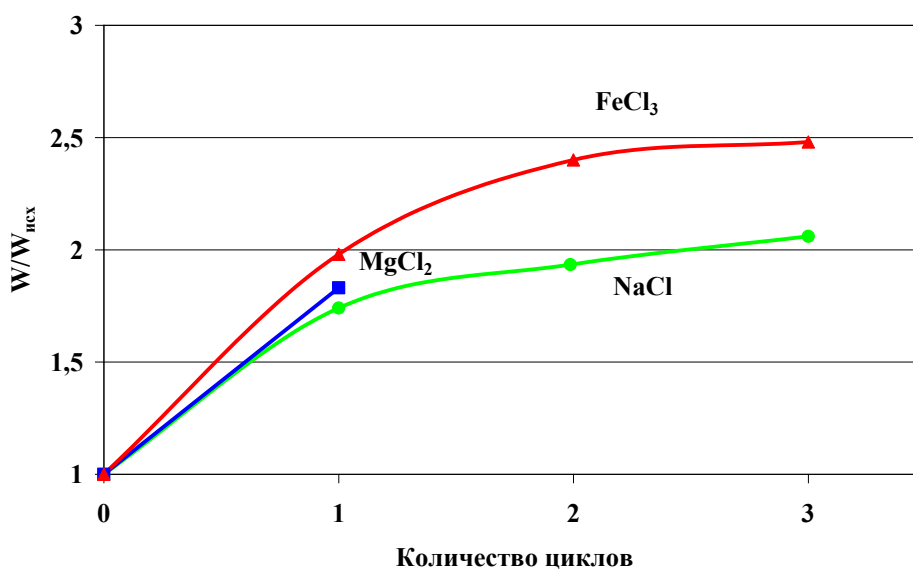


Рис. 2.10. Зависимость проницаемости мембраны от количества проведенных циклов «модификация-регенерация»

Исследование влияния аниона в модифицирующем реагенте на проницаемость мембраны проводили с использованием водных растворов NaCl и NaOH (см. рис. 2.11). Из рисунка видно, что при модификации мембраны с использованием гидроксид-иона ее проницаемость оказывается выше, чем при использовании аниона Cl^- . Также следует отметить, что в случае гидроксид-иона

наблюдается монотонный рост проницаемости как при регенерации, так и при внедрении модифицирующего иона. На наш взгляд, это может быть связано с тем, что гидроксид-ион образует дополнительные водородные связи в теле мембраны, что приводит к более значительному изменению ее структуры.

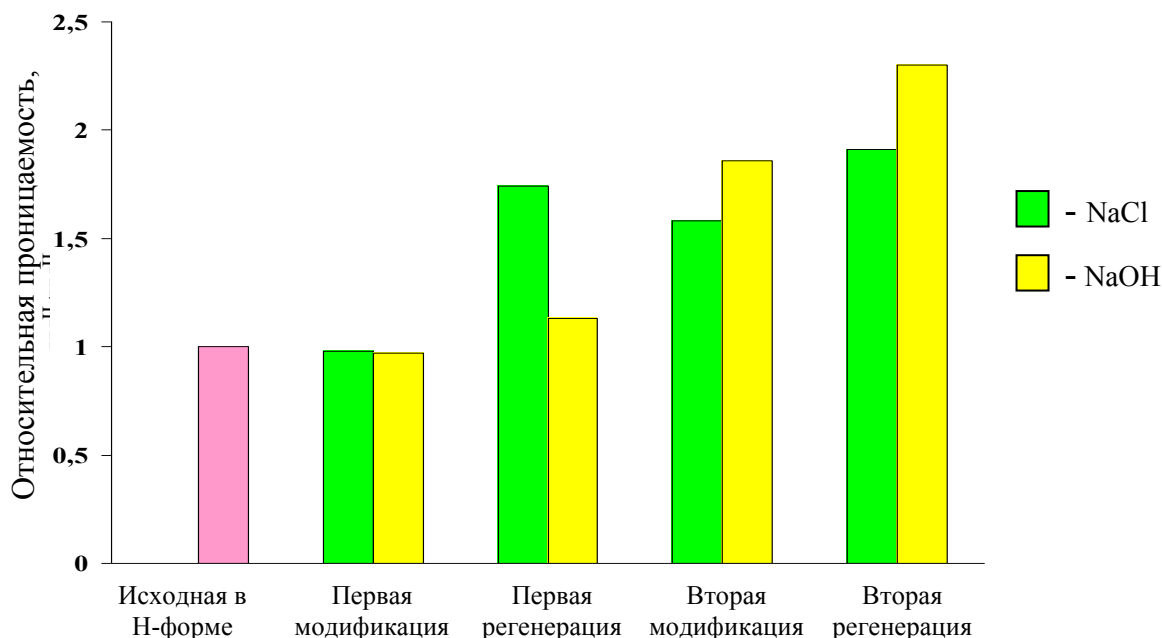


Рис. 2.11. Влияние аниона модифицирующего раствора на проницаемость мембраны

Как уже было отмечено выше, после регенерации мембраны происходит увеличение ее линейных размеров, сопровождающееся уменьшением толщины. В таблице 2.6 представлены значения проницаемости мембраны и коэффициента диффузии воды для мембраны МФ-4СК в Н-форме в зависимости от ее толщины.

Таблица 2.6

Влияние толщины мембраны МФ-4СК в Н-форме на перенос воды при $T=313\text{ K}$

Толщина мембраны, δ , мкм	$W^{\text{II}} \cdot 10^2$, моль/с·м ²	$D \cdot 10^6$, см ² /с
250	4,5±0,4	8,1±0,6
244	5,7±0,4	9,2±0,5
237	5,9±0,5	9,3±0,6
234	6,6±0,4	10,3±0,5
218	8,9±0,5	12,9±0,6
212	9,0±0,5	12,7±0,5
209	9,5±0,5	13,4±0,5
206	9,8±0,2	13,5±0,4
204	10,3±0,5	14,0±0,6
200	10,9±0,2	14,5±0,5
194	11,8±0,3	15,2±0,4

Из представленных данных видно, что с уменьшением толщины мембраны проницаемость и коэффициент диффузии воды в ней увеличиваются. Графическая интерпретация данных таблицы 2.6 представлена на рисунке 2.12; с ее использованием было получено расчетное уравнение зависимости коэффициента диффузии воды в мембране МФ-4СК в Н-форме при $T=313$ К от ее толщины:

$$D = (-0,1245 \cdot \delta + 39,3) \cdot 10^{-6}, \quad (2.13)$$

где D – коэффициент диффузии воды ($\text{см}^2/\text{с}$); δ - толщина мембраны в Н-форме (мкм).

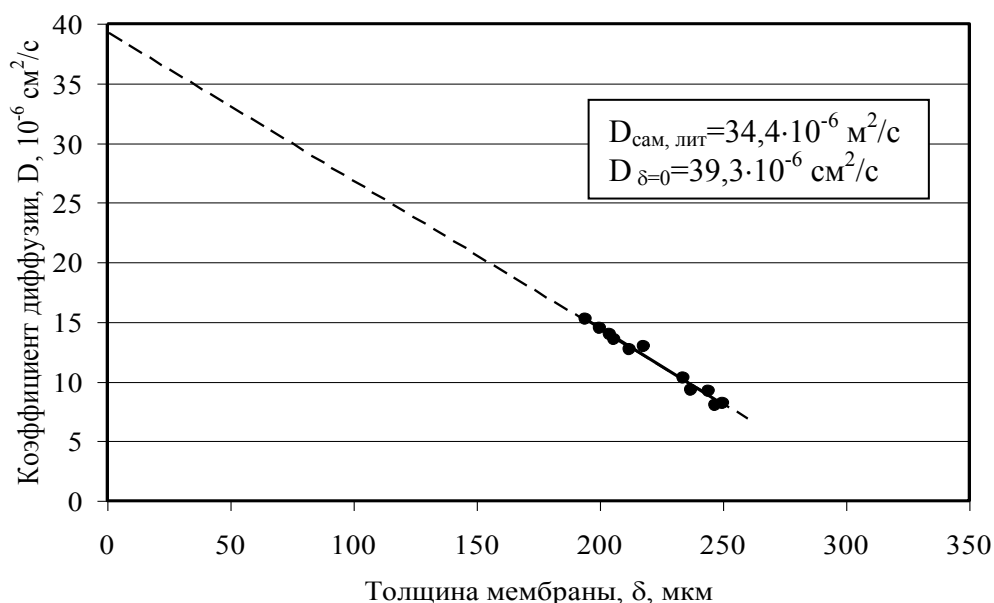


Рис. 2.12. Зависимость коэффициента диффузии воды в мембране МФ-4СК в Н-форме от ее толщины при $T=313$ К

При экстраполяции полученной прямой к нулевой толщине мембраны $\delta=0$ был получен коэффициент диффузии $D_{\delta=0}=39,3 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2/\text{с}$. По литературным данным [419], при температуре 313 К значение коэффициента самодиффузии воды составляет $D_{\text{H}_2\text{O}}=34,4 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2/\text{с}$, которое в пределах точности данного оценочного расчета совпадает с полученной нами $D_{\delta=0}$, что служит косвенным подтверждением корректности разработанной нами методики определения проницаемости мембраны методом изотопного обмена. На основании вышеизложенного можно сделать вывод о том, что величина проницаемости мембраны в Н-форме при прочих равных условиях в основном зависит от ее толщины.

Таким образом, проведенный комплекс исследований показал, что модификация мембраны ионами металлов и последующая ее регенерация приводит

к существенному увеличению проницаемости по воде, причем использование многозарядных ионов оказывает большее влияние на подвижность воды в мембране. Учитывая, что перенос воды через мембрану является обязательной составной частью процесса ХИО в системе вода–водород, можно прогнозировать повышение эффективности массообменных процессов в КУМТ, проходящих с участием мембраны, за счет предварительной подготовки МФ-4СК с использованием цикла «модификация-регенерация».

2.4. Исследование фазового и химического изотопного обмена в установках с независимыми потоками с КУМТ*

2.4.1. Описание лабораторной установки с одним КУМТ

Исследование массообменных процессов фазового и химического изотопного обмена проводили на лабораторной установке, принципиальная схема которой представлена на рисунке 2.13.

Основным элементом лабораторной установки является КУМТ (4) с мембраной МФ-4СК (геометрическая площадь 42,3 см², толщина исходной мембраны в Н-форме 250 мкм) и объемом рабочих камер 6 см³.

Поток воды L с измененным изотопным составом из емкости (8), с помощью мембранного насоса (9) поступает через теплообменник-подогреватель (10) в жидкостное пространство КУМТ (4). КУМТ и теплообменник-подогреватель помещены в воздушный термостат (16) с принудительной циркуляцией воздушных потоков, который обогревается с помощью ленточного углеродного нагревателя ЛУНГ. Регулировка температуры осуществляется автоматически с помощью измерителя-регулятора ТРМ-138 (Овен), в качестве первичных датчиков используются термопары типа ТХК (Т). На выходе из КУМТ вода попадает в насытительную колонну (3), заполненную спирально-призматической насадкой из нержавеющей стали с размером элементов 3x3x0,2 мм, где происходит насыщение парами воды входящего в КУМТ потока водорода (G) при температуре эксперимента. В случае необходимости насыщения водорода водой природного

* Данный раздел работы выполнен при частичной финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках Федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 гг. в рамках реализации мероприятия № 1.2.2 Проведение научных исследований научными группами под руководством кандидатов наук.. Государственный контракт № П1583 от 10.09.2009 г. «Детритизация легкой воды и кондиционирование жидких тритийсодержащих легководных отходов», руководитель проекта Растунова И.Л.

сепаратор (12), смешивается с атмосферным воздухом, нагнетаемым воздушным насосом (13), осушается в ловушке с силикагелем (14) и, пройдя через вентиль (26), направляется в пламенную горелку (7). Для измерения гидравлического сопротивления в установке газовой линии до и после КУМТ установлен дифференциальный манометр (ΔP). Для продувки установки перед началом экспериментов по исследованию ХИО, а также для исследования ФИО предусмотрен баллон с инертным газом (15), подключенный через редуктор (30) и регулирующий вентиль (31).

Во время эксперимента производили периодический отбор проб для изотопного анализа: окисленного в горелке (7) водорода (y); конденсата на выходе водорода из колонны (z); воды, выходящей из КУМТ (x). Также для изотопного анализа производился отбор проб питающей воды (x_0) из емкости (8). Концентрацию дейтерия или трития в парах воды (z_0), образующихся в насытителе (3), принимали равной равновесной к концентрации изотопа в воде, выходящей из КУМТ, или равной нулю при насыщении природной водой.

При введении изотопных меток в водород производился также отбор проб раствора электролита ($x_{эл}$), отбираемого через кран (29) из электролизера, и электролитического водорода (y_0), для чего на линии электролизер–колонна часть газового потока направляется через регулирующий вентиль (18) в пламенную горелку (7), где окисляется в токе электролитического кислорода.

Определение концентрации дейтерия и содержание трития в пробах проводилось методами, описанными в разделах 2.2.1 и 2.2.2.

2.4.2. Описание лабораторной установки с независимыми потоками

Исследование массообменных характеристик ХИО водорода с водой в КУМТ при различных давлениях и температурах проводилось на созданной нами лабораторной установке в колонне с независимыми потоками, изготовленной из нержавеющей стали, принципиальная схема которой представлена на рисунке 2.14.

Основным элементом установки является колонна, состоящая из трех КУМТ (элементы 1–3) с мембранами МФ-4СК, геометрическая поверхность каждой из которых составляла 25 см^2 . Объем каждой из рабочих камер КУМТ был равен 13 см^3 .

В нижней части колонны расположена колонка фазового изотопного обмена (4), заполненная насадкой СПН 2,5×2,5×0,2 мм для насыщения подаваемого в первое КУМТ (3) водорода парами воды, выходящей из колонны. Устройство (5) выполняет роль гидрозатвора и обеспечивает сплошность потока в колонне. Температурный режим в установке обеспечивается с помощью воздушного термостата (ТМ) с регулируемым электрообогревом и контролируется с помощью термодатчиков (Т).

В нижнюю часть колонны с КУМТ подается регулируемый поток водорода природного изотопного состава из баллона (9), величина которого устанавливается с помощью регулирующего вентиля (10) и контролируется по расходомеру (F). Выходящий из верхней части колонны водород в холодильнике-сепараторе (6) отделяется от паров воды, которые в виде конденсата смешиваются с питающим потоком воды и возвращаются в колонну. Далее водород поступает в пламенную горелку (16), предварительно осушаясь в сорбционной колонке с силикагелем (на схеме не показана), где окисляется в токе предварительно осушенного атмосферного воздуха, подаваемого компрессором (11).

Питающая установку вода с измененным изотопным составом подается из напорной емкости (7), в которой создается избыточное давление с помощью инертного газа (аргона) из баллона (18), контролируемое по манометру (17). Поток питающей воды устанавливается с помощью регулирующего вентиля (20) и контролируется по ротаметру (8). Выходящий из колонны поток воды охлаждается в проточном холодильнике (12) и поступает в приемную емкость (13), которая снабжена запорным вентилем (22). Отбор проб воды на выходе из колонны осуществляется с помощью пробоотборника (21).

В ходе эксперимента проводится отбор проб в виде воды для определения концентрации тяжелого изотопа водорода в выходящих из колонны потоке воды (x) и в окисленном в горелке (16) водороде (y).

Определение концентрации дейтерия и содержание трития в пробах проводилось методами, описанными в разделах 2.2.1 и 2.2.2.

2.4.2 Массообменные процессы в КУМТ при фазовом и химическом изотопном обмене воды *

Серия экспериментов, посвященных определению массообменных характеристик фазового и химического изотопного обмена воды в КУМТ (см. рис. 2.13), проводилась с использованием воды с концентрацией дейтерия ~ 10-11 ат.% и тритиевой меткой на уровне $8,9 \cdot 10^6$ Бк/л, при подаче в насытительную колонну (3) воды природного изотопного состава.

После достижения стационарного профиля концентраций в установке по результатам изотопного анализа рассчитывали следующие характеристики процессов ХИО (или ФИО) в КУМТ:

- Эффективность изотопного обмена в КУМТ рассчитывали как КПД по Мерффри [5]:

$$E_{\text{ХИО}} = \frac{y - y_0}{y^* - y_0} \cdot 100\%, \quad (2.14)$$

где y_0, y – концентрации дейтерия в водороде на входе и выходе из колонны (или одного КУМТ) соответственно (ат. доли) ($y_0=0$); y^* – концентрация дейтерия в водороде, равновесная выходящей из КУМТ жидкой воде с концентрацией x :

$$y^* = \frac{x}{x + \alpha \cdot (1 - x)}, \quad (2.15)$$

где α – коэффициент разделения ХИО (см. табл. 1.7).

- Число теоретических ступеней разделения (N) определяли графоаналитическим методом с использованием диаграммы Мак Кэба – Тиле [34, 420]:

$$N = \frac{\ln\left(\frac{a_2}{a_1}\right)}{\ln\left(\frac{\alpha}{\lambda}\right)}, \quad (2.16)$$

* Материалы данного исследования были опубликованы в работах:

Розенкевич М.Б., Растунова И.Л. Эффективность химического изотопного обмена между жидкой водой и водородом в мембранном контактном устройстве // Химическая промышленность. 2001. № 4. С. 23-27.
Растунова И.Л., Розенкевич М.Б., Третьякова С.Г., Прокунин С.В. Особенности фазового изотопного обмена воды в контактных устройствах мембранного типа // Химическая технология. 2010. Т. 11. № 9. С. 543-549.
Растунова И.Л., Розенкевич М.Б., Третьякова С.Г. Влияние состояния мембраны на эффективность фазового изотопного обмена воды в мембранных контактных устройствах / Перспективные материалы. 2011. № s10. С. 258–262.

где a_2 и a_1 – расстояние между рабочей и равновесной линиями в диаграмме Мак Кэба – Тиле на концах колонны или одного КУМТ ($a_2 > a_1$); $\lambda = \frac{G}{L}$ – мольное отношение потоков водорода (G) и жидкой воды (L).

- Число единиц переноса (ЧЕП):

$$N_y = \int_{y_0}^y \frac{dy}{y - y^*} = \frac{y - y_0}{\Delta y_{cp}}, \quad (2.17)$$

$$\Delta y_{cp} = \frac{(y^* - y) - (y_0^* - y_0)}{\ln \frac{y^* - y}{y_0^* - y_0}}, \quad (2.18)$$

где Δy_{cp} – средняя движущая сила; y^* и y_0^* – равновесные концентрации дейтерия или трития в водороде по отношению к их концентрации в жидкости в верхнем и нижнем сечении колонны или КУМТ.

- Коэффициент массопередачи рассчитывали по формуле:

$$K_{oy} = \frac{G_{п-г} \cdot N_y}{S_M}, \quad (2.19)$$

где $G_{п-г}$ – поток парогазовой смеси, проходящей через каталитическое пространство КУМТ при условиях эксперимента ($\text{м}^3/\text{с}$); S_M – геометрическая площадь поверхности мембраны в КУМТ.

При исследовании фазового изотопного обмена воды в КУМТ обработка экспериментальных данных проводилась по уравнениям (2.14) – (2.19), однако в этом случае вместо концентрации тяжелого изотопа водорода в водороде (y) использовали аналогичную концентрацию в парах воды (z) при замене α на коэффициент разделения в системе вода-пар (см. табл. 3.1). Кроме этого, при расчете коэффициента массопередачи в КУМТ в формуле (2.19) вместо потока пароводородной смеси $G_{п-г}$ ($\text{м}^3/\text{с}$) использовали величину потока паров воды $G_{\text{H}_2\text{O}}$ (моль/с), а вместо λ – мольное отношение потоков пара и жидкой воды $\lambda' = \frac{G_{\text{H}_2\text{O}}}{L_{\text{H}_2\text{O}}}$.

На первом этапе был проведен анализ влияния состава изотопной смеси на эффективность процесса фазового изотопного обмена в КУМТ. В эксперименте с потоком осушенного воздуха в качестве газа-носителя, равным $80 \text{ дм}^3/\text{ч}$ (н.у.), было

показано, что значения $E_{\text{ФИО}}$, полученные для изотопных систем Н–D и Н–Т, в пределах точности совпадают между собой и при $T=322$ К составляют $74\pm 2\%$ и $75\pm 2\%$, а при $T=333$ К – $57\pm 2\%$ и $55\pm 2\%$ соответственно. На основании этого результаты дальнейших экспериментов по ФИО представлены в виде средних значений, рассчитанных по результатам анализа проб по дейтерию и тритию.

При исследовании стадии фазового изотопного обмена в разделительной колонне изотопного обмена с катализатором, для исключения из рассмотрения стадии КИО, необходимо вместо водорода использовать какой-либо другой газ, не вступающий в реакцию изотопного обмена с водой. При этом вопрос о правомерности такой замены не очевиден вследствие существенного различия свойств (плотность, вязкость и др.) водорода и других газов [421]. В связи с этим нами проведено исследование с использованием в качестве газа-носителя воздуха, гелия и водорода (в эксперименте с водородом вместо катализатора использовали его носитель с нулевым содержанием платины), результаты которого представлены в таблице 2.7. Следует отметить, что в данной серии экспериментов использовали мембрану, подвергнутую циклу «модификация–регенерация» с использованием иона Fe^{3+} .

Таблица 2.7.

Влияние газа-носителя на эффективность фазового изотопного обмена в КУМТ:
 $T=333\text{K}$; $P=0,1$ МПа; $G_{\text{г-н}}=80$ дм³/ч (н.у.); МФ-4СК регенерированная

Газ-носитель	$E_{\text{ФИО}}, \%$	N	N_y	$K_{\text{оу}} \cdot 10^2, \text{ моль/с} \cdot \text{м}^2$
Воздух	64 ± 2	$0,46\pm 0,01$	$0,88\pm 0,03$	$5,0\pm 0,2$
Гелий	57 ± 2	$0,40\pm 0,01$	$0,76\pm 0,02$	$4,4\pm 0,1$
Водород	62 ± 2	$0,45\pm 0,01$	$0,85\pm 0,03$	$4,9\pm 0,2$

Из представленных данных видно, что в пределах ошибки эксперимента полученные значения совпадают. Полученные результаты хорошо согласуются с данными, полученными при исследовании ФИО в насадочной колонне, где также было отмечено отсутствие влияния используемого газа-носителя на массообменные характеристики процесса*. Таким образом, можно сделать вывод о том, что природа газа-носителя практически не влияет на эффективность фазового

* Результаты опубликованы в статье: Овчаров А.В., Растунова И.Л., Розенкевич М.Б. Влияние природы газа-носителя на эффективность фазового изотопного обмена воды // Сб. материалов 9-й Всероссийской (Международной) конференции «Физико-химические процессы при селекции атомов и молекул» 4-8 октября 2004 года, Звенигород. М.: ЦНИИАТОМИНФОРМ. 2004. С. 249-253.

изотопного обмена в КУМТ и исследование стадии ФИО в колонне с катализатором можно проводить с использованием инертных газов-носителей.

Влияние состояния мембраны, подвергшейся циклу «модификация-регенерация» с участием ионов Fe^{3+} , на эффективность стадии ФИО и полного химического изотопного обмена водорода с водой исследовали на лабораторном стенде с одним КУМТ (см. раздел 2.4.1), содержащим мембрану МФ-4СК площадью $42,3 \text{ см}^2$ и 6 см^3 катализатора РХТУ-3СМ (соотношение объема катализатора к поверхности мембраны $V_{\text{кат}}/S_M=1,42 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3/\text{м}^2$). Результаты представлены в таблице 2.8.

Таблица 2.8.

Влияние состояния мембраны на эффективность фазового и химического изотопного обмена в КУМТ с мембраной МФ-4СК:
 $T=333\text{К}$; $P=0,1 \text{ МПа}$; $\lambda=1$, изотопная система Н–Т

Состояние мембраны	Н–форма (исх.)	Fe–форма	Н–форма (регенер.)
Проницаемость по воде *			
$W^{\text{II}} \cdot 10^2, \text{ моль/с} \cdot \text{м}^2$	$7,3 \pm 0,4$	$5,2 \pm 0,1$	$14,6 \pm 0,5$
Фазовый изотопный обмен: газ-носитель – воздух; $G_{\text{г-н}}=80 \text{ л/ч (н.у.)}$			
КПД по Мэрффри, $E_{\text{ФИО}}, \%$	47 ± 2	37 ± 2	63 ± 3
ЧЕП, N_y	$0,59 \pm 0,02$	$0,44 \pm 0,01$	$0,88 \pm 0,03$
Коэффициент массопередачи, $K_{\text{ов}} \cdot 10^2, \text{ моль/с} \cdot \text{м}^2$	$3,3 \pm 0,1$	$2,5 \pm 0,1$	$5,0 \pm 0,2$
Химический изотопный обмен: $G=80 \text{ л/ч (н.у.)}$; $\lambda=1$; катализатор РХТУ-3СМ			
КПД по Мэрффри, $E_{\text{ХИО}}, \%$	44 ± 3	28 ± 2	$60,5 \pm 0,5$
ЧЕП, N_y	$0,52 \pm 0,03$	$0,31 \pm 0,02$	$0,83 \pm 0,03$
Коэффициент массопередачи, $K_{\text{ов}} \cdot 10^3, \text{ м/с}$	$4,3 \pm 0,2$	$2,5 \pm 0,1$	$6,8 \pm 0,2$
Коэффициент массопередачи, $K_{\text{ов}}^{\text{мол}} \cdot 10^2, \text{ моль/с} \cdot \text{м}^2$	$3,10 \pm 0,15$	$1,80 \pm 0,07$	$4,89 \pm 0,14$

* Значения пересчитаны с учетом температурного коэффициента по данным таблицы 2.5.

Из представленных данных видно, что характер изменения эффективности массообмена в КУМТ с мембраной, подвергнутой циклу «модификация – регенерация», как для процесса ХИО, так и для его фазовой составляющей совпадает с изменением проницаемости мембраны. На наш взгляд, это

свидетельствует об определяющем влиянии массопереноса через мембрану на эффективность изотопного обмена в КУМТ.

Следует, однако, отметить, что относительное изменение коэффициентов массопередачи стадий ФИО и ХИО нелинейно связано с изменением проницаемости. Так например, за счет полного цикла «модификация – регенерация» проницаемость МФ-4СК возросла примерно в 2 раза, в то время как увеличение K_{oy} в процессах ФИО и ХИО составило примерно 1,5 раза. Это можно объяснить вкладом дополнительных стадий массопереноса в КУМТ при проведении гетерофазных процессов. Так, для стадии ФИО это обусловлено изотопным обменом воды на границе раздела «мембрана–пары воды» и последующей диффузией пара в среде газа-носителя в ядро парогазового потока. Для процесса ХИО водорода с водой к рассмотренным выше стадиям сопротивления массопереносу, обусловленным ФИО, добавляется также диффузия паров воды от зерна катализатора, где произошла реакция ХИО, к поверхности мембраны, а также, вероятно, диффузионные процессы на поверхности и в зерне катализатора. Это позволяет прийти к заключению о существенном влиянии диффузионных стадий на процесс массопереноса в КУМТ.

С целью количественного сравнения коэффициентов массопередачи в КУМТ для исследованных процессов был проведен пересчет значения K_{oy} , рассчитанного по уравнению (2.19), с использованием потока паров воды G_{H_2O} (моль/с), соответствующего условиям эксперимента ХИО. Корректность такого пересчета, на наш взгляд, обусловлена тем, что в соответствии с реакциями (1.2)–(1.4) перенос изотопа в процессе ХИО из водорода в жидкую воду осуществляется за счет паров воды. Как видно из таблицы 2.8, полученная в результате пересчета величина $K_{oy}^{мол}$, отнесенная к потоку паров воды и характеризующая эффективность ХИО, оказалась ниже, чем K_{oy} для стадии ФИО и тем более ниже проницаемости мембраны по воде для всех образцов мембран. По нашему мнению, это может служить подтверждением сделанного ранее предположения о существенном вкладе диффузионных процессов в сопротивление массопереносу при изотопном обмене в системе вода–водород.

Влияние цикла «модификация-регенерация» также демонстрируется зависимостью коэффициента массопередачи ХИО от потока водорода для

мембраны в Н-форме до и после регенерации, представленной на рисунке 2.15. Видно, что рост K_{oy} с увеличением потока водорода для регенерированной мембраны носит более выраженный характер, чем для мембраны в исходном состоянии. При этом с уменьшением потока, т.е. с ростом времени пребывания парогазового потока в КУМТ, наблюдается тенденция к сближению абсолютных значений K_{oy} для обеих мембран. Представленные на рис. 2.15 данные согласуются с результатами таблицы 2.8 и подтверждают возможность интенсификации процесса ХИО в КУМТ за счет предварительной обработки мембраны в цикле «модификация-регенерация». Следует также отметить, что изменение потока водорода в диапазоне 20–120 $\text{дм}^3/\text{ч}$ (н.у.) соответствовало росту скорости парогазового потока в КУМТ от 0,07 м/с до 0,38 м/с в расчете на условия эксперимента.

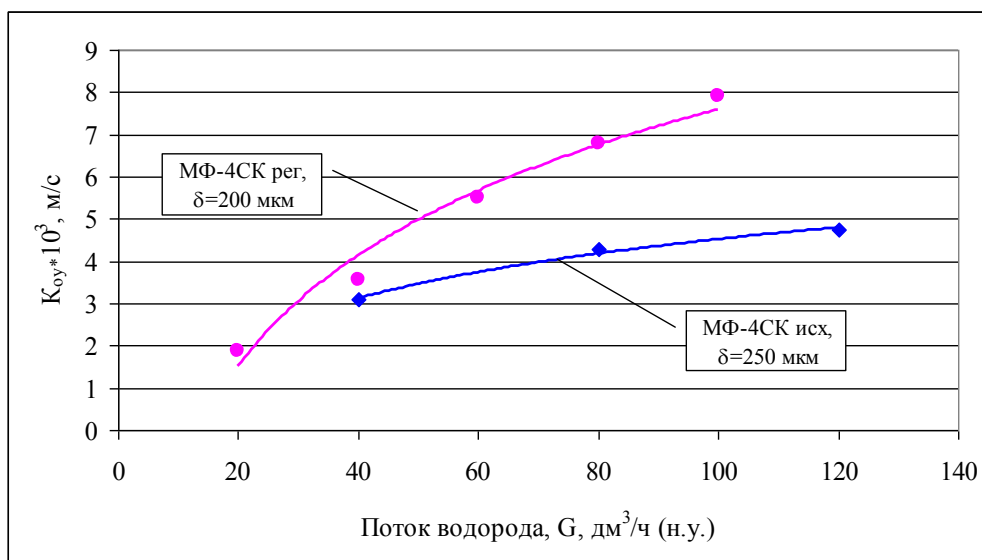


Рис. 2.15. Влияние потока водорода на эффективность массообмена ХИО в КУМТ с мембраной в Н-форме до и после цикла «модификация-регенерация»: $T=333 \text{ К}$; $P=0,1 \text{ МПа}$; $\lambda=1$; катализатор РХТУ-3СМ, изотопная система Н–Т

В таблице 2.9 представлены результаты исследования влияния температуры и потока водорода на эффективность массообмена в КУМТ, полученные для мембраны МФ-4СК в Н-форме без предварительной обработки.

Таблица 2.9.

Влияние условий процесса на массообменные характеристики ХИО в КУМТ: мембрана МФ-4СК в Н-форме; катализатор РХТУ-3СМ; изотопная система Н–D

Поток водорода, G, дм ³ /ч (н.у.)	$u_{п-г}^{лин}$, м/с *	ΔP , мм H ₂ O	$E_{хио}$, %	N	N_y	$K_{oy} \cdot 10^3$, м/с
T=333 К, P=0,1 МПа, $\lambda=1$, $\lambda'=0,27$						
40	0,126	130±8	59±2	0,45±0,02	0,75±0,04	3,08±0,11
80	0,252	150±12	44±1	0,31±0,01	0,52±0,02	4,27±0,12
120	0,378	175±15	34±2	0,23±0,02	0,39±0,03	4,74±0,26
T=345 К, P=0,1 МПа, $\lambda=1$, $\lambda'=0,55$						
40	0,160	140±15	63±1	0,50±0,01	0,81±0,02	4,20±0,09
80	0,318	165±14	47±2	0,34±0,02	0,56±0,03	5,81±0,27
120	0,477	180±10	39±1	0,27±0,02	0,45±0,02	6,98±0,20
T=358 К, P=0,1 МПа, $\lambda=1$, $\lambda'=1,45$						
40	0,261	145±12	66±2	0,53±0,03	0,86±0,03	7,27±0,29
80	0,523	185±13	50±1	0,38±0,01	0,60±0,02	10,20±0,21
120	0,784	195±10	41±1	0,29±0,02	0,48±0,02	12,08±0,38

* $u_{п-г}^{лин}$ – линейная скорость парогазовой смеси в расчете на свободное сечение парогазового пространства КУМТ

Из представленных данных видно, что с ростом потока водорода, а следовательно и скорости газа в КУМТ, число единиц переноса и теоретических ступеней разделения уменьшается, что обусловлено снижением времени контакта парогазовой смеси с катализатором и мембраной. Следует отметить, что при трехкратном увеличении скорости потока парогазовой смеси в КУМТ снижение ЧТСР и ЧЕП не превышает двух раз для всего исследованного диапазона температур. При этом время пребывания ($\tau_{конт}$) парогазовой смеси в КУМТ в исследованном диапазоне условий изменялось от 0,6 с (T=333 К, G= 40 дм³/ч) до 0,09 с (T=358 К, G=120 дм³/ч). Пересчет этих значений на величину константы скорости реакции изотопного обмена показал, что даже для $\tau_{конт}=0,09$ с необходимая активность катализатора составляет $k=11$ с⁻¹, что существенно ниже активности РХТУ-3СМ (см. табл. 2.1). Таким образом, можно сделать заключение о том, что стадия КИО при данных условиях не является лимитирующей стадией процесса ХИО в КУМТ. Следует также обратить внимание на то, что результаты, полученные в данной серии экспериментов, в пределах точности совпадают с данными таблицы 2.8, что подтверждает сделанное ранее предположение об отсутствии влияния изотопного состава на величину коэффициента массопередачи.

Температурная зависимость коэффициента массопередачи представлена на рис. 2.16.

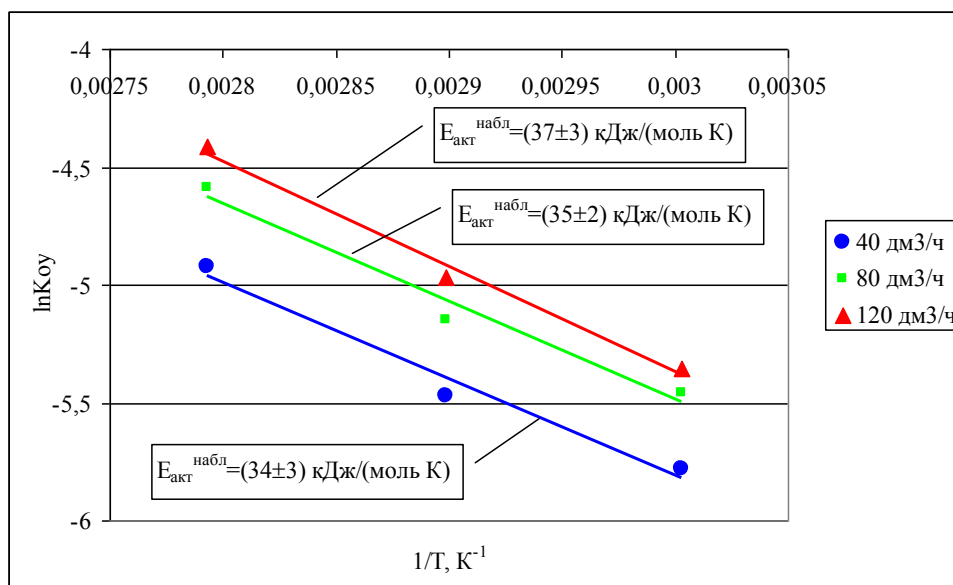


Рис. 2.16. Зависимость коэффициента массопередачи в КУМТ от температуры: P=0,1 МПа; λ=1; МФ-4СК в Н-форме; катализатор РХТУ-3СМ; изотопная система Н–D.

Обработка результатов эксперимента в аррениусовских координатах показала, что температурный коэффициент ХИО не зависит от величины потока водорода и составляет $E_{акт}^{набл}=(35±5)$ кДж/(моль·К). На основании этого можно сделать предположение о значительном влиянии диффузионных процессов на массоперенос в КУМТ.

2.4.4 Массообменные характеристики изотопного обмена водорода с водой в колонне с независимыми потоками с КУМТ

Исследование массообмена ХИО водорода с водой в более широком диапазоне условий проводилось на лабораторной установке, описание которой приведено в разделе 2.4.2. В работах использовали промышленную мембрану МФ-4СК в Н-форме толщиной 250 мкм без предварительной обработки и катализатор двух видов – гидрофобный РХТУ-3СМ и гидрофильный ОПК-2 (Pt/Al₂O₃). Все эксперименты данной серии проводили в системе Н – D с концентрацией дейтерия в питающем потоке ~10 ат.%.

Результаты исследования влияния потока водорода на эффективность массообмена в колонне с КУМТ при загрузке катализатора РХТУ-3СМ в количестве 13 см³/КУМТ ($V_{кат}/S_M=5,2·10^{-3}$ м³/м²) представлены в таблице 2.10.

Таблица 2.10.

Влияние потока водорода на массообменные характеристики ХИО в КУМТ:
изотопная система Н-D; $V_{\text{кат}}/S_M=5,2 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3/\text{м}^2$

G, дм ³ /ч (н.у.)	w, м/с *	РХТУ-3СМ			ОПК-2		
		N	N _y	K _{oy} ·10 ³ , м/с	N	N _y	K _{oy} ·10 ³ , м/с
T=358 K, P=0,1 МПа, λ=1, λ'=1,45							
20	0,17	1,18±0,05	1,89±0,03	4,50±0,06	1,20±0,02	1,92±0,02	4,58±0,08
40	0,43	0,85±0,03	1,36±0,02	6,50±0,10	0,89±0,03	1,43±0,01	6,82±0,06
80	0,68	0,59±0,04	0,94±0,04	9,11±0,16	0,58±0,02	0,93±0,02	8,86±0,11
120	1,02	0,45±0,02	0,71±0,02	10,22±0,09	0,43±0,01	0,70±0,02	9,95±0,05
T=400 K, P=0,3 МПа, λ=1, λ'=4,48							
20	0,14	1,57±0,10	2,37±0,02	4,70±0,44	1,55±0,06	2,33±0,08	4,62±0,8
40	0,28	1,24±0,08	1,87±0,15	7,40±0,08	1,25±0,04	1,88±0,04	7,46±0,07
80	0,57	0,94±0,08	1,41±0,10	11,20±0,11	0,90±0,08	1,35±0,05	10,71±0,05
120	0,85	0,79±0,04	1,15±0,12	14,19±0,0,05	0,74±0,06	1,11±0,07	13,23±0,06

* w – линейная скорость парогазовой смеси в расчете на свободное сечение парогазового пространства КУМТ

Из представленных в таблице 2.10 данных видно, что отмеченная ранее тенденция роста коэффициента массопередачи с увеличением потока водорода (см. табл. 2.9) сохраняется не только при атмосферном, но и при повышенном давлении. При этом важным является хорошее совпадение значений K_{oy} для экспериментов с одной и тремя ячейками КУМТ в сопоставимых условиях (T=358 K, P=0,1 МПа), что говорит о возможности масштабирования экспериментальных данных. При сравнении массообменных характеристик КУМТ с гидрофобным и гидрофильным катализаторами видно, что они в пределах точности совпадают, что позволяет сделать заключение об отсутствии влияния каталитической стадии на эффективность ХИО в данной серии опытов.

Типичный результат влияния соотношения $V_{\text{кат}}/S_M$ для обоих катализаторов на эффективность ХИО в КУМТ представлен в таблице 2.11. При изменении $V_{\text{кат}}/S_M$ в КУМТ помещали вклады для сохранения плотной упаковки катализатора.

Таблица 2.11.

Влияние потока водорода на массообменные характеристики ХИО в КУМТ:
 изотопная система Н–D; T= 358 К, P=0,3 МПа, G= 80 дм³/ч (н.у.), $\lambda=1$, $\lambda'=0,25$

$V_{\text{кат}}/S_M,$ м ³ /м ²	$w,$ м/с *	РХТУ-3СМ			ОПК-2		
		N	N_y	$K_{\text{оу}} \cdot 10^3,$ м/с	N	N_y	$K_{\text{оу}} \cdot 10^3,$ м/с
$5,2 \cdot 10^{-3}$	0,14	0,78±0,05	1,25±0,04	2,02±0,06	0,70±0,06	1,15±0,08	1,80±0,10
$2,6 \cdot 10^{-3}$	0,20	0,76±0,04	1,23±0,03	1,98±0,05	-	-	-
$0,8 \cdot 10^{-3}$	0,25	0,75±0,05	1,21±0,04	1,95±0,06	0,42±0,08	0,68±0,05	1,1±0,07

* w – линейная скорость парогазовой смеси в расчете на свободное сечение парогазового пространства КУМТ

Из представленных данных видно, что для катализатора РХТУ-3СМ уменьшение его количества в 6,5 раз (с 13 до 2 см³/КУМТ) не приводит к ухудшению массообменных характеристик ХИО, а в случае использования катализатора ОПК-2 (Pt/Al₂O₃) происходит резкое снижение эффективности процесса. На наш взгляд, это можно объяснить значительно более высокой активностью катализатора РХТУ-3СМ по сравнению с ОПК-2 (см. табл. 2.1). Вследствие этого можно предположить, что при загрузке гидрофильного катализатора $V_{\text{кат}}/S_M=0,8 \cdot 10^{-3}$ м³/м, начинает сказываться влияние обмена водорода с парами воды на активных центрах катализатора (стадия КИО).

Это предположение подтверждается температурными зависимостями в аррениусовских координатах для катализаторов РХТУ-3СМ и ОПК-2, представленных на рисунках 2.17 и 2.18 соответственно. Так, для катализатора РХТУ-3СМ (см. рис. 2.17) экспериментальные значения коэффициентов массопередачи при всех исследованных соотношениях $V_{\text{кат}}/S_M$ в пределах точности описываются одной прямой, а значение температурного коэффициента составляет $E_{\text{акт}}^{\text{набл}}=(31 \pm 2)$ кДж/(моль·К).

Температурные зависимости для катализатора ОПК-2 (см. рис. 2.18), полученные при соотношении $V_{\text{кат}}/S_M=5,2 \cdot 10^{-3}$ м³/м² (13 см³/КУМТ), показывают, что увеличение давления сопровождается снижением коэффициента массопередачи.

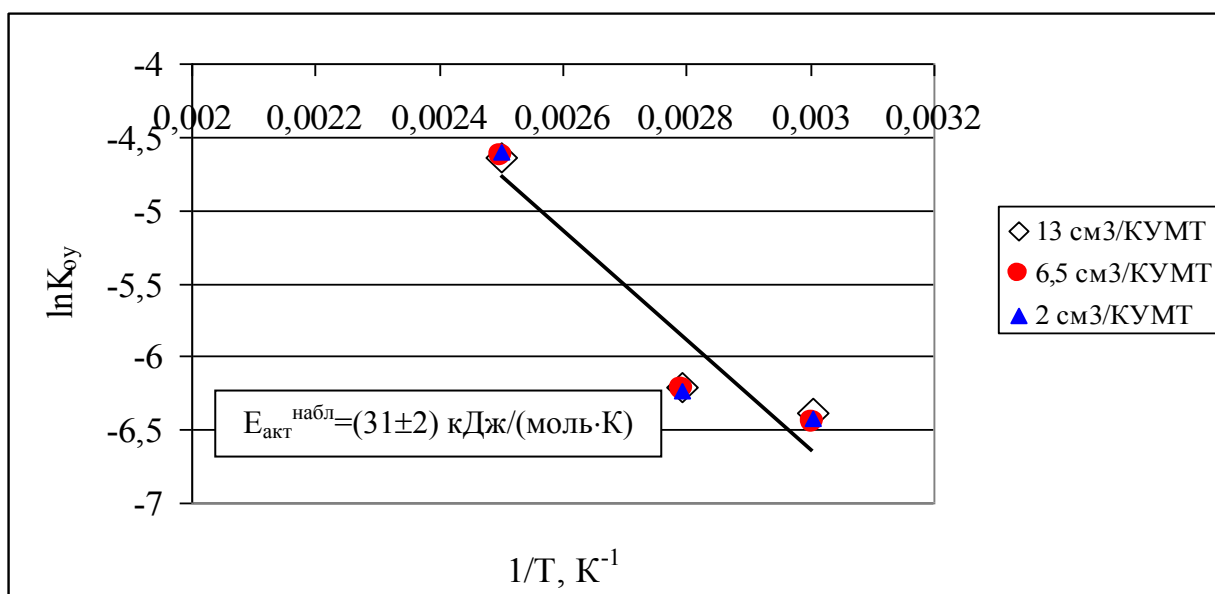


Рис. 2.17. Зависимость коэффициента массопередачи в КУМТ с катализатором РХТУ-3СМ от температуры: $P=0,3 \text{ МПа}$; $\lambda=1$; изотопная система Н–D

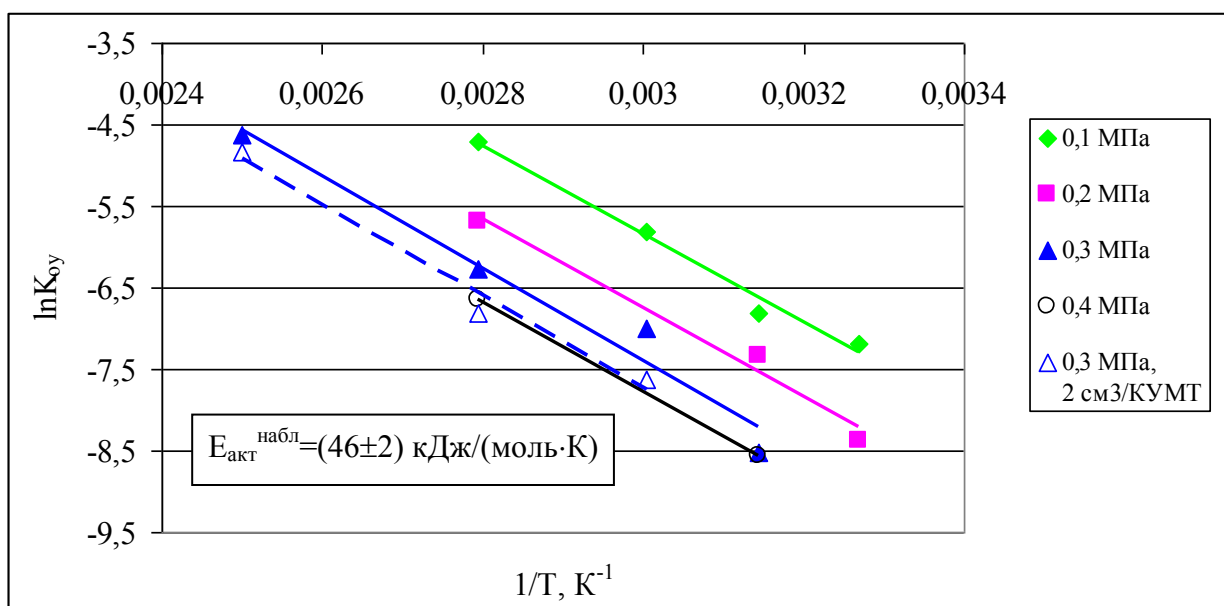


Рис. 2.18. Зависимость коэффициента массопередачи в КУМТ с катализатором ОПК-2 от температуры: $\lambda=1$; изотопная система Н–D

Из рисунка видно, что уменьшение количества катализатора также приводит к снижению K_{oy} (см. данные при $P=0,3 \text{ МПа}$), что хорошо согласуется с результатами таблицы 2.10. При этом следует отметить, что значения температурного коэффициента при всех давлениях, вне зависимости от количества катализатора, оказались близки между собой. Среднее значение температурного коэффициента для катализатора ОПК-2 составило $E_{акт}^{набл} = (46 \pm 2) \text{ кДж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$, что примерно в 1,5 раза превышает величину данного параметра для катализатора

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

В заключение данного раздела необходимо подчеркнуть, что работы с гидрофильным катализатором ОПК-2 проводились в течение длительного времени, при многократных циклах включения и выключения установки, сопровождающихся нагревом и охлаждением колонны, в условиях различного влагосодержания пароводородной смеси. При этом снижения эффективности работы КУМТ с ОПК-2 не происходило. Таким образом, можно констатировать, что в составе КУМТ гидрофильные катализаторы могут обеспечивать стабильную работу в процессе изотопного обмена между жидкой водой и водородом.

2.5: Анализ массообменных процессов в мембранных контактных устройствах

Ранее нами была разработана методика расчета массообменных характеристик процесса изотопного обмена водорода с водой в КУМТ, основанная на уравнении аддитивности сопротивлений массопереносу [315]. При разработке метода были выделены следующие стадии переноса изотопа в процессе химического изотопного обмена в КУМТ:

1. реакция изотопного обмена между водородом и парами воды на активных центрах катализатора (КИО) и внутренняя диффузия водорода и паров воды в порах катализатора;
2. диффузия обменявшихся на катализаторе с водородом паров воды от зерна катализатора к поверхности мембраны в парогазовом пространстве КУМТ;
3. фазовый изотопный обмен на поверхности мембраны;
4. диффузия молекул воды через мембрану;
5. диффузия молекул воды от поверхности мембраны в жидкостной поток в КУМТ.

Опираясь на экспериментальные данные, были сделаны допущения о том, что массообменные процессы в жидкостном пространстве КУМТ (стадия 5), диффузия воды через мембрану (стадия 4) и стадия КИО водорода с парами воды не оказывают влияния на суммарный процесс массопереноса в КУМТ, а процесс ХИО в КУМТ лимитируют диффузионные процессы, проходящие в парогазовом

пространстве (стадии 2÷3) и в порах катализатора. На основании этого было предложено уравнение расчета коэффициента массопередачи в парогазовом пространстве КУМТ следующего вида [315]:

$$\frac{1}{K_{oy}^{\text{расч}}} = \frac{1}{\beta_{п-г}} + \frac{1}{\lambda' \cdot \beta_{п}} + \frac{1}{\beta_{пп}} + \frac{1}{\beta_{М}}, \quad (2.20)$$

где $K_{oy}^{\text{расч}}$ – коэффициент массопередачи (м/с*); $\beta_{п-г}$ – коэффициент массоотдачи в ядре парогазового потока (м/с) (стадия 3); $\beta_{п}$ – коэффициент массоотдачи в порах катализатора (м/с) (стадия 1); $\beta_{М}$ – коэффициент массоотдачи в приграничном слое мембраны (м/с) (стадия 3); $\beta_{пп}$ – коэффициент продольного перемешивания, учитывающий отклонение от модели идеального вытеснения (м/с); λ' – мольное отношение потоков пар–водород, учитывающее концентрацию пара при различных температуре и давлении.

Для определения значений $\beta_{п-г}$, $\beta_{п}$ и $\beta_{пп}$ использовались критериальные уравнения расчета сопротивлений массопереносу в зернистом слое, а для расчета $\beta_{М}$ было предложено уравнение [315]:

$$\beta_{М} = 0,387 \cdot \frac{D_{п-г}}{l_{М}} \cdot Re_x^{0,804} \cdot Sc^{1,364}, \quad (2.21)$$

где $\beta_{М}$ – коэффициент массоотдачи в приграничном слое мембраны (м/с); Sc – критерий Шмидта; Re_x – критерий Рейнольдса в приграничном слое мембраны; $l_{М}$ – сумма диаметров мембран во всех КУМТ; $D_{п-г}$ – коэффициент диффузии в пароводородной смеси (м/с).

Анализ вклада отдельных стадий в общее сопротивление массопереносу показал, что, в соответствии с предложенной методикой расчета, в качестве лимитирующей стадии могут выступать диффузионные процессы в порах катализатора ($\beta_{п}$) или в приграничном слое мембраны ($\beta_{М}$), в зависимости от условий проведения процесса.

Верификация предложенной методики показала, что она адекватно описывает экспериментальные данные, полученные с использованием промышленной мембраны МФ-4СК в Н-форме ($\delta=250$ мкм) в широком диапазоне

* Здесь и далее коэффициент массопередачи и коэффициенты массоотдачи рассчитываются как перенос изотопа в единице объема пароводородной смеси (в расчете на условия эксперимента) в единицу времени, отнесенный к единице поверхности мембраны.

условий ($P=0,1-0,4$ МПа; $T=298-400$ К). При этом расхождение расчетных и экспериментальных данных не превышает $\pm 8\%$ для всего диапазона условий [315, 314].

Дальнейшие исследования показали, что в случае «отравления» мембраны ионами металлов, а также при ее регенерации, сопровождающейся изменением толщины и проницаемости, рассчитанные с помощью данной методики значения K_{oy} значительно отличаются от полученных в экспериментах. Так например, в работе [314] отмечалось, что экспериментальное значение $K_{oy} = 3,83 \cdot 10^{-3}$ м/с, полученное в лабораторной колонне детритизации воды, содержащей 10 КУМТ с регенерированной после модификации ионами железа мембраной, при $P=0,15$ МПа и $T=336$ К превышало расчетное почти в 2 раза ($K_{oy}^{расч} = 2,11 \cdot 10^{-3}$ м/с).

Следовательно, данный алгоритм не применим в случае использования мембран, прошедших цикл «модификация-регенерация», поскольку он не учитывает стадию переноса воды через мембрану. Полученные в настоящей работе данные по массообмену в КУМТ с модифицированными мембранами позволили внести в алгоритм расчета коррективы, учитывающие влияние состояния мембраны на эффективность массопереноса.

Для учета диффузионных процессов в теле мембраны при расчете коэффициента массопередачи в уравнение (2.20) был введен коэффициент массоотдачи, учитывающий перенос воды через мембрану (β_{MD}). Кроме этого, было сделано допущение о том, что при использовании активных катализаторов в количестве $V_{кат}/S_M > 0,8 \cdot 10^{-3}$ м³/м² изотопный обмен водорода с парами воды на активных центрах катализатора и транспорт веществ в зерне катализатора не являются лимитирующими стадиями. Тогда на основании высокой активности катализатора РХТУ-3СМ, а также корочкового типа катализатора ОПК-2, для которого характерно распределение активных центров катализатора на поверхности носителя или в непосредственной близости от нее, из уравнения (2.20) был исключен коэффициент массоотдачи в порах катализатора (β_n). Таким образом, процессы, связанные с катализатором (стадия 1), были исключены из методики расчета.

В результате уравнение (2.20) для расчета коэффициента массопередачи в КУМТ было приведено к следующему виду:

$$\frac{1}{K_{oy}} = \frac{1}{\beta_{п-г}} + \frac{1}{\beta_{пп}} + \frac{1}{\beta_M} + \frac{1}{\beta_{MD}}, \quad (2.22)$$

где K_{oy} – коэффициент масопередачи в КУМТ (м/с); $\beta_{п-г}$ – коэффициент массоотдачи в ядре парогазового потока (м/с); $\beta_{пп}$ – коэффициент продольного перемешивания, учитывающий отклонение от модели идеального вытеснения (м/с); β_M – коэффициент массоотдачи, учитывающий перенос воды с поверхности мембраны в парогазовый поток в ламинарном приграничном слое (м/с); β_{MD} – коэффициент массоотдачи, учитывающий диффузию молекул воды в теле мембраны (м/с); λ' – мольное отношение потоков пар–водород, учитывающее концентрацию пара при различных температуре и давлении.

Коэффициент массоотдачи в газовой фазе $\beta_{п-г}$ рассчитывается по уравнению:

$$\beta_{п-г} = \frac{D_{п-г} \cdot Nu}{d_3}, \quad (2.23)$$

где $D_{п-г}$ – коэффициент диффузии в парогазовой смеси (м²/с), Nu – критерий Нуссельта; d_3 – эквивалентный диаметр (м).

Коэффициент массоотдачи, учитывающий продольное перемешивание ($\beta_{пп}$), т.е. отклонение от режима идеального вытеснения в парогазовом пространстве КУМТ, рассчитывается по формуле:

$$\beta_{пп} = 0,0567 \cdot \frac{w}{1-\varepsilon} \cdot Re^{0,22}, \quad (2.24)$$

где ε – порозность, w – скорость парогазового потока через слой катализатора, (м/с); Re – критерий Рейнольдса потока парогазовый смеси в слое катализатора в КУМТ.

Уравнение для расчета сопротивления массопереносу в приграничном слое мембраны, использовавшееся в работе [315], после корректировки эмпирических коэффициентов приобрело вид:

$$\beta_M = 0,619 \cdot \frac{D_{п-г}}{l_M} \cdot Re_x^{0,5385} \cdot Sc^{0,2065}, \quad (2.25)$$

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

Для расчета коэффициента массоотдачи в мембране предложено следующее уравнение:

$$\beta_{MD} = \frac{D_M}{\delta} \cdot \left(\frac{\mu_{ж}}{\mu_{п}} \right), \quad (2.26)$$

где D_M – коэффициент диффузии воды в мембране ($\text{м}^2/\text{с}$); δ – толщина рабочей мембраны (м); $\left(\frac{\mu_{ж}}{\mu_{п}} \right)$ – коэффициент, вводимый для перехода от диффузии в жидкости к диффузии в паре, принимаемый равным отношению динамической вязкости жидкой воды и пара при нормальных условиях.

В основу описания процесса диффузии в мембране было положено уравнение Стокса-Эйнштейна [422]:

$$D_{A-B} = \frac{k \cdot T}{6 \cdot \pi \cdot \mu \cdot r}, \quad (2.27)$$

где D_{A-B} – коэффициент диффузии сферических молекул в разбавленных растворах ($\text{м}^2/\text{с}$); k – константа Больцмана (Дж/К); T – температура (К); μ – динамическая вязкость растворителя (Па·с); r – радиус сферической молекулы растворенного вещества (м).

Принимая $r=1,93 \cdot 10^{-10}$ м, что соответствует радиусу взаимодействия водородных связей между молекулами воды, по уравнению (2.27) получаем величину D_{A-B} , представляющую собой коэффициент самодиффузии воды.

Для учета сопротивления массопереносу в мембране вводится коэффициент относительной проницаемости, равный отношению значения проницаемости воды в мембране (в исходном, модифицированном или регенерированном состоянии) к проницаемости гипотетической мембраны с нулевой толщиной. Тогда для расчета коэффициента диффузии в мембране (D_M) можно использовать следующее соотношение:

$$D_M = \frac{k \cdot T}{6 \cdot \pi \cdot \mu \cdot r} \cdot \left(\frac{W''}{W_0} \right), \quad (2.28)$$

где D_M – коэффициент диффузии в мембране ($\text{м}^2/\text{с}$); $\left(\frac{W''}{W_0} \right)$ – относительная проницаемость мембраны, представляющая собой коэффициент, учитывающий

состояние мембраны и численно равный отношению экспериментально определенного значения проницаемости мембраны толщиной δ к проницаемости гипотетической мембраны с $\delta=0$ при заданной температуре.

На основании экспериментальных значений W^{II} и рассчитанных по уравнению (2.13) значений W_0 , с учетом полученного ранее температурного коэффициента $E_{акт}=20\pm 2$ кДж/моль (см. раздел 2.3) было получено эмпирическое выражение для расчета относительной проницаемости, позволяющее учитывать состояние мембраны в КУМТ при заданной температуре:

$$\left(\frac{W^{II}}{W_0}\right) = 8,2577 \cdot 10^{-2} \cdot (T - 273) - 0,939016. \quad (2.29)$$

В таблице 2.11 представлены результаты расчета коэффициентов массоотдачи для выборочных экспериментов исследования ХИО в 1 КУМТ с $V_{кат}/S_M=1,42 \cdot 10^{-3}$ м³/м² (см. раздел 2.4.2) при различных условиях и состояниях мембраны.

Таблица 2.11

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

Параметр	$\beta_{п-г} \cdot 10^3$, м/с	$\beta_{пп} \cdot 10^3$, м/с	$\beta_m \cdot 10^3$, м/с	$\beta_{мд} \cdot 10^3$, м/с	$K_{оу}^{расч} \cdot 10^3$, м/с	$K_{оу}^{эксп} \cdot 10^3$, м/с
МФ-4СК промышленная, $\delta=250$ мкм, $P=0,1$ МПа, $T=333$ К						
$G_{H_2}=40$ дм ³ /ч (н.у.)	123,46	11,82	8,25	8,77	3,04	3,08
$G_{H_2}=80$ дм ³ /ч (н.у.)	171,00	27,54	11,98	8,77	4,16	4,27
$G_{H_2}=120$ дм ³ /ч (н.у.)	206,90	45,16	12,90	8,77	4,78	4,74
МФ-4СК промышленная, $\delta=250$ мкм, $P=0,1$ МПа, $G_{H_2}=80$ дм ³ /ч (н.у.)						
$T=333$ К	171,00	27,54	11,98	8,77	4,16	4,27
$T=345$ К	207,07	39,34	15,81	13,22	5,88	5,81
$T=358$ К	296,41	82,77	26,62	19,10	9,40	10,21
МФ-4СК после цикла «модификация-регенерация», $\delta=200$ мкм, $P=0,1$ МПа, $T=333$ К						
$G_{H_2}=40$ дм ³ /ч (н.у.)	133,46	14,47	3,02	21,94	4,27	4,30
$G_{H_2}=80$ дм ³ /ч (н.у.)	184,86	33,71	13,10	21,93	6,32	6,29
$G_{H_2}=100$ дм ³ /ч (н.у.)	205,30	44,26	14,77	21,93	7,05	7,10

Из представленных данных видно, что предложенный алгоритм адекватно описывает экспериментальные данные, и различия экспериментальных и расчетных значений $K_{оу}$ не превышают 10%. Иллюстрации вклада каждой из стадий переноса изотопа в КУМТ в общее сопротивление массопереносу представлены на рисунках 2.19-2.20.

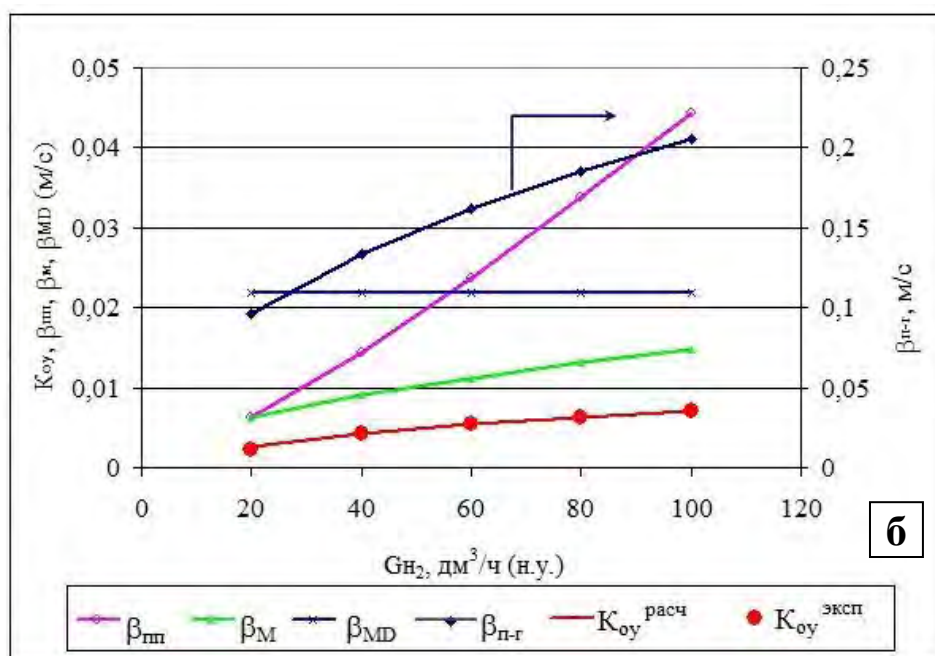
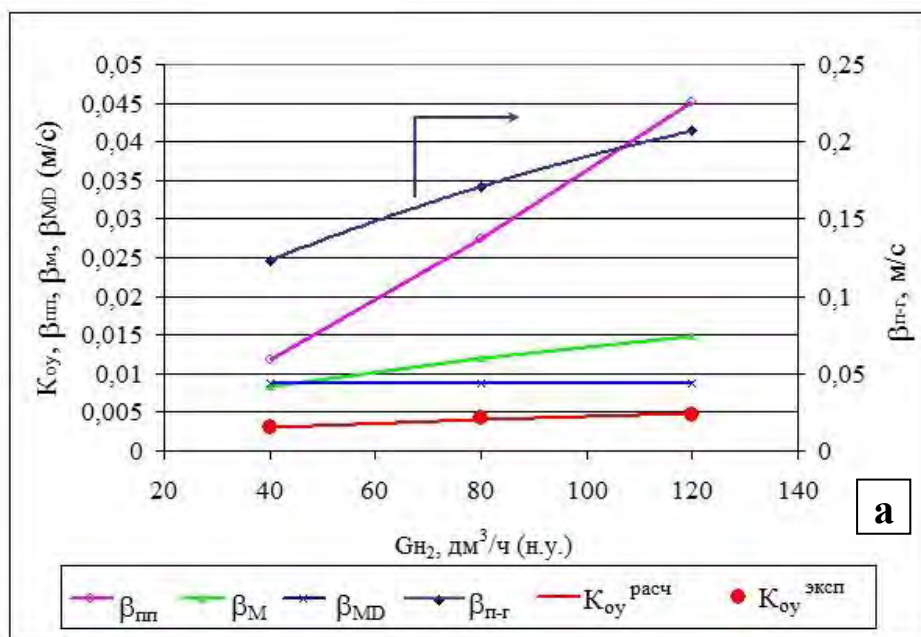


Рис. 2.19. Зависимость коэффициентов массоотдачи в КУМТ с РХТУ-3СМ от потока водорода при $P=0,1$ МПа, $T=333$ К: а – МФ-4СК промышленная, $\delta=250$ мкм; б – МФ-4СК после цикла «модификация-регенерация», $\delta=200$ мкм

Из данных рисунка 2.19 видно, что, вне зависимости от состояния мембраны, коэффициент массоотдачи в парогазовом пространстве КУМТ ($\beta_{п-г}$) не оказывает влияния на эффективность массопереноса. При этом для промышленной мембраны процесс ХИО лимитируют стадии с участием мембраны – массоперенос собственно в теле мембраны (β_{MD}) и в ламинарном приграничном слое мембраны (β_M). После обработки мембраны МФ-4СК путем проведения цикла «модификация-регенерация» с использованием ионов Fe^{3+} за счет роста

проницаемости вклад β_{MD} существенно уменьшается, и лимитирующей стадией ХИО в КУМТ становится массоперенос в приграничном слое мембраны. Следует также отметить, что влияние продольного перемешивания на массоперенос в КУМТ сказывается только при малых потоках водорода, т.е. в случае, когда турбулентность потока в слое катализатора оказывается недостаточной.

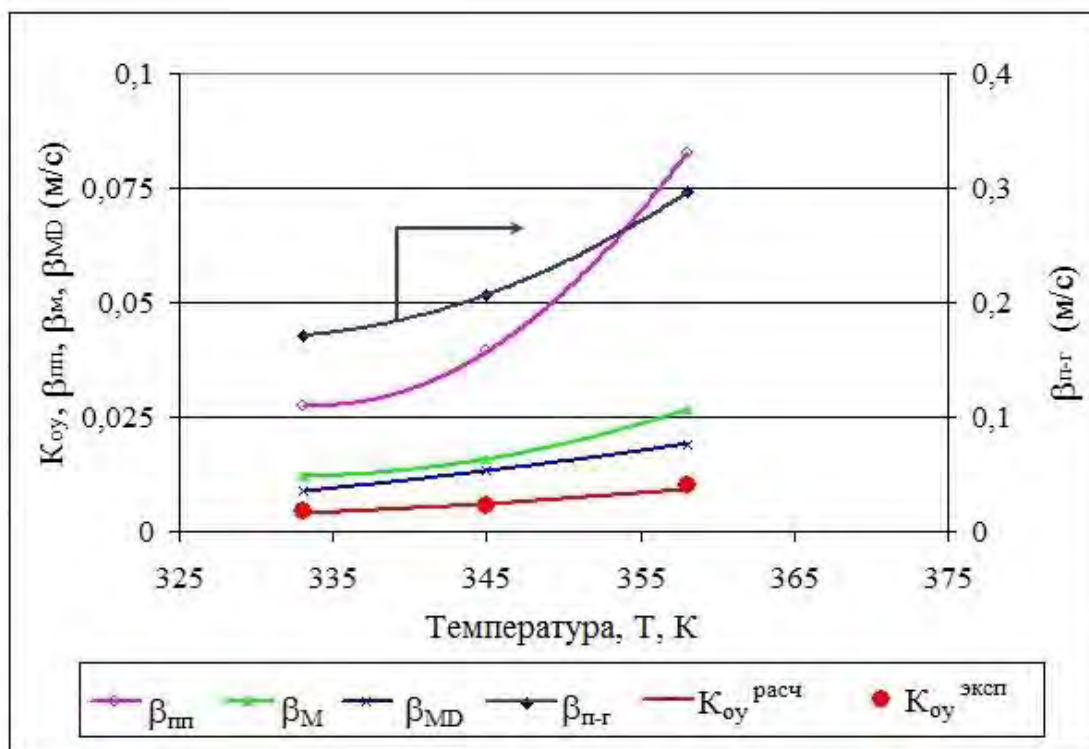


Рис. 2.20. Зависимость коэффициентов массоотдачи в КУМТ с РХТУ-3СМ от температуры: $P=0,1$ МПа, $G_{H_2}=80$ $dm^3/ч$ (н.у.), МФ-4СК промышленная, $\delta=250$ мкм

Температурная зависимость для КУМТ с промышленной необработанной мембраной МФ-4СК, представленная на рис. 2.20, демонстрирует хорошую сходимость расчетных и экспериментальных значений K_{oy} и согласованность с ранее сделанными выводами о стадиях, вносящих основной вклад в общее сопротивление массопереносу в КУМТ.

В таблице 2.12 представлены результаты расчета коэффициентов массоотдачи для выборочных экспериментов исследования ХИО в колонне с независимыми потоками, состоящей из трех КУМТ с катализатором ОПК-2 и промышленной мембраной МФ-4СК толщиной $\delta=250$ мкм (см. раздел 2.4.3), при различных условиях и количестве катализатора.

Таблица 2.12

Расчетные значения коэффициентов массоотдачи процесса ХИО в колонне с тремя КУМТ: промышленная мембрана МФ-4СК в Н-форме, катализатор ОПК-2

Параметр	$\beta_{п-г} \cdot 10^3$, м/с	$\beta_{пп} \cdot 10^3$, м/с	$\beta_M \cdot 10^3$, м/с	$\beta_{MD} \cdot 10^3$, м/с	$K_{оу}^{расч} \cdot 10^3$, м/с	$K_{оу}^{эксп} \cdot 10^3$, м/с
$P=0,1 \text{ МПа}; T=358 \text{ К}; V_{кат}/S_M=5,2 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3/\text{м}^2$						
$G_{H_2}=40 \text{ дм}^3/\text{ч (н.у.)}$	132,62	63,23	13,61	19,10	6,66	6,82
$G_{H_2}=80 \text{ дм}^3/\text{ч (н.у.)}$	183,70	147,28	19,76	19,10	8,61	9,03
$G_{H_2}=120 \text{ дм}^3/\text{ч (н.у.)}$	222,26	241,15	24,58	19,10	9,74	9,96
$P=0,3 \text{ МПа}; T=400 \text{ К}; V_{кат}/S_M=5,2 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3/\text{м}^2$						
$G_{H_2}=40 \text{ дм}^3/\text{ч (н.у.)}$	79,54	69,15	11,07	49,80	7,22	7,46
$G_{H_2}=80 \text{ дм}^3/\text{ч (н.у.)}$	110,17	161,09	17,72	49,80	10,78	10,70
$G_{H_2}=120 \text{ дм}^3/\text{ч (н.у.)}$	133,30	264,18	23,35	49,80	13,30	13,20
$P=0,3 \text{ МПа}; G_{H_2}=80 \text{ дм}^3/\text{ч (н.у.)}; V_{кат}/S_M=5,2 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3/\text{м}^2$						
$T=333 \text{ К}$	28,43	11,12	0,75	8,77	0,63	0,71
$T=358 \text{ К}$	36,03	15,98	1,30	19,10	1,09	1,07
$T=400 \text{ К}$	110,17	161,09	17,72	49,80	10,78	10,70
$P=0,3 \text{ МПа}; G_{H_2}=80 \text{ дм}^3/\text{ч (н.у.)}; V_{кат}/S_M=0,8 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3/\text{м}^2$						
$T=333 \text{ К}$	38,28	24,06	1,15	8,77	0,95	0,49
$T=358 \text{ К}$	48,50	34,58	1,99	19,10	1,65	1,10
$T=400 \text{ К}$	153,83	383,11	28,72	49,80	15,38	8,03

Из сравнения представленных результатов с данными таблицы 2.11 видно, что в сопоставимых условиях ($P=0,1 \text{ МПа}$, $T=358 \text{ К}$) результаты, полученные как для гидрофобного, так и для гидрофильного катализаторов удовлетворительным образом согласуются между собой. Также из представленных данных видно, что при достаточном количестве катализатора ($V_{кат}/S_M=5,2 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3/\text{м}^2$) повышение давления ($T=358 \text{ К}$, $G_{H_2}=80 \text{ дм}^3/\text{ч}$) приводит к значительному уменьшению коэффициентов массоотдачи для стадий, проходящих с участием пароводородного потока ($\beta_{п-г}$, $\beta_{пп}$, β_M). При этом снижение значения $\beta_{п-г}$ оказывается настолько существенным, что его величина становится сопоставимой с коэффициентом массоотдачи в теле мембраны (β_{MD}). В качестве примера соотношения величин коэффициентов массоотдачи в КУМТ при повышенном давлении, на рис. 2.21 представлена их температурная зависимость.

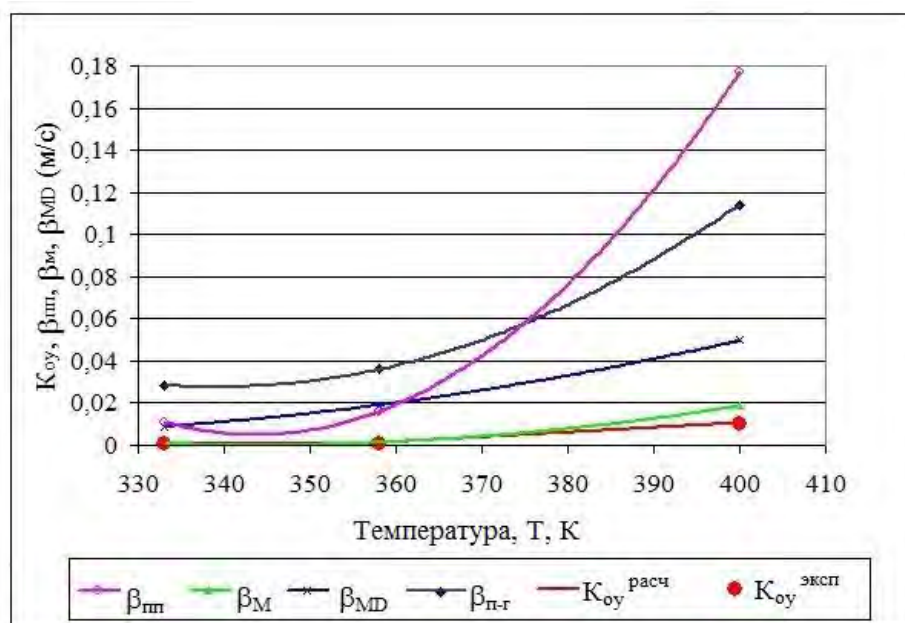


Рис. 2.21. Зависимость коэффициентов массоотдачи в КУМТ с ОПК-2 от температуры: $P=0,3\text{МПа}$, $G_{H_2}=80\text{ дм}^3/\text{ч}$ (н.у.), МФ-4СК промышленная, $\delta=250\text{ мкм}$

Из рисунка видно, что величины всех коэффициентов массоотдачи с участием парогазовой фазы приближаются к K_{oy} и, несмотря на сохраняющееся наибольшее влияние массопередачи в приграничном слое мембраны, вклад остальных составляющих в общее сопротивление массопереносу оказывается достаточно существенным.

Анализируя данные таблицы 2.12, следует подчеркнуть, что при количестве катализатора, достаточном для исключения из рассмотрения изотопного обмена водорода с парами воды на катализаторе ($V_{кат}/S_M=5,2\cdot 10^{-3}\text{ м}^3/\text{м}^2$), предложенный алгоритм адекватно описывает экспериментальные результаты, полученные на гидрофильном катализаторе ОПК-2. Однако в случае уменьшения количества катализатора до соотношения $V_{кат}/S_M=0,08\cdot 10^{-3}\text{ м}^3/\text{м}^2$, расхождение в расчетных и экспериментальных значениях K_{oy} оказывается значительным настолько, что применение предложенной модели расчета оказывается невозможным. Это, на наш взгляд, подтверждает высказанное ранее предположение о недостаточном количестве катализатора ОПК-2 при $V_{кат}/S_M=0,08\cdot 10^{-3}\text{ м}^3/\text{м}^2$ и о влиянии стадии КИО на эффективность изотопного обмена водорода с водой в КУМТ, не учитывающейся в предложенном алгоритме расчета K_{oy} .

На основании вышеизложенного можно сделать заключение о том, что предложенный алгоритм адекватно описывает массообменные процессы в КУМТ с

мембраной МФ-4СК в Н-форме как в исходном состоянии, так и после регенерации, и гетерогенным катализатором различной природы в широком диапазоне условий.

2.6. Массообменные характеристики процесса детритизации легкой воды в опытной разделительной колонне с КУМТ*

На основе полученных ранее экспериментальных данных нами была создана опытная разделительная установка для проведения исследований, направленных на изучение эффективности процесса детритизации в режиме очистки легкой воды с одновременным извлечением и концентрированием трития, принципиальная схема и внешний вид которой представлены на рисунках 2.22 и 2.23.

Центральным элементом установки является колонна химического изотопного обмена (9), представляющая собой последовательно соединенные между собой 18 КУМТ. Каждое контактное устройство включает в себя жидкостное и парогазовое пространства объемом 10 мл каждое, разделенные мембраной МФ-4СК. Площадь мембраны в одной ячейке составляет $43 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2$, таким образом, суммарная площадь мембран в колонне составляет $7,74 \cdot 10^{-2} \text{ м}^2$. В парогазовое пространство КУМТ помещен гидрофобный катализатор РХТУ-3СМ (Pt/СДВБ). Объем катализатора, загружаемого в одну ячейку КУМТ, составляет 10 см^3 , что соответствует массе $2,71 \pm 0,02 \text{ г}$.

Ввод питающего потока воды (F) с тритиевой меткой осуществляется в середину колонны, при этом концентрирующая часть включает в себя 6 КУМТ, исчерпывающая – 12 КУМТ.

* Данный раздел работы выполнен при частичной финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках Федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 гг., в рамках реализации мероприятия № 1.2.2 Проведение научных исследований научными группами под руководством кандидатов наук.. Государственный контракт № П1583 от 10.09.2009 г. «Детритизация легкой воды и кондиционирование жидких тритийсодержащих легководных отходов», руководитель проекта Растунова И.Л.

Материал раздела опубликован в статье: Растунова И.Л., Розенкевич М.Б., Чеботов А.Ю. Массообменные характеристики процесса детритизации воды в разделительной установке с мембранными контактными устройствами // Перспективные материалы. 2013. № 14 (спец. вып.). С. 352-357.

Розенкевич М.Б., Растунова И.Л., Прокунин С.В. Способ очистки воды от трития каталитическим изотопным обменом между водой и водородом. Пат. РФ. 2380144 Рос. Федерация. № 2008117570/15; заявл. 06.05.2008; опубл. 27.01.2010, Бюл. № 3. 7 с.

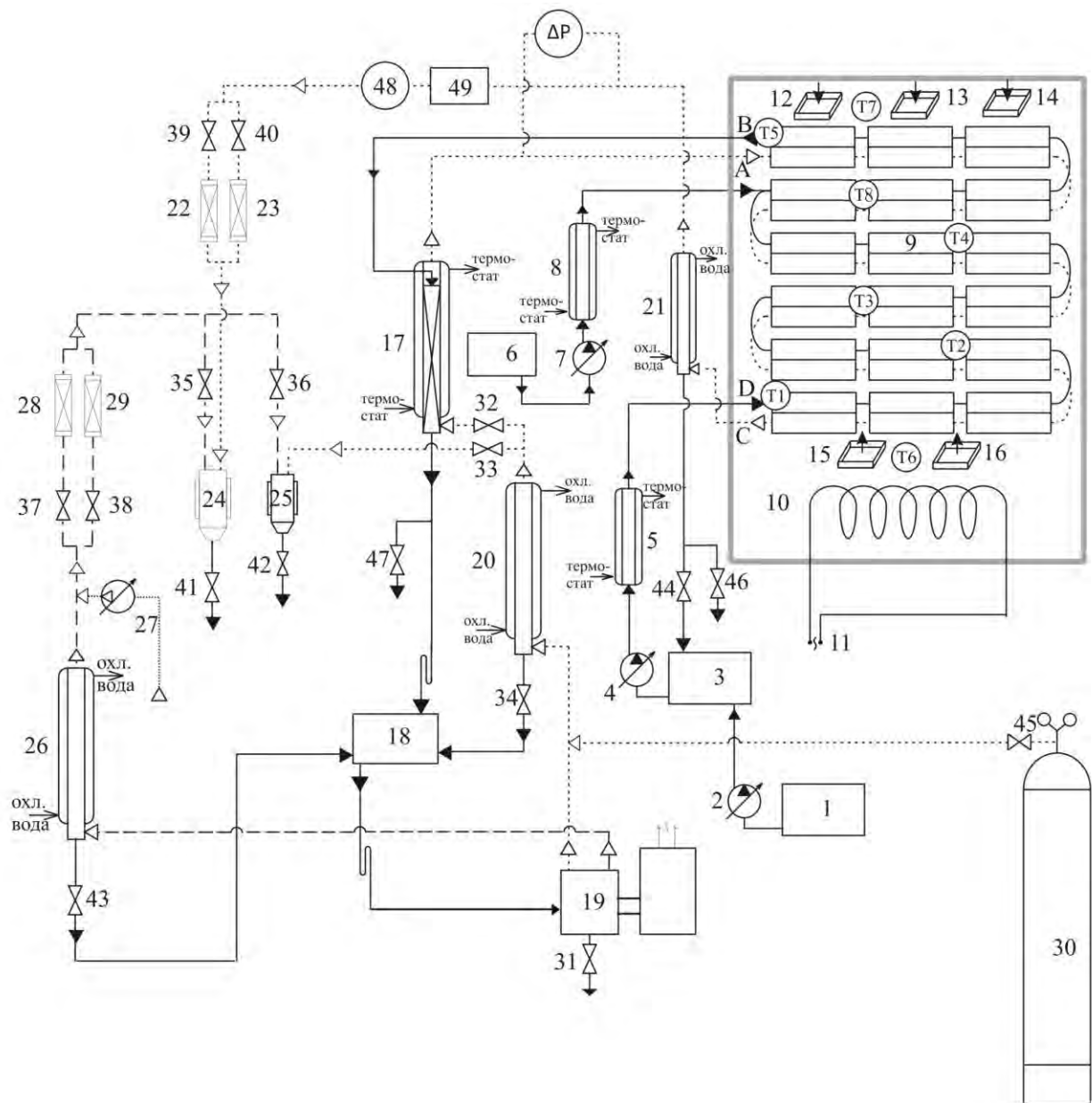


Рис. 2.22. Принципиальная схема установки детритизации воды с КУМТ:

1 – емкость с водой природного изотопного состава; 2, 4, 7 – мембранный насос ProMinent gamma/L; 3 – емкость смешения; 5, 8 – теплообменник подогреватель; 6 – емкость питающего потока, 9 – разделительная колонна, состоящая из КУМТ; 10 – воздушный термостат; 11 – нагрев колонны с помощью ЛУНГ 1 и ЛУНГ 2; 12-16 – система принудительного распределения воздушных потоков (кулеры); 17 – насытительная колонна; 18 – приемная емкость для обогащенной воды; 19 – электролизер; 20, 21, 26 – холодильники-конденсаторы (сепараторы); 22, 23, 28, 29 – сорбционная колонка с силикагелем; 24, 25 – горелки; 27 – газовый насос; 30 – баллон с аргоном; 32-40, 43-45 – двухходовые краны (запорные устройства); 31, 41, 42, 46, 47 – пробоотборники; 48 – датчик гигрометра Center-314; 49 – регулятор давления; ΔP – дифференциальный манометр; T1-T7 – термодпары

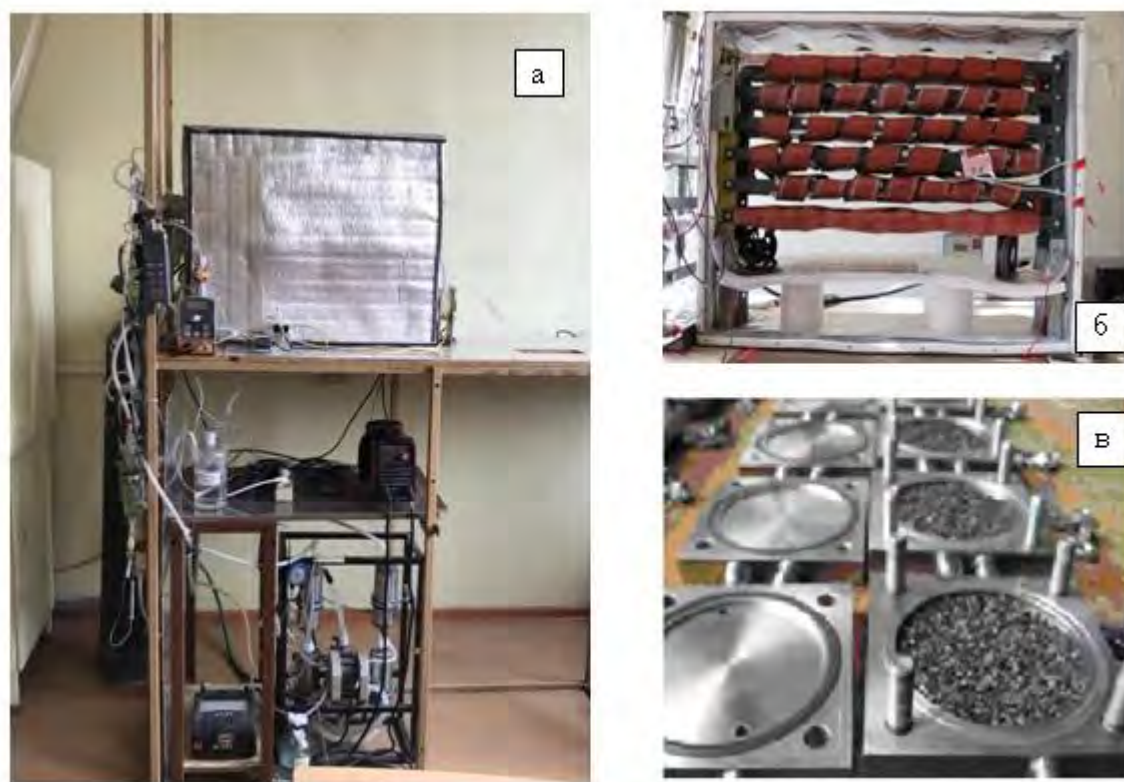


Рис. 2.23. Внешний вид и отдельные элементы установки детритизации с КУМТ: а – внешний вид лабораторной установки; б – разделительная колонна с КУМТ в системе нагрева и термостатирования; в – элементы КУМТ

На орошение исчерпывающей части разделительной колонны (9) подается вода природного изотопного состава (Ln_2O) из емкости (1) с помощью мембранного насоса (2). Перед подачей в колонну поток Ln_2O поступает в емкость смешения (3), откуда с помощью мембранного насоса (4), предварительно нагреваясь до температуры опыта в теплообменнике-подогревателе (5), она подается в разделительную колонну.

Колонна (9) помещена в воздушный термостат (10) с принудительной циркуляцией воздушных потоков с помощью кулеров (12–16), и обогревается с помощью ленточных углеродных нагревателей ЛУНГ. Обогрев нижних трех уровней производится с помощью ЛУНГ-1, обогрев верхних – с помощью ЛУНГ-2. Регулировка температуры осуществляется автоматически с помощью измерителя – регулятора ТРМ-138 (Овен), в качестве первичных датчиков используются термопары типа ТХК. Температура фиксируется в семи точках колонны с помощью термопар (Т1–Т7).

В среднюю часть (на четвертый уровень) колонны происходит подача питающего потока тритированной воды (F) из емкости (6) с помощью насоса (7).

Поток F предварительно подогревается до температуры колонны в подогревателе (8). На выходе из концентрирующей части колонны (шестой уровень) вода попадает в насытительную колонну (17), а затем через гидрозатвор – в приемную емкость (18), из которой происходит питание электролизера с твердым полимерным электролитом (19).

Водород из электролизного блока (G_{H_2}) поступает в холодильник-сепаратор (20) для отделения паров воды, уносимых из электролизера, а затем попадает в насытительную колонну (17), где насыщается при температуре колонны парами воды, выходящей из разделительной колонны (9), и далее направляется в концентрирующую часть колонны (9).

На выходе из исчерпывающей части (первый уровень) колонны (9) пароводородная смесь поступает в холодильник-сепаратор (21), где происходит основное отделение конденсированной воды, которая стекает в емкость смешения (3) и с потоком орошающей воды (L_{H_2O}) возвращается в колонну. Влажность выходящего из сепаратора (17) водорода контролируется с помощью гигрометра Center-314 (48). Далее поток водорода поступает в сорбционную колонку с силикагелем (в зависимости от положения кранов 39 и 40 одна из ловушек активна, а в другой происходит смена силикагеля), а затем – в пламенную горелку (24), где окисляется до воды в потоке электролитического кислорода. Для обеспечения полноты сгорания водорода в горелку подается также поток воздуха для обеспечения избытка кислорода, равного 5%. Кислород из электролизера (19), пройдя холодильник-сепаратор (26), смешивается с атмосферным воздухом, нагнетаемым воздушным насосом (27), осушается в сорбционной колонке с силикагелем (28 или 29) и далее направляется в горелку.

Гидравлическое сопротивление в колонне определяется с помощью дифференциального манометра (ΔP), подключенного к газовой линии до и после колонны. Перед началом эксперимента установка тщательно продувается инертным газом (аргоном) из баллона (30) для предотвращения возможности образования в полостях установки водород-кислородной смеси.

Для изотопного анализа в ходе эксперимента периодически осуществляется отбор следующих проб: водорода на выходе из колонны (y_B) из горелки (24); конденсата паров воды на выходе из колонны (z_B) после сепаратора (21) через

пробоотборник (46); воды на выходе из колонны (x_n) через пробоотборник (47); водорода на входе в колонну (y_n) из горелки (25); воды в электролизере ($x_{эл}$) через пробоотборник (31). Определение трития в пробах проводили по методике, изложенной в разделе 2.2.2.

После установления в колонне стационарного профиля концентраций трития по результатам анализа рассчитывали массообменные характеристики процесса разделения в колонне:

- Степень разделения по колонне (K):

$$K = \frac{x_n}{y_B} \quad (2.30)$$

- Степень разделения в концентрирующей (K_k) и исчерпывающей ($K_{и}$) частях колонны:

$$K_k = \frac{x_n}{x_F} \quad (2.31)$$

$$K_{и} = \frac{y_F}{y_B} \quad (2.32)$$

где x_F , y_F – концентрации трития в потоке питания F и в водороде в сечении ввода питания соответственно.

- Число единиц переноса в концентрирующей (N_y) и исчерпывающей (N_{yn}) частях колонны:

$$N_y = N \cdot \frac{\alpha}{\alpha - \lambda} \cdot \ln \frac{\alpha}{\lambda} \quad (2.33)$$

$$N_{yn} = N_{и} \cdot \frac{\alpha}{\alpha - \lambda_{и}} \cdot \ln \frac{\alpha}{\lambda_{и}} \quad (2.34)$$

где N , $N_{и}$ – число теоретических ступеней разделения в концентрирующей и исчерпывающей частях колонны соответственно, расчет которых проводился графоаналитическим методом по уравнению (2.16); λ , $\lambda_{и}$ – мольное отношение потоков водорода и жидкой воды в концентрирующей и исчерпывающей частях колонны.

- Коэффициент массопередачи (K_{oy}) рассчитывали суммарный для всей колонны:

$$K_{oy} = \frac{G_{п-г} \cdot N_y}{S_M}, \quad (2.35)$$

где $G_{п-г}$ – поток паро-водородной смеси при условиях эксперимента ($\text{м}^3/\text{с}$);
 $N_y^\Sigma = N_y + N_{\text{уи}}$ – суммарное число единиц переноса в колонне; $S_M = 7,74 \cdot 10^{-2} (\text{м}^2)$ – суммарная площадь мембран в 18 КУМТ колонны.

Исследование массообменных характеристик процесса ХИО водорода с водой проводили с использованием мембран МФ-4СК, предварительно прошедших цикл «модификация-регенерация» с использованием ионов Fe^{3+} по методике, изложенной в разделе 2.3. Установка работала в безотборном режиме. Концентрация трития в питающем потоке F составляла $x_F = 1,16 \cdot 10^5$ Бк/л. Учитывая требования безопасности при работе с тритием, проведение процесса детритизации при повышенном давлении является нежелательным. В связи с этим все эксперименты в данной серии опытов проводились при атмосферном давлении.

Перед началом экспериментов была проведена оценка необходимого времени накопления тяжелого изотопа в установке. Расчет проводился по модифицированному уравнению Бабкова-Жаворонкова [5] с учетом задержки в концентрирующей части колонны с КУМТ (60 мл) и в электролизере (1000 мл), а также изотопного эффекта при электролизе воды ($\alpha_{\text{эл}} \approx 5,3$ [5]). Было показано, что при заполнении концентрирующей части колонны и электролизера питающей водой с концентрацией трития $x_F = 1,16 \cdot 10^5$ Бк/л только время релаксации составит порядка 400 часов непрерывного режима работы. В связи с этим было принято решение о заполнении электролизера водой с повышенным содержанием трития ($x_{\text{эл},0} = 3,25 \cdot 10^5$ Бк/л).

На станции предварительных экспериментов было экспериментально определено время установления стационарного профиля концентраций в разделительной установке. Эксперимент проводили при следующих условиях: $G_{\text{H}_2} = 100 \text{ дм}^3/\text{ч}$ (н.у), $T = 333 \text{ К}$, $P = 0,1 \text{ МПа}$, $L_{\text{H}_2\text{O}} = 20 \text{ мл/ч}$, $F = 60 \text{ мл/ч}$, $x_F = 1,16 \cdot 10^5$ Бк/кг, $x_{\text{эл},0} = 3,25 \cdot 10^5$ Бк/кг, $\lambda' = 0,244$, $\alpha_{\text{HT}} = 5,22$. Время проведения эксперимента составило 30,5 часов с учетом 2,5 часов на установление температурного режима в установке.

На рисунке 2.24 представлены профили изменения концентраций трития от времени эксперимента.

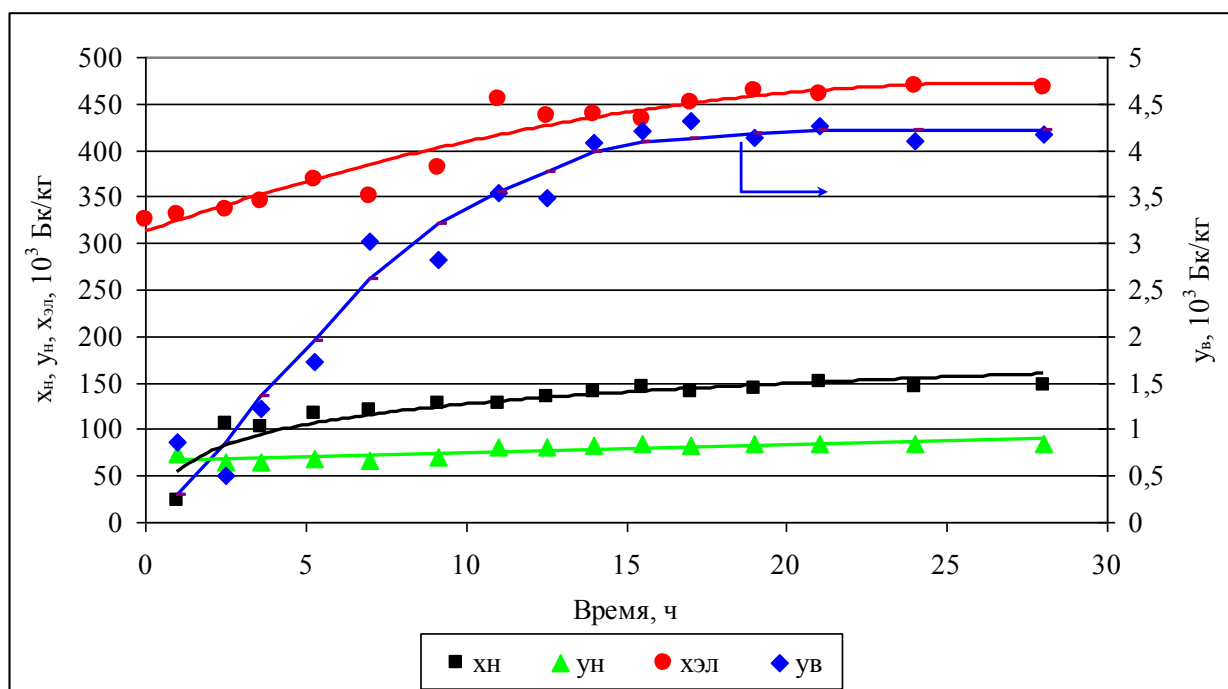


Рис. 2.24. Профили изменения концентраций трития от времени в предварительном эксперименте

При анализе данных следует отметить, что в данном эксперименте выход установки в стационарное состояние осуществлялся в условиях, когда в пусковой период концентрация изотопа в электролизере была близка к концентрации в питающем потоке. Как и следовало ожидать, во время всего эксперимента в электролизере ($x_{эл}$) происходило накопление трития, и удалось достичь псевдостационарного состояния со степенью приближения к равновесию $\sim 0,1$. Из приведенных данных также видно, что концентрационные профили в различных сечениях колонны имеют вид кривых с насыщением, при этом уже через 18–20 часов после начала опыта изменениями концентрации трития можно пренебречь в пределах точности эксперимента. Таким образом, можно считать, что установка условно достигает стационарного состояния уже через 20 часов после установления рабочего режима.

По полученным данным была проведена оценка величины коэффициента разделения в электролизере для системы Н–Т, значение которого составило $\alpha_{эл,Т} = 5,4 \pm 0,1$, что хорошо согласуется с литературными данными [5].

По результатам изотопного анализа в данном эксперименте были достигнуты значения степеней разделения в концентрирующей и исчерпывающей частях колонны – $K_k=1,25\pm 0,10$ и $K_{и}=13,05\pm 0,53$ соответственно. Степень разделения в колонне составила $K=34,8\pm 0,85$, откуда была получена величина коэффициента массопередачи в КУМТ, равная $K_{oy}=(5,13\pm 0,35)\cdot 10^{-2}$ м/с.

Исследование зависимости эффективности массообмена от величины потока газа проводили при давлении $P = 0,1$ МПа, температуре $T = 333$ К ($\alpha=5,22$) и потоках водорода 60, 100 и 150 дм³/ч (н.у.), что соответствовало скорости парогазового потока через слой катализатора, равной 0,8–2,0 м/с, или времени его пребывания в КУМТ от 0,38 до 0,24 с. Результаты экспериментов представлены в таблице 2.13.

Таблица 2.13.

Зависимость массообменных характеристик ХИО в колонне от потока водорода:
 $P = 0,1$ МПа; $T = 333$ К; $\alpha_{H-T}=5,22$; $\lambda' = 0,273$; $\lambda = 1$; $\lambda_{и} = 4$

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

Из представленных данных видно, что при увеличении потока водорода в 2,5 раза коэффициент массопередачи в колонне изменяется примерно в 1,5 раза. С другой стороны, увеличение потока водорода приводит к уменьшению числа теоретических ступеней разделения в колонне, вследствие чего наблюдается снижение разделительной способности колонны. Это хорошо согласуется с данными, полученными ранее (см. раздел 2.4), и связано с влиянием диффузионных процессов в приграничном слое мембраны, практически не зависящих от турбулизации парогазового потока (см. раздел 2.5). При этом следует отметить хорошую согласованность рассчитанных по предложенной методике значений $K_{oy}^{расч}$ с экспериментальными.

Результаты исследования влияния температуры на эффективность процесса детритизации легкой воды при $P = 0,1$ МПа и фиксированном потоке водорода 100 дм³/ч (н.у.) представлены в таблице 2.14. Диапазон рабочих температур

экспериментов составил 323–353 К, чему соответствуют изменение значения коэффициента разделения α_{H-T} от 5,61 до 4,582.

Таблица 2.14.

Зависимость массообменных характеристик ХИО в колонне от температуры:
 $P = 0,1$ МПа; $G_{H_2} = 100$ дм³/ч (н.у.); $\lambda = 1$; $\lambda_i = 4$

Т, К	λ'	Концентрирующая часть			Исчерпывающая часть			$K_{oy} \cdot 10^3$, м/с	$K_{oy}^{расч} \cdot 10^3$, м/с
		К	N	N_y	$K_{и}$	$N_{и}$	$N_{уи}$		
323	0,160	1,26	0,32	0,69	15,50	6,43	7,57	4,07±0,26	4,17
333	0,273	1,25	0,33	0,68	13,05	7,69	8,76	5,13±0,35	5,16
343	0,485	1,18	0,25	0,51	9,39	8,94	9,86	6,95±0,36	6,63
348	0,669	1,16	0,20	0,39	8,03	9,73	10,56	8,08±0,23	7,72
353	0,955	1,06	0,093	0,18	5,08	9,51	10,17	9,32±0,38	9,22

Как видно из представленных данных, при увеличении температуры в колонне происходит резкое возрастание значений коэффициента массопередачи. Однако следует отметить, что при этом в условиях фиксированного давления и потока водорода происходит увеличение парогазового потока как за счет температурного расширения, так и за счет увеличения доли паров воды (в исследованном диапазоне температур λ' увеличилось почти в 6 раз). Кроме этого, за счет увеличения влажности парогазовой смеси, в ней уменьшается доля водорода – основного реагента процесса химического изотопного обмена водорода с водой.

Таким образом, если исключить влияние стадии КИО на эффективность массообмена в КУМТ, то полученная зависимость хорошо согласуется с высказанным в рамках разработанной модели предположением о значительном вкладе диффузионных процессов, проходящих с участием мембраны, в сопротивление массопереносу (см. раздел 2.5).

Графическая интерпретация данных таблицы 2.14 в аррениусовских координатах представлена на рисунке 2.25.

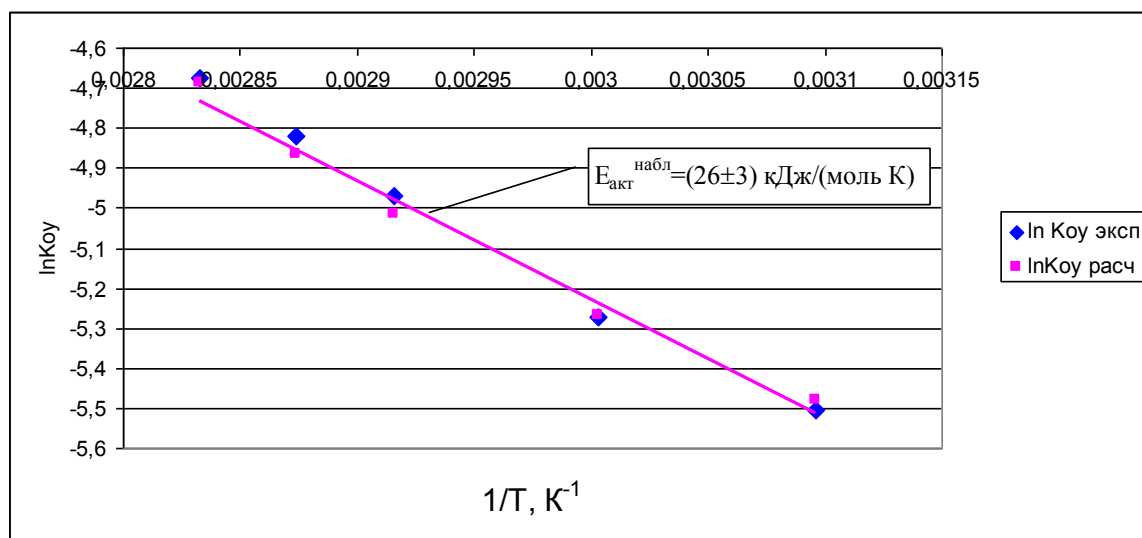


Рис. 2.25. Зависимость коэффициента массопередачи в КУМТ от температуры.

Подтверждением предположения об основном вкладе в сопротивление массопереносу процессов с участием мембраны может также служить величина температурного коэффициента $E_{\text{акт}}^{\text{набл}} = (26 \pm 3)$ кДж/(моль·К), полученная из представленной на рис. 2.25 температурной зависимости для данной серии экспериментов, в пределах точности сопоставимая с $E_{\text{акт}}^{\text{набл}} = (20 \pm 2)$ кДж/(моль·К) рассчитанной из проницаемости мембраны (см. разд. 2.3).

При этом следует отметить, что представленные на рисунке 2.25 экспериментальные и расчетные значения $K_{\text{оу}}$ хорошо описываются одной прямой, что также служит подтверждением адекватности предложенной методики для определения эффективности ХИО в КУМТ.

В заключение следует отметить, что данная конструкция колонны может служить прототипом для опытной мобильной установки детритизации легководных низкоактивных ЖРО.

2.7. Массообменные характеристики изотопного обмена водорода с водой в КУМТ с трубчатыми мембранами*

Работы по совершенствованию конструкции КУМТ были направлены на увеличение удельной поверхности мембраны (как элемента конструкции, лимитирующего массообмен) в расчете на единицу объема контактного

* Материал данного раздела опубликован в статье: Чеботов А.Ю., Соловьева М.Н., Растунова И.Л. Исследование влияния конструктивных особенностей на эффективность массообмена в контактных устройствах мембранного типа в системе вода-водород // Успехи в химии и химической технологии. 2015. Т. 29. №. 6. С. 50-52.

устройства. Прототипом конструкции был выбран мембранный модуль с трубчатыми мембранами [423, 424, 425].

На рисунке 2.26 представлена принципиальная схема разработанного и запатентованного* нового контактного устройства с трубчатыми мембранами (КУМТ-ТМ).

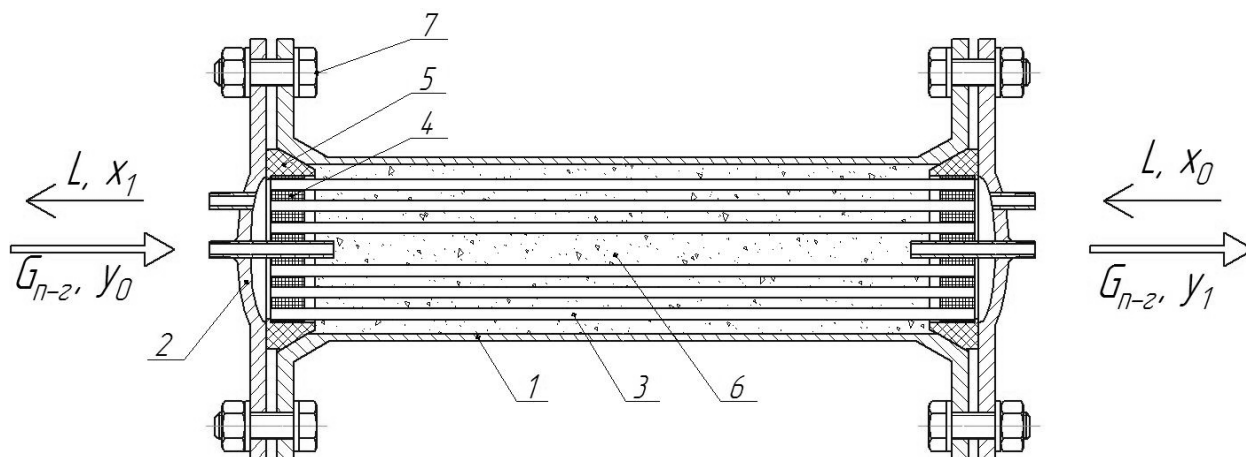


Рис. 2.26. Принципиальная схема устройства КУМТ с трубчатыми мембранами (КУМТ-ТМ):

1 – корпус модуля, 2 – крышка модуля, 3 – трубчатые мембраны, 4 – фиксирующая заглушка, 5 – конусообразный уплотнитель, 6 – катализатор, 7 – болтовое соединение. $G_{п-г}$ – парогазовый поток, L – жидкостной поток, x_0 , x_1 – концентрация изотопа в жидкости на входе и выходе соответственно, y_0 , y_1 – концентрация изотопа в газе на входе и выходе соответственно

Контактное устройство КУМТ-ТМ представляет собой мембранный модуль, в котором внутри кожуха расположен пучок полволоконных мембран, расположенных параллельно продольной оси модуля и распределенных равномерно по его объему. При этом поток воды проходит внутри мембранных трубок, а гетерогенный катализатор равномерно распределяется между ними, заполняя межтрубное пространство. Таким образом, если площадь мембраны в традиционном КУМТ с плоской мембраной ограничивается геометрией контактного устройства, то конструкция КУМТ-ТМ позволяет варьировать в широких пределах соотношение поверхности мембраны к объему катализатора за счет изменения количества трубок в модуле.

В КУМТ-ТМ использовались мембраны типа Nafion, аналогичные по составу плоской мембране МФ-4СК, которые производятся Акционерным обществом

* Растунова И.Л., Розенкевич М.Б., Чеботов А.Ю. Контактное устройство для изотопного обмена газа с водой. Пат. 186241 Рос. Федерация. № 2018120374; заявл. 01.06.2018; опубл. 14.01.2019, Бюл. № 2. 7 с.

«Пластполимер» в виде полых волокон под коммерческим названием ТФ-4СК [405]. По данным завода-изготовителя, мембранные волокна ТФ-4СК имеют следующие характеристики: внутренний диаметр $0,65 \pm 0,10$ мм; толщина стенки $0,15 \pm 0,05$ мм; длина – не менее 3 м; обменная емкость 0,85-0,90 мг-экв/г.

Для проведения исследований был изготовлен опытный мембранный модуль с наружным диаметром кожуха 12 мм, где размещались 10 мембран ТМ-4СК длиной 170 мм каждая, между которыми были равномерно распределены гранулы гидрофобного катализатора РХТУ-3СМ (см. табл. 2.1), объем которого составлял 9 см^3 . При этом суммарный объем КУМТ-ТМ составлял $10,8 \text{ см}^3$, суммарная площадь поверхности мембран – $3,4 \cdot 10^{-3} \text{ м}^2$, а объем жидкостного пространства, равный внутреннему объему трубок ТФ-4СК, – $0,13 \text{ см}^3$.

Определение проницаемости ТФ-4СК проводили в составе КУМТ-ТМ без катализатора по методике на основе гомомолекулярного изотопного обмена воды, изложенной в разделе 2.3. При проведении экспериментов вода с природным изотопным составом подавалась внутрь мембранных трубок, а поток воды с меткой трития ($\sim 10^6$ Бк/кг) циркулировал в межтрубном пространстве КУМТ-ТМ. При температурах 313 К и 333 К были получены значения проницаемости мембран по воде (W^{II}), равные $(6,5 \pm 0,3) \cdot 10^{-2}$ моль/с·м² и $(8,5 \pm 0,5) \cdot 10^{-2}$ моль/с·м² соответственно. Сравнивая полученные результаты с данными для МФ-4СК (см. табл. 2.5), видно, что диффузия воды через ТФ-4СК проходит с бóльшей скоростью по сравнению с промышленной МФ-4СК, что может быть связано с различной толщиной образцов (150 мкм и 250 мкм соответственно). Однако следует обратить внимание на то, что при уменьшении толщины мембраны примерно в 1,66 раза проницаемость возрастает только в 1,16 раз, что, вероятно, обусловлено различными способами формовки плоских и трубчатых мембран одного и того же химического состава, приводящим к некоторым различиям в их структурах. При сравнении проницаемостей трубчатых мембран и МФ-4СК, прошедших цикл «модификация-регенерация», видно, что их значения для модифицированных образцов оказываются существенно выше, чем для ТФ-4СК, несмотря на меньшую толщину последней, что подтверждает сделанное ранее предположение о влиянии данного цикла на структуру полимерной матрицы.

Исследование массообменных характеристик процесса ХИО между водородом и водой проводили на экспериментальной установке, описание которой приведено в разделе 2.4.1. В данной серии экспериментов в мембранные трубки КУМТ-ТМ подавалась вода природного изотопного состава, а в межтрубное пространство – электролитический водород с тритиевой меткой ($4,1 \cdot 10^6$ Бк/кг), предварительно насыщенный парами воды, выходящей из жидкостного пространства контактного устройства, при температуре эксперимента.

В таблице 2.15 представлены результаты тестовых экспериментов, проведенных при $T=333$ К и различных потоках водорода в сравнении с расчетными значениями K_{oy} (см. разд. 2.5).

Таблица 2.15.

Влияние условий процесса на массообменные характеристики ХИО в КУМТ-ТМ:
 $P=0,1$ МПа; $T=333$ К; $\lambda=1$, $\lambda'=0,27$; изотопная система Н–Т; $\alpha_{Н-Т}=5,22$

Поток водорода, G , $\text{дм}^3/\text{ч}$ (н.у.)	$u_{п-г}^{\text{лин}}$, м/с *	ΔP , мм H_2O	N	N_y	$K_{oy} \cdot 10^3$, м/с	$K_{oy}^{\text{расч.}} \cdot 10^3$, м/с
20	0,52	200	$1,84 \pm 0,11$	$3,76 \pm 0,11$	$9,54 \pm 0,07$	8,50
40	1,04	220	$1,23 \pm 0,09$	$2,51 \pm 0,10$	$12,74 \pm 0,09$	11,88
60	1,57	260	$0,92 \pm 0,08$	$1,88 \pm 0,08$	$14,30 \pm 0,12$	13,96
80	2,09	300	$0,72 \pm 0,04$	$1,47 \pm 0,06$	$14,96 \pm 0,24$	15,43
100	2,61	330	$0,58 \pm 0,03$	$1,19 \pm 0,04$	$15,09 \pm 0,31$	16,53

* $u_{п-г}^{\text{лин}}$ – линейная скорость парогазовой смеси в расчете на свободное сечение парогазового пространства КУМТ

Из представленных данных видно, что с увеличением потока водорода в 5 раз коэффициент массопередачи возрос всего в 1,6 раза, что согласуется с полученным ранее данными для КУМТ с плоской мембраной. При этом следует отметить, что значения K_{oy} , рассчитанные с использованием алгоритма, разработанного для КУМТ с плоскими мембранами (см. раздел 2,5), удовлетворительно описывают массообменные процессы в КУМТ-ТМ, а максимальное различие между расчетными и экспериментальными значениями K_{oy} не превышает 10%. На рисунке 2.27 представлены зависимости коэффициентов массоотдачи, рассчитанные для условий данных экспериментов. Из рисунка видно, что в КУМТ-ТМ при потоке водорода более $40 \text{ дм}^3/\text{ч}$ (н.у.), т.е. при скорости парогазового потока выше 1 м/с, основное сопротивление массопереносу обусловлено диффузией воды через мембрану. При этом за счет высокой турбулизации парогазового потока вклад сопротивлений массопереносу с его

участием, включая диффузию в ламинарном приграничном слое мембраны (β_M), существенно уменьшается, чем, по-нашему мнению, и обусловлены высокие значения коэффициента массопередачи в контактном устройстве.

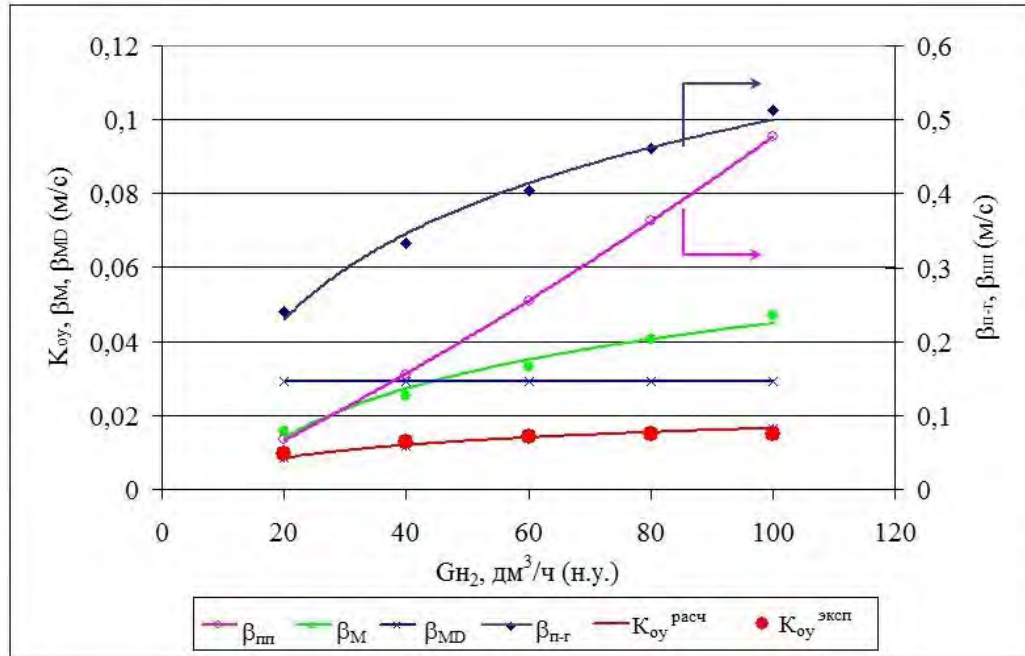


Рис. 2.27. Зависимость коэффициентов массоотдачи в КУМТ=ТМ от потока водорода при $P=0,1\text{ МПа}$, $T=333\text{ К}$:

В таблице 2.16 приведены данные сравнения массообменных характеристик нового КУМТ-ТМ и КУМТ с промышленной мембраной и мембраной после цикла «модификация-регенерация».

Таблица 4.

Сравнение массообменных характеристик процесса ХИО в КУМТ с трубчатыми и плоской мембранами: $T=333\text{ К}$, $P=0,1\text{ МПа}$, $G_{H_2}=80\text{ дм}^3/\text{ч}$ (н.у.), $\lambda=1$, $\lambda'=0,27$

Параметр	$V_{\text{КУМТ}}, \text{ см}^3$	$V_{\text{кат}}, \text{ см}^3$	$W^{II} \cdot 10^2, \text{ моль/с} \cdot \text{м}^2$	$w, \text{ м/с}$	N_y	$K_{oy\text{ эксп}} \cdot 10^3, \text{ м/с}$	$K_{oy\text{ расч}} \cdot 10^3, \text{ м/с}$
КУМТ, МФ-4СК пром, $\delta=250\text{ мкм}$, $S_M=42\text{ см}^2$	20,5	10	$7,3 \pm 0,4$	0,30	0,52	$4,3 \pm 0,2$	4,16
КУМТ, МФ-4СК реген, $\delta=200\text{ мкм}$, $S_M=42\text{ см}^2$	20,5	10	$14,6 \pm 0,5$	0,30	0,77	$6,3 \pm 0,2$	6,33
КУМТ-ТМ, ТФ-4СК, $\delta=150\text{ мкм}$, $S_M=34\text{ см}^2$	10,8	9	$8,5 \pm 0,5$	2,08	1,47	$15,0 \pm 0,3$	15,43

Из представленных данных видно, что при практически одинаковом количестве катализатора объем КУМТ с трубчатыми мембранами примерно в 2

раза меньше, чем КУМТ с плоской мембраной. Вследствие этого при одинаковом потоке водорода линейная скорость в КУМТ-ТМ оказалась более чем в 6 раз выше, чем в традиционном КУМТ. При этом в экспериментах отмечалось, что гидравлическое сопротивление в КУМТ-ТМ ($\Delta P=300\pm 50$ мм H_2O) примерно в 2 раза выше, чем КУМТ ($\Delta P=150\pm 12$ мм H_2O). Следует отметить, что, несмотря на значительное сокращение времени пребывания пароводородной смеси в КУМТ-ТМ, его конструкция позволяет повысить коэффициент массопередачи в 2,5 и 3,5 раза по сравнению с КУМТ с регенерированной и исходной мембранами соответственно, и это, по-нашему мнению, связано с увеличением турбулентности пароводородного потока в КУМТ-ТМ.

Таким образом, опираясь на положительные результаты, полученные при тестовых испытаниях лабораторной модели КУМТ-ТМ, очевидно, что дальнейшее развитие работ в данном направлении должно быть связано с масштабированием образца и отработкой технологии изготовления КУМТ с трубчатыми мембранами для возможности их рекомендации к практическому применению.

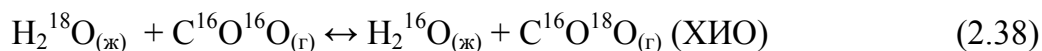
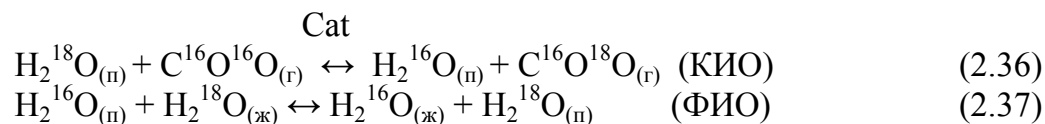
2.8. Другие области применения КУМТ

В заключение следует отметить, что контактные устройства мембранного типа могут быть использованы не только для осуществления изотопного обмена между водородом и водой, но и для других систем с водород- и кислородсодержащими газами*.

Так, например, на базе КУМТ нами впервые был реализован процесс изотопного обмена между углекислым газом и водой на гетерогенном гидрофильном катализаторе применительно к разделению изотопов кислорода. Реакция химического изотопного обмена (ХИО) в данной системе на гетерогенном катализаторе проходит в две стадии: каталитический изотопный обмен (КИО) между углекислым газом и парами воды на активных центрах катализатора и фазовый изотопный обмен воды (ФИО):

* Розенкевич М.Б., Растунова И.Л. Контактное устройство для изотопного обмена водорода или углекислого газа с водой. Пат. № 2375107 Рос. Федерация. № 2008117569/12; заявл. 06.05.2008; опубл. 10.12.2009. Бюл. № 3. 7 с.

Растунова И.Л., Розенкевич М.Б., Чеботов А.Ю. Контактное устройство для изотопного обмена газа с водой. Пат. 186241 Рос. Федерация. № 2018120374; заявл. 01.06.2018; опубл. 14.01.2019, Бюл. № 2. 7 с.



Для осуществления реакции был выбран промышленный оксидный катализатор НТК-10-2ФМ (CuO – 48,8% ZnO – 22,9%, Al₂O₃ – 20,7%, CaO – 6,3%; активная поверхность – 60 м²/г). Поскольку тяжелый изотоп кислорода по реакции (2.36) концентрируется в газовой фазе, то при проведении многоступенчатого разделительного процесса необходимо осуществлять обращение потоков на верхнем («богатом») конце установки. Для количественного превращения обогащенного ¹⁸O углекислого газа в воду была выбрана реакция Сабатье для получения метана. При создании верхнего узла обращения потоков для реакции Сабатье использовался никель-хромовый катализатор, а также был разработан узел глубокой осушки для количественного выделения воды из смеси продуктов реакции и ее возврата в разделительную колонну. На рисунке 2.28 представлены элементы созданной опытной установки на основе КУМТ в сочетании с верхним узлом обращения потоков для разделения изотопов кислорода методом химического изотопного обмена между CO₂ и водой*.

Разделительная колонна установки состоит из 18 КУМТ, каждый из которых содержит мембрану МФ-4СК площадью 42,5 см² и 8 см³ катализатора НТК-10-2ФМ. По результатам испытаний были получены удовлетворительные значения массообменных характеристик процесса разделения: при T=343 К и P=0,1 МПа коэффициент массопередачи составил (1,3±0,1)·10⁻⁴ м/с; что соответствует 0,1 теоретической ступени разделения на 1 КУМТ). Установка продемонстрировала

* Установка была создана совместно с С.Г. Третьяковой, результаты опубликованы в следующих работах:

Третьякова С.Г. Разделение изотопов кислорода методом каталитического изотопного обмена в системе вода - углекислый газ. Дисс. ... канд. техн. наук. М. 2012. 131 с. (научный руководитель к.т.н. И.Л. Растунова);

Третьякова С.Г., Растунова И.Л., Розенкевич М.Б. Создание верхнего узла обращения потоков для установки разделения изотопов кислорода методом химического изотопного обмена между углекислым газом и водой // Перспективные материалы. 2010. № 8 (спец. выпуск). С. 247 – 251.

Чеботов А.Ю., Третьякова С.Г., Растунова И.Л. Разделительная установка с мембранными контактными устройствами для детритизации легкой воды методом изотопного обмена в системе вода-водород // «Взаимодействие изотопов водорода с конструкционными материалами»: VII Междунар школы-конференции молодых ученых и специалистов IHISM'11. (Звенигород, 24–28 окт 2011 г.): сб. докл. Саров.: РФЯЦ-ВНИИЭФ. 2012. С. 274-283.

согласованную работу колонны и узла обращения потоков и устойчивую работу в течение длительного времени.

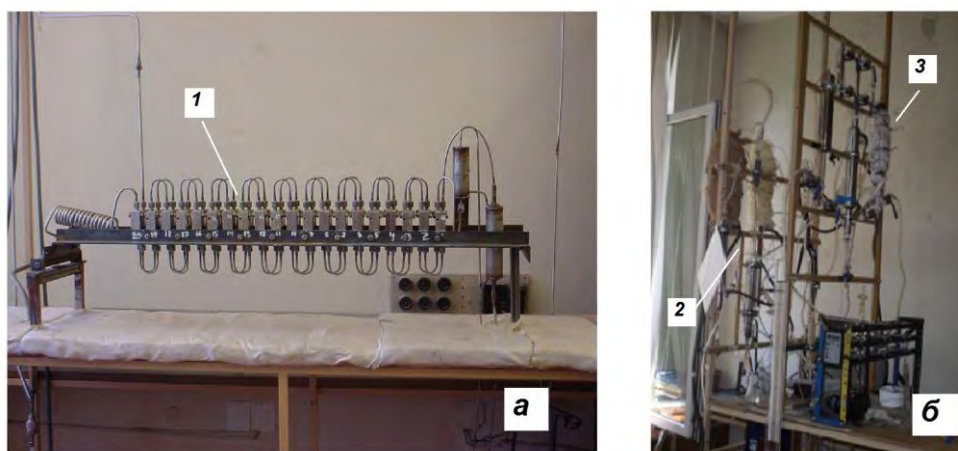


Рис. 2.28. Элементы опытной установки: а – колонна с КУМТ; б – верхний узел обращения потоков; 1 – колонна с КУМТ; 2 – узел конверсии CO_2 ; 3 – узел осушки

Таким образом можно сделать заключение о перспективности работ по созданию и совершенствованию контактных устройств мембранного типа, с помощью которых могут быть созданы эффективные аппараты-разделители для разделения изотопов водорода и кислорода в различных химобменных системах.

2.9. Выводы по главе 2.

1. Создано новое контактное устройство мембранного типа для разделения изотопов водорода методом химического изотопного обмена в системе вода–водород на гетерогенных катализаторах гидрофобного и негидрофобного типа.

2. Разработана методика определения проницаемости по воде мембран типа Nafion, основанная на реакции гомомолекулярного изотопного обмена воды.

3. Предложен способ повышения проницаемости по воде мембран типа Nafion и, как следствие, эффективности массообменных процессов в КУМТ при фазовом и химическом изотопном обмене за счет модификации мембраны ионами металлов с последующей ее регенерацией.

4. На основе экспериментальной базы данных выявлены закономерности влияния условий процесса и состояния мембраны на эффективность массообменных процессов ХИО водорода с водой и его фазовой составляющей в КУМТ в диапазоне температур $T=306\text{--}400\text{ K}$ и давлений $P=0,1\text{--}0,4\text{ МПа}$.

5. Разработана методика расчета массообменных характеристик ХИО в системе вода-водород в КУМТ с учетом состояния мембраны и типа катализатора для широкого диапазона условий проведения процесса.

6. Создана экспериментальная установка с разделительной колонной невертикального расположения с КУМТ, которая может стать прототипом аппарата-разделителя для мобильных установок детритизации низкоактивных легководных тритийсодержащих отходов.

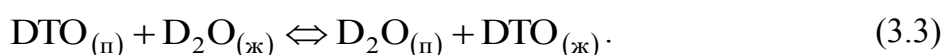
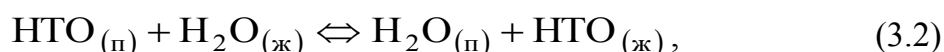
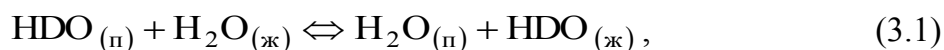
7. Показана возможность реализации процессов химического изотопного обмена между водой и водород- и кислородсодержащими газами с использованием КУМТ.

Глава 3. ДЕТРИТИЗАЦИЯ ТЯЖЕЛОВОДНЫХ И ЛЕГКОВОДНЫХ ПОТОКОВ МЕТОДОМ РЕКТИФИКАЦИИ ВОДЫ ПОД ВАКУУМОМ

3.1. Основные характеристики ректификации воды под вакуумом как способа разделения изотопов водорода

Ректификация воды является, пожалуй, самым отработанным способом разделения изотопов водорода. Основными достоинствами данного метода являются неагрессивность рабочих веществ, простота технологической реализации процесса и его безопасность. Применительно к процессу детритизации технологических водных потоков последнее обстоятельство является крайне важным, так как вследствие пониженного давления в разделительной аппаратуре практически полностью исключается возможность протечек трития в зону рабочих помещений. В связи с этим использование ректификации воды для очистки от трития водных потоков является крайне привлекательной, несмотря на невысокие значения коэффициента разделения.

Реакции изотопного обмена водорода при ректификации воды описываются следующими уравнениями:



Для данных реакций, исходя из представлений о разделении бинарных смесей, значения коэффициентов разделения в системе пар–вода могут быть рассчитаны как отношение парциальных давлений изотопных модификаций молекул воды, а также с помощью эмпирических уравнений, справедливых в диапазоне температур 273-400 К [5, 34, 426]:

$$\ln \alpha_{H-D} = \ln \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}^0}{P_{\text{HDO}}^0} = \frac{26398,8}{T^2} - \frac{89,6065}{T} + 0,075802, \quad (3.4)$$

$$\ln(\alpha_{H-T}^2) = \ln \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}^0}{P_{\text{T}_2\text{O}}^0} = \frac{68702,3}{T^2} - \frac{244,687}{T} + 0,224388, \quad (3.5)$$

$$\ln \alpha_{D-T} = \ln \frac{P_{\text{D}_2\text{O}}^0}{P_{\text{DTO}}^0} = \frac{9918,5}{T^2} - \frac{40,68}{T} + 0,0426. \quad (3.6)$$

В таблице 3.1 представлены значения коэффициентов разделения для вышеуказанных изотопных систем [5, 34].

Таблица 3.1.

Температурная зависимость коэффициента разделения при ректификации воды

Изотопная система	Коэффициент разделения	Температура, T, К						
		313	323	333	343	353	363	373
H ₂ O – D ₂ O	α_{H-D}	1,061	1,053	1,047	1,041	1,035	1,030	1,026
H ₂ O – НТО	α_{H-T}	1,077	1,066	1,056	1,046	1,039	1,033	1,027
D ₂ O – DTO	α_{D-T}	1,014	1,012	1,010	1,0083	1,0068	1,0063	1,0040

Из представленных данных видно, что с ростом температуры коэффициент разделения снижается, следствием чего является проведение процесса при пониженном давлении – обычно при 0,02–0,03 МПа, что соответствует температуре порядка 333–343 К.

Малые значения коэффициента обогащения ($\epsilon = \alpha - 1$), особенно при детритизации тяжелой воды (система D–T), обуславливают необходимость переработки больших потоков и создания противоточных разделительных установок с большим числом теоретических ступеней разделения. Вследствие этого, принципиальное значение приобретают такие характеристики контактных устройств, как пропускная способность и ВЭТС.

Создание новых насадочных контактных устройств расширяет перспективы применения ректификации воды для решения ряда технологических задач, в том числе и для детритизации как легководных, так и тяжеловодных потоков.

3.2. Высокоэффективные насадочные контактные устройства для процесса ректификации воды*

В РХТУ им. Д.И. Менделеева в течение многих лет проводятся работы по созданию высокоэффективных контактных устройств для осуществления процесса ректификации воды под вакуумом.

* Материал данного раздела был получен при выполнении работ по Федеральной целевой программе «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, № госрегистрации 114121550003) и частично опубликован в работе Белкин Д.Ю. Изотопная очистка теплоносителя промышленного тяжеловодного реактора ЛФ-2. Дисс. ... канд. техн. наук. М. 2017. 151 с.

В рамках настоящей работы были исследованы образцы нерегулярных и регулярных насадок из нержавеющей стали, опытные партии которых изготавливались в РХТУ им. Д.И. Менделеева. Перед загрузкой в колонну насадка была обработана по методике, разработанной в РХТУ им. Д.И. Менделеева, путем травления в 3% водном растворе «царской водки» (1 часть HNO_3 + 3 части HCl) [179]. Заполнение колонны нерегулярной насадкой проводилось путем ее засыпки порциями по 500 см^3 с последующим разравниванием слоя и трамбовкой.

Нерегулярная спирально-призматическая насадка (СПН) из нержавеющей стали в данной работе была представлена в виде образцов с размерами элементов (Z) $2 \times 2 \times 0,2 \text{ мм}$, $3 \times 3 \times 0,2 \text{ мм}$, $4 \times 4 \times 0,25 \text{ мм}$, $6 \times 6 \times 0,4 \text{ мм}$, $8 \times 8 \times 0,4 \text{ мм}$ и $10 \times 10 \times 0,5 \text{ мм}$. В таблице 3.2 приведены основные характеристики исследуемых образцов.

Таблица 3.2

Характеристики исследованных образцов спирально-призматических насадок [245]

Размер элемента, Z, мм	Толщина проволоки, δ , мм	Доля свободного объема, $V_{\text{св}}$, $\text{М}^3/\text{М}^3$	Удельная поверхность, a , $\text{м}^2/\text{М}^3$	Насыпная плотность, γ , $\text{кг}/\text{М}^3$
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

В качестве регулярной насадки для испытаний была выбрана специально изготавливаемая рулонная ленточно-винтовая насадка (РЛВН), внешний вид которой представлен на рисунке 3.1.



Рис. 3.1. Фрагмент блока рулонной ленточно-винтовой насадки

Блоки РЛВН изготавливались из гофрированной нержавеющей сетки с ячейкой 0,76 мм из проволоки 0,27 мм 12Х18Н10Т со следующими характеристиками: тип гофра исходных лент – прямой; ширина исходной ленты – 47 мм; ширина гофрированной полосы – 40 мм; высота гофра – 5 или 2,5 мм; намотка – с зазором между витками 3 мм; слой по 4 параллельные полосы; высота блока 1000 мм; удельный вес насадки – 570 кг/м³, свободный объем – 0,92875, удельная поверхность – 1055 м²/м³. По высоте блока на расстоянии 200 мм друг от друга располагались «юбочки», изготовленные из прямых лент из нержавеющей сетки. При этом намотка блока осуществлялась таким образом, чтобы его диаметр был примерно на 10 мм меньше, чем диаметр царги, для того, чтобы при установке в колонну «юбочки» в расправленном состоянии обеспечивали контакт между насадкой и стенкой царги.

3.2.1. Методика экспериментального исследования характеристик насадочных контактных устройств

Определение характеристик исследуемых насадок проводились на экспериментальных стендах, включающих в себя: ректификационные колонны диаметром 60, 120 и 250 мм и высотой насадочной части $H=1$ м; узлы обращения потоков (УОП), включающие в себя испаритель и конденсатор – соответственно нижний (НУОП) и верхний (ВУОП); системы отбора проб, вакуумирования, контроля и автоматического управления параметрами процесса. В качестве примера на рисунке 3.2 представлена принципиальная схема лабораторной установки с колонной диаметром 250 мм, которая, в отличие от установок с колоннами меньшего диаметра, была снабжена системой рекуперации тепла с использованием теплового насоса на основе фреонового цикла.

Куб-испаритель колонны (1) имеет объем 150 л и снабжен погружными нержавеющими ТЭНами (2) с максимальной суммарной мощностью 72 кВт и возможностью плавной ее регулировки. Это соответствует максимальному потоку испаряемой воды, равному 100 кг/ч (с учетом тепловых потерь). Кроме нагрева с помощью ТЭНов, в составе установки предусмотрена система рекуперации тепла на основе фреонового теплового насоса (6) с двумя дополнительными циркуляционными водяными контурами – контуром нагрева (8) и контуром охлаждения (9). Данная схема позволяет осуществлять нагрев куба при помощи

змеевиков с циркулирующей горячей водой и охлаждение конденсатора при помощи змеевиков с циркулирующей холодной водой. При этом, за счет возврата тепла конденсирующихся паров в куб-испаритель, достигается существенное снижение потребляемой электрической мощности и расхода охлаждающей воды.

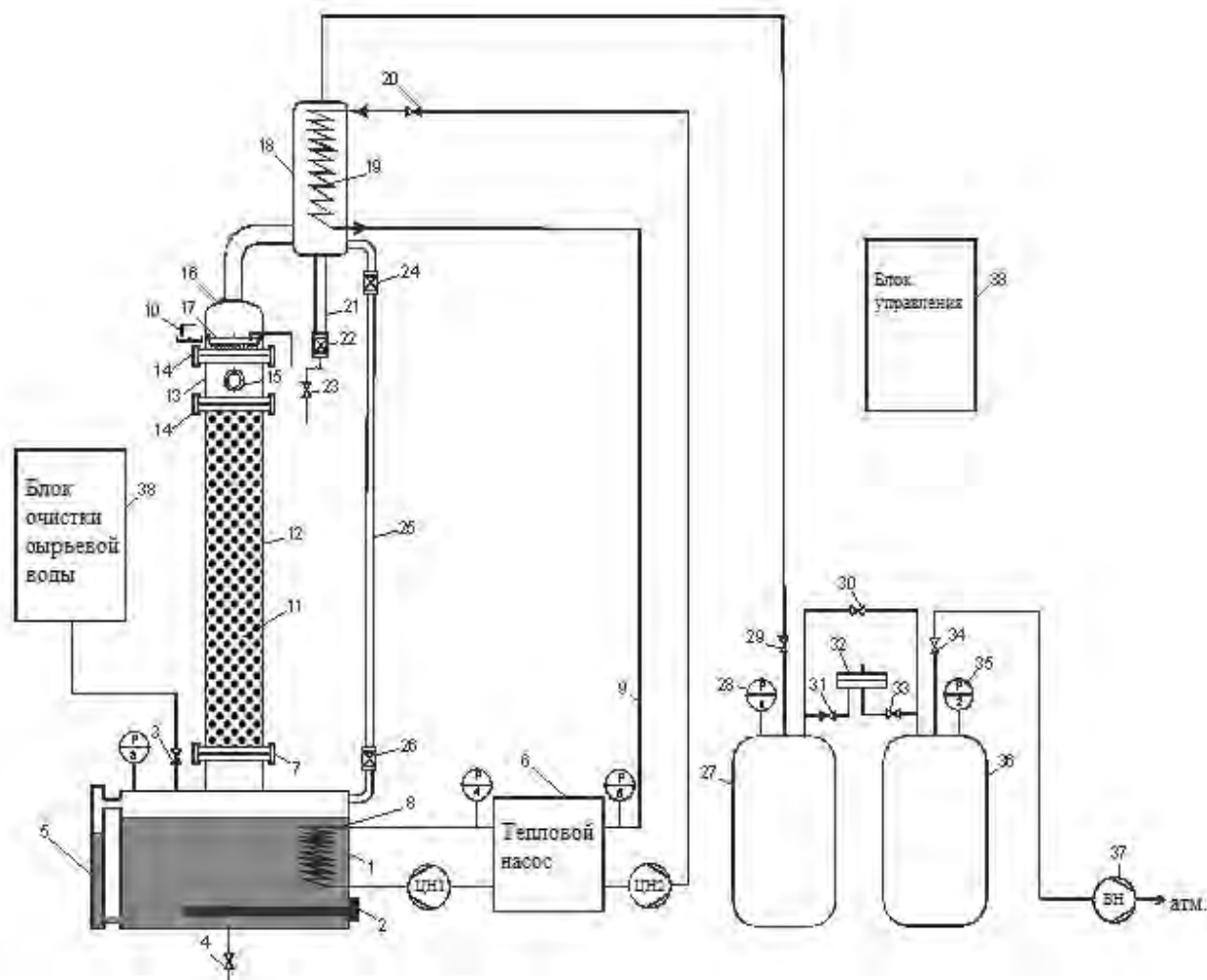


Рис. 3.2. Принципиальная схема лабораторной установки с колонной диаметром 250 мм:

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

Залив разделяемой смеси осуществляется через кран (3) из системы очистки сырьевой воды методом обратного осмоса, а слив – через кран (4), из которого проводится отбор проб воды из куба. Для измерения уровня жидкости в кубе служит мерная трубка (5). Гидравлическое сопротивление колонны определяется по разности показаний манометров P1 и P3. Для присоединения к кубу царги

колонны и других элементов служит стандартное быстроразъемное соединение типа CLAMP (7) с помощью которого могут устанавливаться царги колонны диаметром 250-300 мм и высотой 1000 – 3000 мм. Для проведения испытаний образцов различных типов насадок (11) царга колонны (12) в нижней части имеет крепежный опорный элемент. Над колонной установлена вставка (13), присоединяемая при помощи двух соединений типа CLAMP (14) и снабженная смотровым окном (15) для наблюдения за работой распределителя орошения (17), вращающегося при помощи электродвигателя (10) с магнитной муфтой.

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. Измерение потока флегмы по колонне проводится с помощью калиброванной мерной трубки (21), в нижней части которой установлен кран (22). Отбор проб из головы колонны осуществляется через кран (23).

Паропровод (25) с кранами (26) и (24) позволяет направлять пар из куба непосредственно в конденсатор и предназначен для изучения различных вариантов запуска колонны. Кран (8), установленный внизу колонны, в закрытом состоянии позволяет заполнить колонну конденсатом для обеспечения полного смачивания насадки.

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).

Экспериментальная установка для испытаний ректификационных колонн диаметром 60 и 120 мм отличается от вышеописанной тем, что в ней отсутствуют схема рекуперации тепла и блок очистки сырьевой воды. Куб-испаритель объемом 50 л снабжен погружными ТЭНами, имеющими суммарную мощность 36 кВт, что обеспечивает величину максимального потока испаряемой воды, равную 54 кг/ч. Использование стандартного быстроразъемного соединения типа CLAMP позволяет устанавливать колонны диаметром 50–150 мм.

Запуск колонны осуществлялся в режиме предварительного затопления насадки с последующим непрерывным орошением, т.к. данный способ является наиболее предпочтительным с точки зрения эффективности процесса разделения [245, 282].

После установления стационарного профиля концентраций в безотборном режиме, через краны (23) и (9) осуществляли отбор проб из верха (x_B) и низа (x_H) колонны соответственно для изотопного анализа.

Лабораторные исследования проводились с использованием модельной изотопной смеси – деионизованной воды природного изотопного состава. Изотопный анализ проб проводился с использованием спектрального жидкостного изотопного анализатора «Т-LWIA-45-EP», предназначенного для анализа воды на уровне природного содержания дейтерия и кислорода-18 с погрешностью измерения $\pm 0,0001$ ат.% (1 ppm). Поскольку при ректификации воды происходит разделение изотопов как водорода, так и кислорода, то анализ проводился по двум изотопам., что позволяло повысить достоверность получаемых данных.

По результатам анализа рассчитывали величину степени разделения (K), число теоретических ступеней разделения (ЧТСР, N) и высоту эквивалентной теоретической ступени разделения (ВЭТС, h) по следующим уравнениям:

$$K = \frac{x_H \cdot (1 - x_B)}{x_B \cdot (1 - x_H)}, \quad (3.7)$$

$$N = \frac{\ln K}{\ln \alpha}, \quad (3.8)$$

$$h = \frac{H}{N}, \quad (3.9)$$

где x_H , x_B – концентрация тяжелого изотопа в жидкой фазе в испарителе и конденсаторе соответственно [ppm]; α – коэффициент разделения в системе H_2O-HDO или $H_2^{16}O-H_2^{18}O$; H – высота насадочного слоя в колонне [см].

3.2.2. Результаты лабораторных исследований характеристик нерегулярных насадок*

На первом этапе проводилось определение предельной пропускной способности образцов СПН в диапазоне давлений 0,01–0,1 МПа. Значение предельной пропускной способности насадки L^* рассчитывали по величине потока, соответствующему захлебыванию колонны, при котором наблюдалось появление жидкости в смотровом окне (15). Поток воды по колонне определяли с помощью калиброванной мерной трубки (21). В таблице 3.3 представлены экспериментальные значения предельной пропускной способности для исследованных образцов насадок, полученные в колонне диаметром 120 мм.

Таблица 3.3

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

P , МПа	L^* , кг/(ч м ²)					
	$Z=2$ мм	$Z=3$ мм	$Z=4$ мм	$Z=6$ мм	$Z=8$ мм	$Z=10$ мм
0,01	650±10	1150±13	1500±13	2250±12	2800±14	3300±13
0,02	912±13	1488±15	2005±15	3080±14	3900±15	4600±16
0,03	1112±12	1750±10	2375±10	3430±15	4500±18	5300±17
0,04	–	2000±12	2650±14	3750±12	4900±16	5900±20
0,05	1400±15	2238±16	2910±17	4000±17	5300±14	6300±15
0,06	–	2475±14	3200±12	4230±16	5600±13	6600±18
0,07	1650±14	–	–	4500±22	5850±17	6900±17
0,08	–	2837±15	3640±13	4750±13	6050±15	7100±16
0,09	1875±16	–	–	5000±15	6300±13	7300±18
0,10	2000±15	3062±13	4000±21	5300±16	6500±16	7400±21

На рисунке 3.3 представлена графическая интерпретация экспериментальных значений L^* .

* Материалы данного раздела опубликованы в работах:

- 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.

- Магомедбеков Э.П., Растунова И.Л., Селиваненко И.Л., Сарычев Г.А. Особенности распределения тяжелых изотопов водорода и кислорода при ректификации воды // Химическая промышленность сегодня. 2018. № 4.С. 40-46.

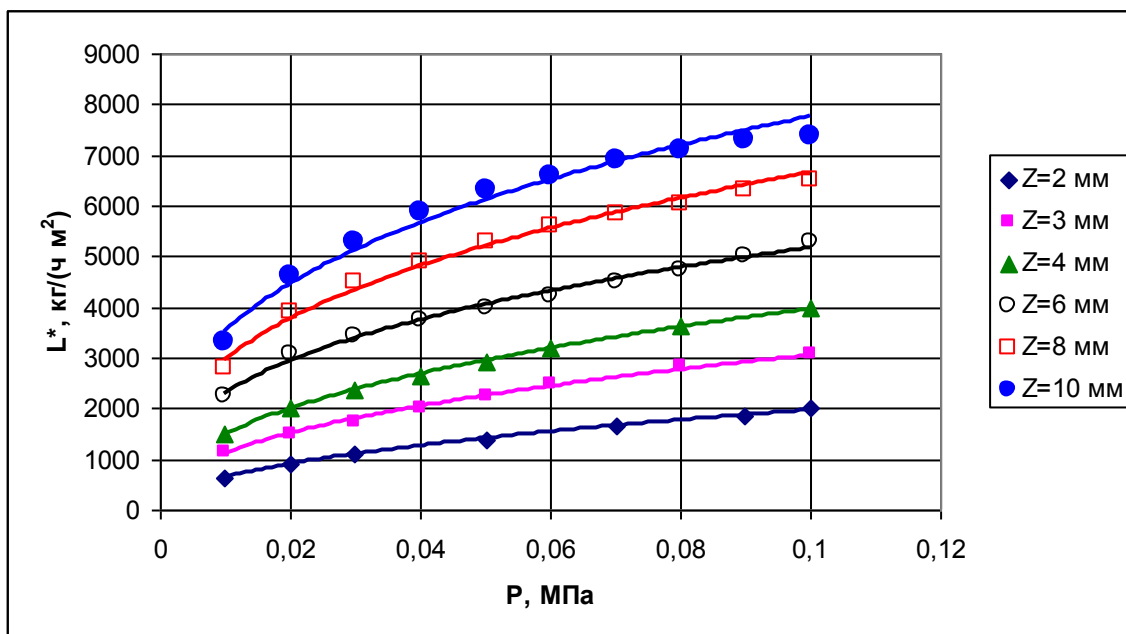


Рис. 3.3. Зависимость предельной пропускной способности СПН от давления

Из представленных данных видно, что с ростом давления пропускная способность насадок возрастает по нелинейному закону. При этом с увеличением размера элемента насадки отклонение от линейности становится более выраженным. Путем обработки экспериментальных данных были получены эмпирические уравнения, описывающие зависимость предельной пропускной способности СПН от давления с коэффициентом корреляции не хуже, чем 0,99:

$$\text{– для } Z=2 \text{ мм:} \quad L^* = 6002,4 \cdot P^{0,4825}, \quad (3.10)$$

$$\text{– для } Z=3 \text{ мм:} \quad L^* = 83534 \cdot P^{0,4373}, \quad (3.11)$$

$$\text{– для } Z=4 \text{ мм:} \quad L^* = 10567 \cdot P^{0,4255}, \quad (3.12)$$

$$\text{– для } Z=6 \text{ мм:} \quad L^* = 11594 \cdot P^{0,3505}, \quad (3.13)$$

$$\text{– для } Z=8 \text{ мм:} \quad L^* = 14983 \cdot P^{0,3527}, \quad (3.14)$$

$$\text{– для } Z=10 \text{ мм:} \quad L^* = 17133 \cdot P^{0,3438}. \quad (3.15)$$

Влияние диаметра колонны на величину L^* проводилось в колоннах диаметром 60 мм и 120 мм при давлении 0,02 МПа. Результаты исследований представлены на рисунке 3.4.

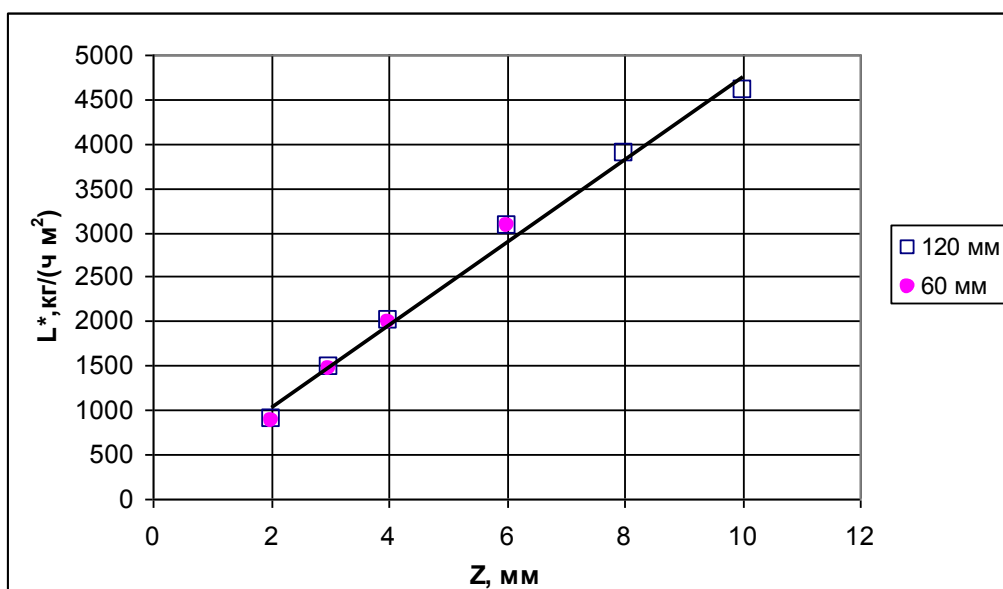


Рис.3.4. Сопоставление предельной пропускной способности СПН в колоннах различного диаметра при давлении 0,02 МПа

Из представленных данных видно, что значения предельной пропускной способности для исследованных насадок практически не зависят от диаметра колонны. При этом влияние размера насадки на ее пропускную способность может быть описано линейной зависимостью вида:

$$L^* = 467,4 \cdot Z + 84,0 \quad , \quad (3.16)$$

Исследование массообменных характеристик нерегулярных насадок проводили при давлении 0,02 МПа и плотности орошения $L_{уд}$, равной 80% от предельной нагрузки L^* . Результаты экспериментов представлены в таблице 3.4.

Из представленных данных видно, что значения высоты теоретической ступени разделения, полученные при одновременном разделении изотопов водорода и кислорода в безотборном режиме, в пределах точности совпадают. Это обстоятельство является крайне важным с практической точки зрения при проведении пуско-наладочных работ в колоннах детритизации, так как позволяет проводить отработку режимов без введения тритиевой метки.

Таблица 3.4.

Массообменные характеристики СПН при ректификации воды под вакуумом при $P_{cp} = 0,02$ МПа

Изотопная система	α *	$L_{уд},$ кг/(ч·м ²)	Концентрация тяжелого изотопа, ppm		K	$h,$ см
			x_H	x_B		
Колонна диаметром 60 мм						
$Z = 4$ мм						
H ₂ O–HDO	1,0460	1600±14	142±1	45±3	3,17±0,30	3,9±0,3
H ₂ ¹⁶ O–H ₂ ¹⁸ O	1,0060		1965±1	1692±5	1,161±0,004	4,0±0,1
$Z = 6$ мм						
H ₂ O–HDO	1,0460	2450±15	141±1	74±1	1,90±0,04	7,0±0,2
H ₂ ¹⁶ O–H ₂ ¹⁸ O	1,0060		1964±1	1801±3	1,090±0,001	6,9±0,1
Колонна диаметром 120 мм						
$Z = 2$ мм						
H ₂ O–HDO	1,0460	730±10	140±1	13±3	10,66±2,15	1,9±0,2
H ₂ ¹⁶ O–H ₂ ¹⁸ O	1,0060		1966±1	1458±21	1,349±0,021	2,0±0,1
$Z = 3$ мм						
H ₂ O–HDO	1,0460	1190±13	141±1	28±5	4,98±0,72	2,8±0,3
H ₂ ¹⁶ O–H ₂ ¹⁸ O	1,0060		1965±1	1610±20	1,221±0,017	3,0±0,2
$Z = 4$ мм						
H ₂ O–HDO	1,0460	1600±17	140±1	49±2	2,84±0,15	4,3±0,2
H ₂ ¹⁶ O–H ₂ ¹⁸ O	1,0060		1966±1	1699±9	1,157±0,08	4,1±0,2
$Z = 6$ мм						
H ₂ O–HDO	1,0460	2450±12	140±1	74±2	1,89±0,05	7,1±0,3
H ₂ ¹⁶ O–H ₂ ¹⁸ O	1,0060		1965±1	1810±2	1,085±0,02	7,3±0,1
$Z = 8$ мм						
H ₂ O–HDO	1,0460	3100±18	141±1	92±2	1,53±0,03	10,5±0,4
H ₂ ¹⁶ O–H ₂ ¹⁸ O	1,0060		1965±1	1855±3	1,059±0,02	10,4±0,3
$Z = 10$ мм						
H ₂ O–HDO	1,0460	3700±20	140±1	102±2	1,37±0,02	14,2±0,5
H ₂ ¹⁶ O–H ₂ ¹⁸ O	1,0060		1965±1	1883±3	1,043±0,001	14,1±0,2

* Здесь и далее значения коэффициентов разделения были рассчитаны с использованием методик, изложенных в работе [426].

Зависимость ВЭТС от размера элемента насадки была определена по результатам экспериментов в колонне диаметром 120 мм и представлена на рисунке 3.5. Из рисунка видно, что величина ВЭТС возрастает с увеличением размера насадки нелинейно и хорошо описывается степенной функцией вида $h = 0,6514 \cdot Z^{1,3325}$.

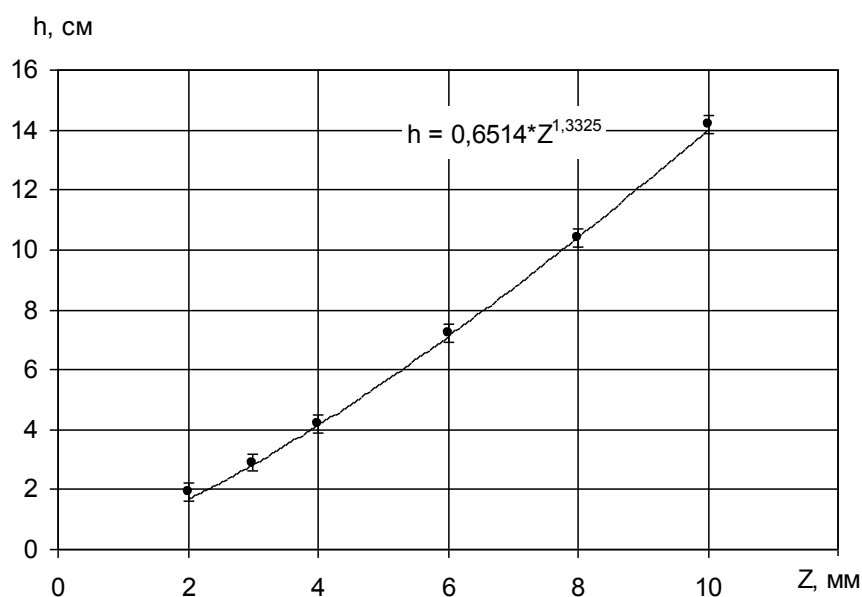


Рис. 3.5. Зависимость ВЭТС от размера элемента насадки в колонне 120 мм при $P_{cp}=0,02$ МПа

При сравнении данных, полученных в колоннах различного диаметра, видно, что ВЭТС слабо зависит от диаметра колонны. Для расчета коэффициента масштабного перехода для спирально-призматических насадок с размерами элементов 2–6 мм, кроме собственных результатов, были использованы литературные данные для мелких насадок, полученные в сопоставимых условиях. Из работы [245] следует, что значения ВЭТС в колонне 60 мм для насадки с размером элемента $Z=2$ мм равны 1,6 см и 1,4 см, а для $Z=3$ мм – 2,3 см и 2,6 см для изотопных смесей H_2O-HDO и $H_2^{16}O-H_2^{18}O$ соответственно. При обработке массива данных нами было рассчитано значение коэффициента масштабного перехода (КМП) как отношения значений ВЭТС для колонны большего диаметра к ВЭТС для колонны меньшего диаметра, которое составило $1,11 \pm 0,07$. На основании этого было получено уравнение связи значений ВЭТС для колонн различного диаметра:

$$КМП = \frac{h_2}{h_1} = \left(\frac{D_2}{D_1} \right)^{0,15}, \quad (3.17)$$

где h – значение ВЭТС, D – диаметр колонны, индексы 1 и 2 относятся к колоннам меньшего и большего диаметра соответственно.

Следует отметить, что полученная зависимость удовлетворительным образом согласуется с рекомендуемым в литературе значением показателя степени,

равным 0,2, который используется для расчета коэффициента масштабного перехода в случае использования мелких насадок при многоточечном орошении.

Из уравнения Вертузаева [427] для расчета КМП нами была проведена оценка величины термодинамического критерия подобия (η):

$$\text{КМП} = 1 + 2 \frac{1-\eta}{\eta} \cdot \lg \frac{D_2}{D_1} . \quad (3.18)$$

Исходя из значения коэффициента масштабного перехода, равного 1,11, величина термодинамического критерия подобия процесса составила $\eta=0,85\pm 0,08$. Следует отметить, что, по предложенному Е.П. Вертузаевым критерию, значения $\eta \geq 0,8$, соответствуют процессам с высокой организацией структуры потоков, присущим обычно регулярным насадкам типа Sulzer, а для нерегулярных насадок считаются типичными низкоорганизованные потоки и величины $\eta=0,45-0,55$ [427]. В работе [5] для мелких высокоэффективных насадок при многоточечном орошении рекомендуются значения $\eta=0,6-0,8$, что соответствует изменению ВЭС в 1,15–1,4 раза при увеличении диаметра колонны в 2 раза.

Необходимо отметить, что достигнутая в настоящей работе высокая организация потоков в колонне и, как следствие, низкое значение коэффициента масштабного перехода были получены за счет использования оригинальных методик заполнения колонны насадкой и режима пуска колонны, разработанных в РХТУ им. Д.И. Менделеева [245, 282, 283].

Отдельного внимания заслуживают результаты, полученные для насадки с размером элемента $Z=10$ мм. Эта насадка обеспечила значения предельной пропускной способности, близкие к регулярной насадке Sulzer [245, 273], что делает ее перспективной для использования в колоннах среднего диаметра, в том числе при решении задач детритизации легкой воды.

3.2.3. Результаты лабораторных исследований характеристик регулярной насадки*

Исследование характеристик разработанной в РХТУ им. Д.И. Менделеева регулярной рулонной ленточно-винтовой насадки проводили в лабораторных установках с колоннами диаметром от 60 до 250 мм, описанных в разделе 3.2.1. Для проведения экспериментов были изготовлены образцы блоков РЛВН высотой 100 см, диаметр которых соответствовал диаметру царги колонны.

Исследование предельной пропускной способности насадки проводилось в колоннах диаметром 120 мм и 250 мм. Результаты экспериментов представлены в таблице 3.5.

Таблица 3.5.

Зависимость предельной пропускной способности и максимальной нагрузки от давления для насадки РЛВН с высотой гофра 5 мм

Давление, Р, МПа	L^* , кг/(ч м ²)	
	Колонна диаметром 120 мм	Колонна диаметром 250 мм
0,01	5500±17	5650±17
0,02	6600±14	6800±35
0,03	7500±16	7850±26
0,04	7880±45	8710±36
0,05	8250±19	9400±27
0,07	9500±20	10470±46
0,08	10080±84	11000±54
0,09	10600±22	11450±52
0,10	11500±25	11800±57

Из представленных данных видно, что для блоков РЛВН с одинаковой высотой гофра значения предельной пропускной способности в колоннах различного диаметра близки между собой. Различие в экспериментальных данных может быть обусловлено индивидуальными особенностью блоков, в частности, различной плотностью намотки вследствие того, что испытывались опытные образцы, изготавливаемые вручную. При обработке приведенных в таблице 3.5

* Материалы данного раздела опубликованы в работах:

- 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.

- Магомедбеков Э.П., Растунова И.Л., Селиваненко И.Л., Сарычев Г.А. Особенности распределения тяжелых изотопов водорода и кислорода при ректификации воды // Химическая промышленность сегодня. 2018. № 4.С. 40-46.

данных, было получено уравнение зависимости предельной пропускной способности РЛВН от давления, описывающего экспериментальные значения с погрешностью не более 10%:

$$L^* = 23456 \cdot P^{0.3175} \quad (3.19)$$

Исследование массообменных характеристик РЛВН с высотой гофра 5 мм проводилось в безотборном режиме при давлении 0,02 МПа и плотности орошения, равной $L_{уд} = 0,8 \cdot L^*$. Результаты экспериментов представлены в таблице 3.6.

Таблица 3.6.

Массообменные характеристики РЛВН с высотой гофра 5 мм при ректификации воды под вакуумом при $P=0,02$ МПа

Изотопная система	α	$L_{уд}$, кг/(ч·м ²)	Концентрация тяжелого изотопа, ppm		K	h , см
			X_H	X_B		
Колонна диаметром 60 мм						
H ₂ O–HDO	1,0460	5280±12	140±1	106±1	1,320±0,005	16,2±0,2
H ₂ ¹⁶ O–H ₂ ¹⁸ O	1,0060		1965±1	1893±1	1,037±0,001	16,0±0,2
Колонна диаметром 120 мм						
H ₂ O–HDO	1,0460	5440±14	141±1	109±1	1,283±0,003	18,0±0,2
H ₂ ¹⁶ O–H ₂ ¹⁸ O	1,0060		1965±1	1900±1	1,033±0,001	17,9±0,3
Колонна диаметром 250 мм						
H ₂ O–HDO	1,0460	1760±10 *	141±1	110±1	1,285±0,004	17,9±0,2
H ₂ ¹⁶ O–H ₂ ¹⁸ O	1,0060		1967±1	1901±2	1,033±0,001	17,7±0,2
Колонна диаметром 250 мм						
H ₂ O–HDO	1,0460	5420±15	142±1	114±1	1,250±0,002	20,2±0,1
H ₂ ¹⁶ O–H ₂ ¹⁸ O	1,0060		1966±1	1907±1	1,031±0,001	19,8±0,1

* Плотность орошения равна $L_{уд} = 0,25 \cdot L^*$

Из представленных данных видно, что зависимость ВЭТС от диаметра колонны для исследованных образцов насадки РЛВН выражена достаточно слабо – при увеличении диаметра колонны более, чем в 4 раза ВЭТС возрастает примерно в 1,25 раза. По результатам экспериментов для РЛВН такого типа было получено эмпирическое выражение для расчета коэффициента масштабного перехода:

$$КМП = \frac{h_2}{h_1} = \left(\frac{D_2}{D_1} \right)^{0,156} \quad (3.20)$$

где h – значение ВЭТС, D – диаметр колонны, индексы 1 и 2 относятся к колоннам меньшего и большего диаметра соответственно.

Исходя из значения коэффициента масштабного перехода, по уравнению (3.12) была рассчитана величина термодинамического критерия подобия процесса, которая составила $\eta=0,84\pm 0,01$, что, по [427], свидетельствует о высокой организации структуры потоков в колонне с насадкой РЛВН.

Следует также обратить внимание на результаты, полученные в колонне диаметром 120 мм при различной плотности орошения насадки в процессе ректификации. Из таблицы 3.6 видно, что при уменьшении потока по колонне в 3 раза ВЭТС в пределах точности не изменялась и ее среднее значение составило $h=17,9\pm 0,4$ см. Следует также отметить, что уменьшение $L_{уд}$ с 5440 кг/(ч·м²) до 1760 кг/(ч·м²) сопровождалось снижением гидравлического сопротивления колонны в 4,4 раза (с 310±10 мм вод. ст. до 70±4 мм. вод.ст.).

Нас следующем этапе были проведены исследования, направленные на определение влияния конструкции блока РЛВН на его гидродинамические и массообменные характеристики. Испытания проводились в колонне диаметром 250 мм при давлении 0,02 МПа. Для испытаний были изготовлены опытные образцы блоков РЛВН со следующими характеристиками: образцы 1 и 3 – блоки РЛВН с «юбочками», высота гофра 5 мм и 2,5 мм соответственно; образцы 2 и 4 – блоки РЛВН без «юбочек», высота гофра 5 мм и 2,5 мм соответственно. Образцы 2 и 4 представляли собой модифицированные блоки 1 и 3, у которых были удалены «юбочки» и произведена дополнительная намотка гофрированных лент с соответствующей высотой гофра до диаметра, равного диаметру колонны (250 мм). Характеристики образцов насадок представлены в таблице 3.7.

Таблица 3.7.

Характеристики исследованных образцов регулярных насадок

Образец	Высота гофра, мм	Удельный вес, γ , кг/м ³	Доля свободного объема, $V_{св}$, м ³ /м ³	Удельная поверхность, $S_{уд}$, м ² /м ³	Эквивалентный диаметр, $d_э = \frac{4V_{св}}{S_{уд}}$, мм
Образец 1 (с «юбочками»)	5,0	570	0,929	1055	0,0035
Образец 2 (без «юбочек»)	5,0	570	0,929	1055	0,0035
Образец 3 (с «юбочками»)	2,5	930	0,880	1720	0,0020
Образец 4 (без «юбочек»)	2,5	930	0,880	1720	0,0020

Результаты гидравлических испытаний образцов в диапазоне давлений от 0,01 до 0,1 МПа представлены на рисунке 3.6.

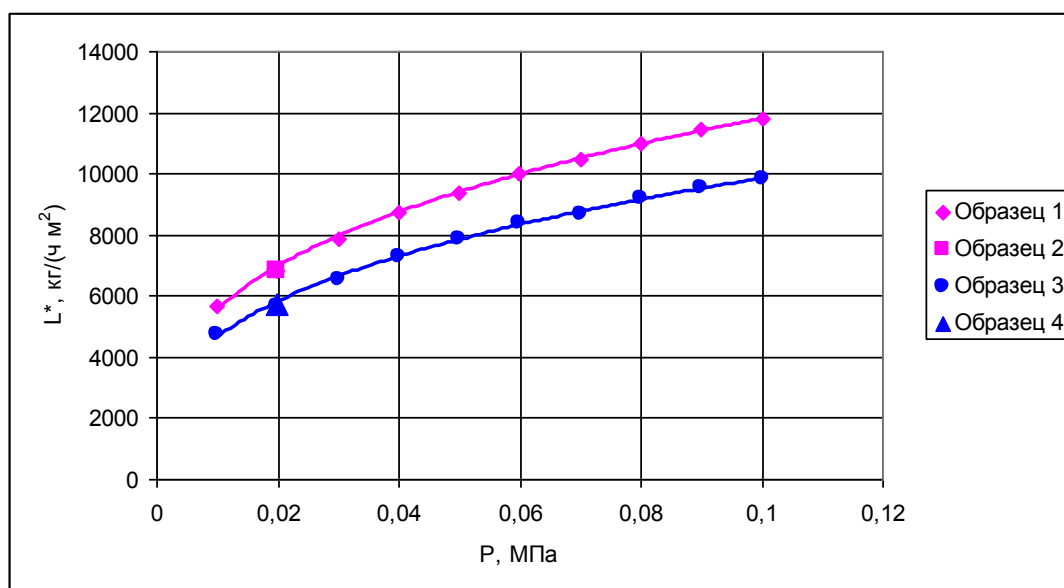


Рис. 3.6. Зависимость предельной пропускной способности РЛВН различной конструкции от давления

Из рисунка видно, что значения предельной пропускной способности для образцов с «юбочками» и без них в пределах точности совпадают. Абсолютные значения по результатам испытаний при $P=0,02$ МПа составили для образцов 1 и 2 $L^*=6800\pm35$ кг/(ч·м²) и $L^*=6808\pm44$ кг/(ч·м²), а для образцов 3 и 4 – $L^*=5706\pm15$ кг/(ч·м²) и $L^*=5675\pm23$ кг/(ч·м²) соответственно. При этом уменьшение высоты гофра в 2 раза приводит к снижению пропускной способности примерно в 1,2 раза. Таким образом, на основании проведенных исследований можно сделать заключение о том, что величина пропускной способности РЛВН зависит только от высоты гофра и не зависит от пристеночного зазора между насадкой и стенкой царги. Для описания зависимости предельной пропускной способности от давления были предложены следующие эмпирические уравнения с коэффициентом корреляции не менее 0,998:

$$\text{– высота гофра 5 мм:} \quad L^* = 25106 \cdot P^{0,3283}, \quad (3.21)$$

$$\text{– высота гофра 2,5 мм:} \quad L^* = 20913 \cdot P^{0,3278}. \quad (3.22)$$

Влияние конструкции и способа загрузки РЛВН на эффективность изотопного разделения было изучено в колонне диаметром 250 мм при $P=0,02$ МПа. Результаты представлены в таблице 3.8.

Таблица 3.8.

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

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

Из представленных данных видно, что уменьшение высоты гофра насадки при прочих равных условиях приводит к значительному росту эффективности разделения. Так, при уменьшении высоты гофра в 2 раза произошло снижение ВЭТС в 1,5 раза для пары образцов 1 и 3 и в 1,35 раза для образцов 2 и 4. Такое повышение эффективности массообмена может быть обусловлено ростом поверхности контакта фаз при уменьшении высоты гофра (см. табл. 3.7). При этом наблюдается удовлетворительная корреляция между уменьшением значений ВЭТС и ростом удельной поверхности насадки.

Отдельного внимания заслуживают результаты по влиянию способа заполнения колонны насадкой, а именно – наличия (образцы 1 и 3 с «юбочкой») или отсутствия (образцы 2 и 4 без «юбочек») пристеночного зазора между насадкой и стенкой царги. Из данных таблицы 3.8 видно, что в случае наличия пристеночного зазора между блоком насадки и стенкой царги колонны, т.е. при использовании образца 1 с установленными по высоте блока «юбочками» из нержавеющей сетки значение ВЭТС составляет 20,0±0,3 см. Заполнение колонны насадкой без пристеночного зазора (образец 2), несмотря на увеличение поверхности насадки на 8,5% (с 47,7 м² до 51,8 м²), приводит к увеличению ВЭТС в

1,35 раза (до $27,0 \pm 0,4$ см) и, следовательно, к снижению разделительной способности колонны. Аналогичная зависимость наблюдается и для РЛВН с меньшей высотой гофра – при переходе от образца 3 к образцу 4 поверхность насадки в колонне увеличивается с $77,8 \text{ м}^2$ до $84,4 \text{ м}^2$, и при этом ВЭТС возрастает с $13,0 \pm 0,2$ см до $20,0 \pm 0,5$ см. По нашему мнению, это может быть связано с наличием так называемого «пристеночного эффекта» для образцов 2 и 4, т.е. с нарушением структуры течения жидкости по высоте колонны вследствие постепенного перераспределения жидкостного потока от центра насадки к стенкам царги за счет контакта с потоком пара, движущегося противотоком к жидкости. Это приводит к снижению поверхности контакта фаз, так как стекающая по стенкам пленка жидкости практически не участвует в процессе массообмена. При этом установленные на наружной поверхности блоков 1 и 3 «юбочки» из нержавеющей сетки обеспечивают возможность возврата потока стекающей по стенке царги воды к поверхности гофрированной сетки РЛВН, что обуславливает более развитую поверхность контакта фаз и повышает эффективность массообмена.

В заключение представляется интересным сравнить полученные данные с характеристиками насадки фирмы «Зульцер», являющейся мировым лидером производства регулярных насадок [273]. По данным работы [245], при испытании насадки Sulzer Mellapak 750 CY в колонне диаметром 60 мм при условиях, сопоставимых с испытаниями насадки РЛВН (см. табл. 3.6) при плотности орошения $L_{\text{уд}} = 3600 \text{ кг}/(\text{ч} \cdot \text{м}^2)$ было получено значение ВЭТС, равное $7,8 \pm 0,1$ см, что в 2,1 раза меньше чем достигнутое в настоящей работе в колонне того же диаметра. Однако следует отметить, что предельная пропускная способность РЛВН, а, следовательно, и производительность насадки РЛВН, более чем в 1,5 раза выше, чем для зарубежного аналога. Это хорошо согласуется также с данными работы [283], где для насадки Sulzer Mellapak 750 CY при давлении 0,1 МПа и $L_{\text{уд}} = 5660 \text{ кг}/(\text{ч} \cdot \text{м}^2)$ было получено значение ВЭТС, равное 8 см. Следует обратить внимание на то, что, несмотря на близкие значения $L_{\text{уд}}$ для насадок Sulzer и РЛВН, рабочие давления при этом отличались в 5 раз. Это еще раз подтверждает более высокую пропускную способность отечественной насадки РЛВН и ее

конкурентоспособность при решении задач, связанных с необходимостью переработки больших потоков.

3.3. Испытания регулярных и нерегулярных насадок в укрупненных опытно-промышленных установках*

3.3.1. Методика проведения испытаний

С использованием результатов лабораторных исследований на площадке ФГУП «ПО «Маяк» были созданы опытные ректификационные установки с колонной диаметром 120 мм и высотой насадочной части 10 м. Принципиальная схема установки представлена на рисунке 3.7. Установки были созданы на базе установки регенерации тяжеловодного теплоносителя реакторной установки ЛФ-2 с частичным использованием имеющегося оборудования, вследствие чего обозначения на схеме соответствуют принятым на предприятии.

Колонна ROA6200 состоит из 10 царг высотой 1000 мм каждая, внутренний диаметр царги составляет 120 мм. В нижней части царги располагается опорная решетка для размещения насадки и распределитель орошения. Высота насадочного слоя в царге составляет 985 мм. Для обеспечения многофункциональности установки при ее последующей эксплуатации, конструкция колонны предусматривает подачу питания в царги № 3 и № 8, а также в испаритель. Вверху верхней царги № 10 расположен конденсатор, охлаждаемый магистральной оборотной водой и подключенный к штатной вакуумной системе, обеспечивающей давление $P=0,029$ МПа (вывод результатов измерений давления в установке приводится в виде вакууметрического давления в формате $P_{\text{вак}} = -72,5$ кПа). Для нагрева испарителя объемом 50 дм^3 предусмотрено подключение магистрального греющего пара с давлением $0,3$ МПа и система электронагрева, включающая в себя 4 группы ТЭНов мощностью $4,8$ кВт каждая для возможности регулирования скорости испарения воды.

Экспериментальный стенд оснащен системой АСУТП, которая дает возможность дистанционного контроля за технологическими параметрами работы экспериментальной установки в непрерывном режиме.

* Работа проводилась в рамках выполнения 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, № государственной регистрации 114121550003).

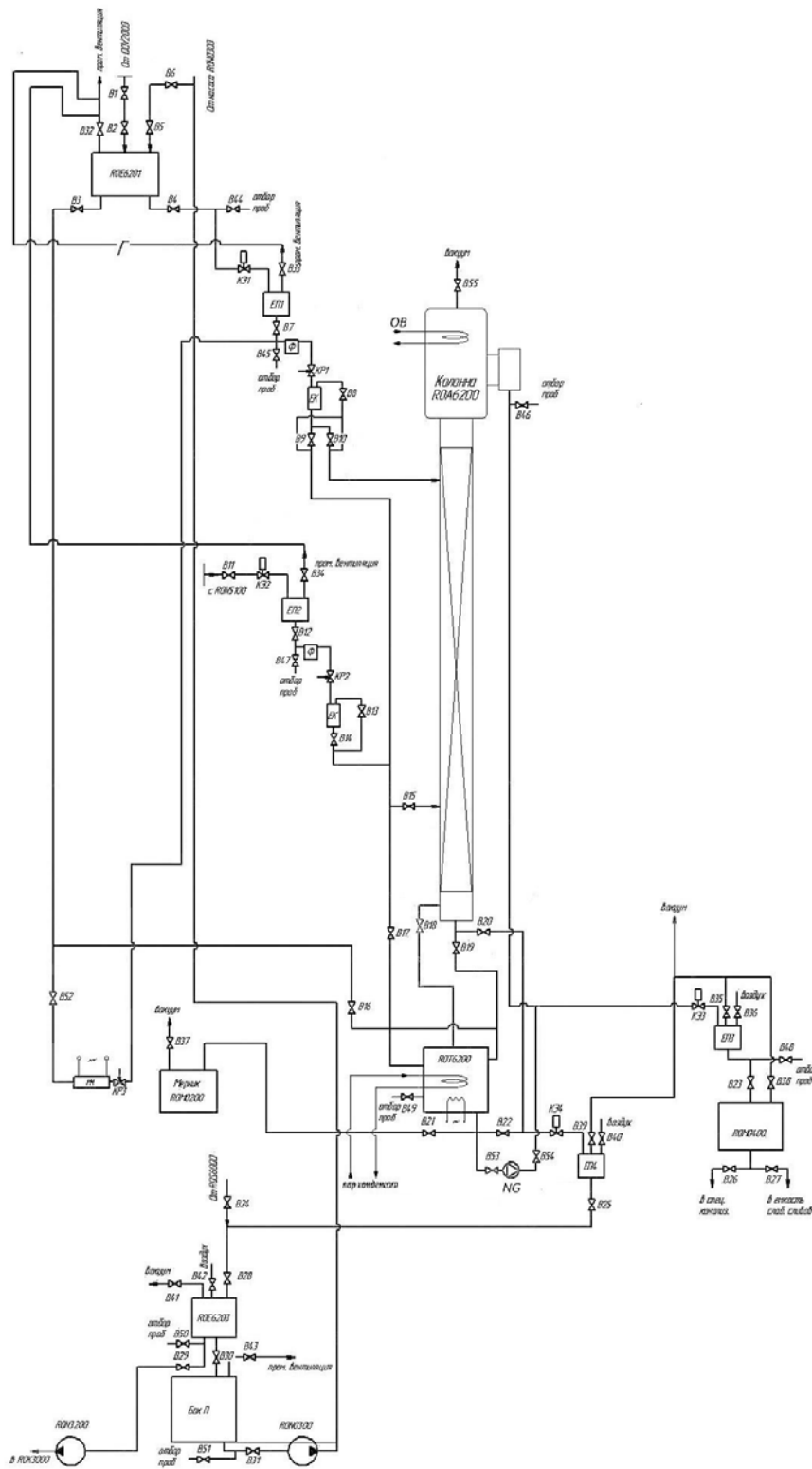


Рис. 3.7. Принципиальная схема опытной ректификационной установки с колонной диаметром 120 мм:

ROA6200 – колонна; ROE6201 – питающая емкость; ЕП1–ЕП4 – промежуточная емкость; Ф – фильтр; ЕК – контрольная емкость; ROT6200 – испаритель; ROE6203 – бак; ROE6202 – приемная емкость; РОМ0200 – 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

При проведении экспериментов отбор проб для изотопного анализа производился из конденсатора (проба x_b) и испарителя (проба x_n) через вентили В46 и В49 соответственно. Расчет параметров разделения проводился по уравнениям (3.7) и (3.8).

Испытания проводились с использованием дистиллированной воды и воды с измененным изотопным составом по дейтерию и тритию. В случае использования воды природного изотопного состава анализ проводился с использованием спектрального жидкостного изотопного анализатора «Т-LWIA-45-EP». В остальных случаях анализ по дейтерию проводился на ИК-Фурье спектрометре Nicolet iS10, а по тритию – методом жидкостной сцинтилляции на приборе Tri Carb 2810 TR по утвержденным на ФГУП «ПО «Маяк» методикам.

3.3.2. Результаты испытаний

Для испытания в составе укрупненной опытной установки на базе ФГУП «ПО «Маяк» в РХТУ им. Д.И. Менделеева были изготовлены: партия насадки СПН с размером элемента $3 \times 3 \times 0,2$ мм в количестве 115 л, а также по 10 блоков РЛВН, аналогичных образцам 1 и 2 (см. табл.3.7) высотой 985 мм каждый. Испытания проводились в одинаковых условиях при давлении в верхней части колонны $P=0,029 \pm 0,001$ МПа.

На рисунке 3.8 представлены результаты гидравлических испытаний насадок.

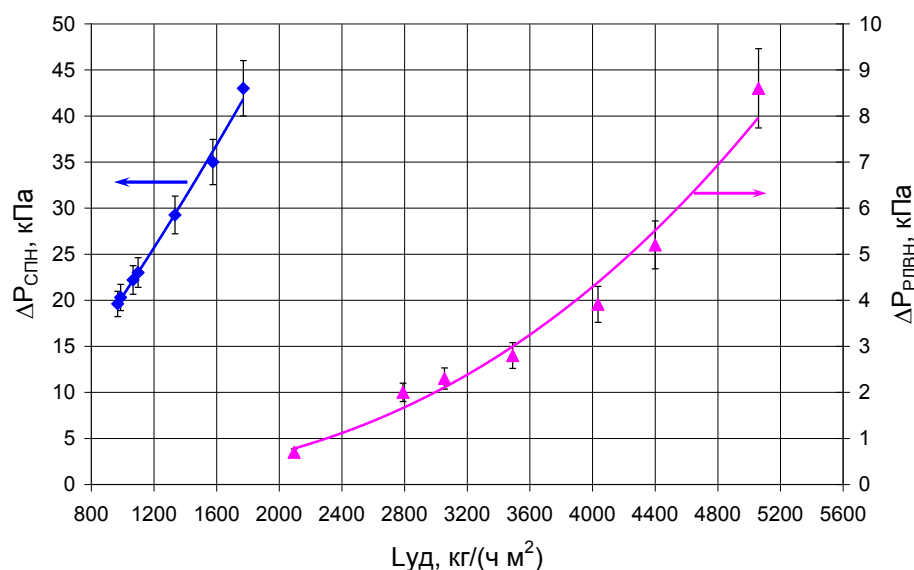


Рис. 3.8. Зависимость гидравлического сопротивления колонны ROA6200 от плотности орошения насадки при $P=0,027$ МПа

По результатам обработки экспериментальных данных были получены рабочие зависимости гидравлического сопротивления в расчете на 1 м высоты колонны при давлении 0,027 МПа следующего вида: для СПН с размером элемента 3 мм $\Delta P_{\text{СПН}} = 3.5 \cdot 10^{-4} \cdot L_{\text{уд}}^{1.254}$, для РЛВН $\Delta P_{\text{РЛВН}} = 10^{-10} \cdot L_{\text{уд}}^{2.635}$. Погрешность расчета в обоих случаях не превышала 7%. Таким образом, величина гидравлического сопротивления для регулярной насадки оказалась примерно на порядок ниже, чем для СПН.

Значение предельной пропускной способности насадки СПН по результатам испытаний при $P=0,029$ МПа составило $L^*=1740 \pm 50$ кг/(ч·м²), что согласуется с результатами испытаний в лабораторных условиях (см. табл. 3.3). При этом следует отметить, что, вследствие конструктивных особенностей колонны (недостаточной поверхности теплообмена в конденсаторе), в данных экспериментах нам не удалось достичь потока, соответствующего предельной пропускной способности насадки РЛВН.

Сравнительные результаты испытаний эффективности разделения колонны с использованием регулярных и нерегулярных насадок представлены в таблице 3.9.

Таблица 3.9.

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

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

* Концентрации дейтерия приведены в атомных %.

** Концентрации трития приведены в Бк/кг.

Из представленных данных видно, что значения степени разделения, рассчитанные для различных изотопных систем, отличаются друг от друга, при этом значения ВЭТС в пределах точности не зависят от состава разделяемой изотопной смеси (за исключением эксперимента с насадкой СПН). Анализируя данные, полученные на спирально-призматической насадке, следует отметить, что значение ВЭТС, рассчитанное по результатам анализа по дейтерию, оказалось существенно выше, чем для трития. По нашему мнению, это можно связать с недостаточной точностью анализа спектральным методом в области малых концентраций тяжелого изотопа, обусловившей ошибочное определение рассчитанного значения степени разделения и, следовательно, завышенное значение ВЭТС. Значение ВЭТС, полученное для системы H_2O –НТО в данном эксперименте, оказалось сопоставимым с типичными значениями для СПН такого размера, однако было почти в 2,2 раза выше, чем в лабораторных испытаниях (см. табл. 3.4). Это может быть вызвано такими причинами, как неравномерность плотности упаковки насадки в царгах опытной установки, что может приводить к нарушению гидродинамических условий в колонне, а также значительными колебаниями потока греющего пара в ходе длительного (более 6 суток) эксперимента. Однако, как отмечалось выше, значение ВЭТС для насадок такого размера в колоннах диаметром более 100 мм является приемлемым и согласуется с литературными данными [5, 34]. На основании этого в дальнейших рассуждениях будет подразумеваться значение $h=6,6\pm 0,1$ см, полученное для системы протий-тритий.

Эффективность массообмена в колонне с регулярной насадкой РЛВН существенно уступает насадке СПН. Так, величина ВЭТС, полученная для спирально-призматической насадки, оказалось в 2,5 раза ниже, чем для образца 1 регулярной насадки и почти в 3 раза ниже, чем для образца 2. Сравнивая результаты испытаний с лабораторными исследованиями, можно отметить, что для образца 1 (с «юбочкой») значения ВЭТС в пределах точности совпадают (см. табл. 3.6), т.е. увеличение высоты разделительного слоя с 1 м до 10 м не приводит к изменению характеристик разделительной способности насадки.

При сравнении результатов, полученных на образцах РЛВН 1 (с «юбочкой») и 2 (без «юбочек»), видно, что сделанное ранее предположение о негативном влиянии пристеночного эффекта при плотной упаковке полностью подтвердилось, что привело к увеличению ВЭТС для образца 2 примерно в 1,2 раза.

На основании проведенных испытаний было рекомендовано на практике использовать РЛВН типа образца 1 с «юбочками».

Таким образом, проведенные испытания подтвердили результаты лабораторных исследований и свидетельствуют о том, что полученные данные могут быть использованы при проектировании разделительных колонн различной высоты.

3.4. Расчетная оценка профиля концентраций тяжелых изотопов в колонне при ректификации воды под вакуумом *

Малые значения коэффициента обогащения ($\varepsilon = \alpha - 1$) при ректификации воды обуславливают необходимость создания противоточных разделительных аппаратов с большим числом теоретических ступеней разделения. При этом очевидно, что, поскольку в воде, кроме изотопов водорода, присутствуют также изотопы кислорода, то разделению в общем случае будут подвергаться смеси, содержащие все шесть изотопов. Поскольку расчеты разделительной аппаратуры обычно проводится с использованием общей теории тонкого разделения, в которой учитывается только одна пара изотопов, представляется интересным определить закономерности изменения концентраций других изотопов при их одновременном разделении в процессе ректификации воды под вакуумом.

В ходе экспериментального определения массообменных характеристик контактных устройств при проведении ректификации в безотборном режиме было отмечено, что значения ЧТСР и ВЭТС, полученные для различных изотопных систем при их одновременном разделении, совпадают с высокой точностью. Это

* Материалы данного раздела опубликованы в следующих работах:

- Магомедбеков Э.П., Растунова И.Л., Селиваненко И.Л., Сарычев Г.А. Особенности распределения тяжелых изотопов водорода и кислорода при ректификации воды // Химическая промышленность сегодня. 2018. №4. С. 40 – 46.

- Магомедбеков Э.П., Растунова И.Л., Селиваненко И.Л., Сарычев Г.А. Особенности распределения тяжелых изотопов водорода при детритизации легководных отходов методом ректификации воды // Вопросы атомной науки и техники. Серия: Материаловедение и новые материалы. 2018. №. 4(95). С. 62 – 70.

- Магомедбеков Э.П., Растунова И.Л., Селиваненко И.Л., Кулов Н.Н. Распределение тяжелых изотопов водорода и кислорода при ректификации воды // Теоретические основы химической технологии. 2019. Т. 53. №. 2. С. 123 – 130.

свидетельствует о том, что в безотборном режиме профили концентраций дейтерия, трития и кислорода-18 будут одинаковыми. Очевидно, что в случае «открытой» схемы профили концентраций по колонне также будут совпадать, а степень разделения по тому или иному изотопу будет отличаться в соответствии с коэффициентом разделения.

В связи с этим представляется интересным оценить, каким образом будут изменяться профили концентраций «целевого» и «нецелевого» изотопов по высоте колонны, работающей по «закрытой» схеме (см. рис. 3.9) в режиме с отбором продукта.

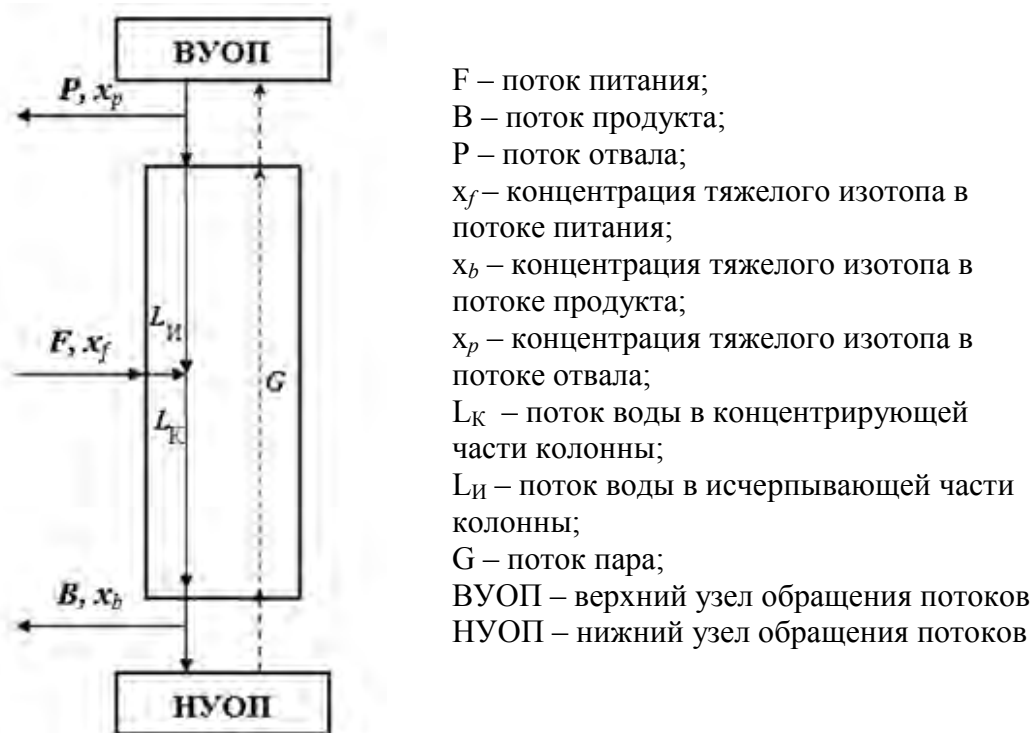


Рис. 3.9. Принципиальная схема колонны, работающей по «закрытой» схеме

Для решения данной задачи был предложен алгоритм, основанный на общей теории тонкого разделения смесей [34, 420], при разработке которого для упрощения математических выкладок было сделано допущение о том, что процесс разделения происходит в области малых концентраций тяжелых изотопов.

На первом этапе на основе исходных данных определяют внешние потоки и концентрации в них целевого изотопа с использованием уравнений материального баланса:

$$F = P + B, \quad (3.23)$$

$$F \cdot x_f = P \cdot x_p + B \cdot x_b, \quad (3.24)$$

где x_f , x_p , x_b – концентрация тяжелого изотопа (ат. доли) в потоках питания (F), отвала (P) и продукта (B) соответственно.

Далее задаются величиной рабочего давления (температуры) вверху и внизу колонны с учетом предполагаемого гидравлического сопротивления, и для среднего значения по уравнениям (3.4) – (3.6) рассчитывают величину коэффициента разделения для соответствующей изотопной системы. После этого произвольно задаются величиной относительного отбора (θ).

Расчет концентрирующей части разделительной установки проводится по следующим соотношениям:

$$K_K = \frac{x_b \cdot (1 - x_f)}{x_f \cdot (1 - x_b)}, \quad (3.25)$$

$$\lambda_{K_{\min}} = \frac{x_b - x_f}{x_b - \frac{x_f}{\alpha - \varepsilon \cdot x_f}}, \quad (3.26)$$

$$L_{K_{\min}} = \frac{B \cdot \left(x_b - \frac{x_f}{\alpha} \right)}{\frac{\varepsilon}{\alpha} \cdot x_f \cdot (1 - x_f)}, \quad (3.27)$$

$$\theta = \frac{L_{K_{\min}}}{L_K} = \frac{1 - \lambda_K}{1 - \lambda_{K_{\min}}}, \quad (3.28)$$

$$G = L - B, \quad (3.29)$$

$$N_K = \frac{\ln \frac{K_K \cdot (\alpha - 1) \cdot \lambda_K}{\alpha - \lambda_K - K_K \cdot (1 - \lambda_K) \cdot \alpha}}{\ln \frac{\alpha}{\lambda_K}}, \quad (3.30)$$

где K_K – степень разделения; $\lambda_{K_{\min}}$, λ_K – минимальное и реальное мольное отношение потоков; $L_{K_{\min}}$, L_K – минимальный и реальный мольный поток жидкости; G – мольный поток пара; N_K – число теоретических ступеней разделения.

Далее проводится расчет исчерпывающей части колонны:

$$K_{и} = \frac{x_f \cdot \alpha \cdot x_p J}{x_p \cdot (1 - x_f)}, \quad (3.31)$$

$$L_{и} = L - F, \quad (3.32)$$

$$\lambda_{и} = \frac{G}{L_{и}}, \quad (3.33)$$

$$\lambda_{и\max} = \frac{x_f - x_p}{\frac{x_f}{\alpha - \varepsilon \cdot x_f} - x_p}, \quad (3.34)$$

$$N_{и} = \frac{\ln[K_{и} \cdot (1 - \theta)]}{\ln \frac{\alpha}{\lambda_{и}}}, \quad (3.35)$$

где $K_{и}$ – степень разделения; $\lambda_{и\max}$, $\lambda_{и}$ – максимальное и реальное мольное отношение потоков; $L_{и}$ – мольный поток жидкости; $N_{и}$ – число теоретических ступеней разделения.

Концентрация целевого изотопа в потоке пара (y) в любом сечении колонны рассчитывается с использованием уравнений рабочих линий для концентрирующей или исчерпывающей частей колонны:

$$x = \lambda_{к} \cdot y + (1 - \lambda_{к}) \cdot x_b, \quad (3.36)$$

$$x = \lambda_{и} \cdot y + (\lambda_{и} - 1) \cdot x_p. \quad (3.37)$$

После этого может быть проведена оптимизация по θ с использованием в качестве параметра оптимизации минимальное значение суммарного потока (J), характеризующего объем разделительного оборудования:

$$J = (L_{к} \cdot N_{к} + L_{и} \cdot N_{и}). \quad (3.38)$$

Для расчета профиля концентраций второго, «нецелевого», изотопа в качестве исходных параметров используется его концентрация в питающем потоке $x_{f,2}$, величина коэффициента разделения, рассчитанная по уравнениям (3.4) – (3.6), исходя из условий процесса, а также значения потоков, полученные в результате расчетов целевой системы.

Задаваясь произвольным значением относительного отбора (θ_2), определяется величина степени разделения в концентрирующей части установки

$(K_{K,2})$ с использованием полученного ранее значения N_K и рассчитанного по уравнению (9) значения максимальной степени разделения $(K_{mK,2})$ из соотношения:

$$1 - \theta_2 = \frac{K_{K,2} - 1}{K_{mK,2} - 1}. \quad (3.39)$$

Далее по уравнениям (3.25)–(3.28) проводится расчет параметров процесса разделения в колонне для исследуемой системы. Затем, варьируя значения θ_2 , методом последовательных итераций проводится расчет до тех пор, когда значение мольного отношения потоков $(\lambda_{K,2})$ для определяемой системы совпадёт с рассчитанным ранее (λ_K) для целевого изотопа. После этого по уравнению (3.30) рассчитывается значение ЧТСР $(N_{K,2})$, необходимое для достижения значения концентрации тяжелого изотопа в потоке В, равном $x_{b,2}$. Из уравнений рабочих линий (3.36) и (3.37) определяются концентрации тяжелого изотопа в потоке пара $(y_{f,2})$ в сечении точки ввода питания и в отвале $(x_{p,2})$ соответственно. После этого по соотношениям (3.31) и (3.35) определяют соответственно значения степени разделения и ЧТСР в исчерпывающей части колонны.

В качестве примера рассмотрим задачу определения *профиля концентраций дейтерия и кислорода-18* в колонне, работающей по «закрытой» схеме при следующих условиях: концентрация дейтерия (в атомных долях) в питающем потоке $x_f=0,01$, в концентрате $x_b=0,0125$ и в отвале $x_p=0,007$; поток питания $F=1$ кмоль/ч; концентрация кислорода-18 в потоке F $x_{f,2}=0,001966$; среднее давление в колонне $P_{cp}=0,03$ МПа ($T_{cp}=342$ К), для которого значения коэффициентов разделения составили $\alpha_{H-D}=1,040$ и $\alpha_{16O-18O}=1,00568$ [34, 426]. Из уравнений материального баланса были определены величины отбора продукта $B=0,5455$ кмоль/ч и отвала $P=0,4545$ кмоль/ч. Оптимальное значение относительного отбора для системы H–D составило $\theta=0,78$. Параметры колонны представлены в таблице 3.10. В предположении, что колонна заполнена насадкой РЛВН, характеристики которой представлены в разделах 3.2.3 и 3.3.2, диаметр колонны составил 150 мм, а высоты концентрирующей и исчерпывающей частей (при ВЭТС $h=18$ см) – 2,1 м и 3,4 м соответственно.

Таблица 3.10.

Параметры процесса одновременного разделения изотопов водорода и кислорода при ректификации воды ($P_{cp}=0,03$ МПа, $F=1$ кмоль/ч; $B=0,5455$ кмоль/ч; $P=0,4545$ кмоль/ч)

Параметр	Концентрирующая часть		Исчерпывающая часть	
	H ₂ O–HDO	H ₂ ¹⁶ O–H ₂ ¹⁸ O	H ₂ O–HDO	H ₂ ¹⁶ O–H ₂ ¹⁸ O
Относительный отбор, θ	0,78	0,5836735	0,78	0,5836735
Мольное отношение потоков λ	0,896868		1,10576	
Поток воды, L , кмоль/ч	5,2977		4,2977	
Степень разделения	1,25	1,0263	1,4286	1,033
Концентрация вверху колонны, ат. доли	0,01	0,001966	0,007	0,00190387
Концентрация внизу колонны, ат. доли	0,0125	0,002018	0,01	0,001966
Число теоретических ступеней разделения, $N^{\#}$	11,7	7,8	18,8	8,9

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

Из представленных данных видно, что параметры разделения этих изотопных смесей существенно различаются, при этом ЧТСР, необходимое для достижения балансовых значений концентраций в концентрате и отвале, для системы ¹⁶O–¹⁸O оказывается меньше, чем для системы H–D. Это подтверждается методом расчета «от ступени к ступени», результаты которого в виде ЧТСР на $y-x$ диаграмме, представлены на рисунке 3.10. Начальной точкой для расчета концентраций в концентрирующей и исчерпывающей частях данным методом принималась точка ввода питания.

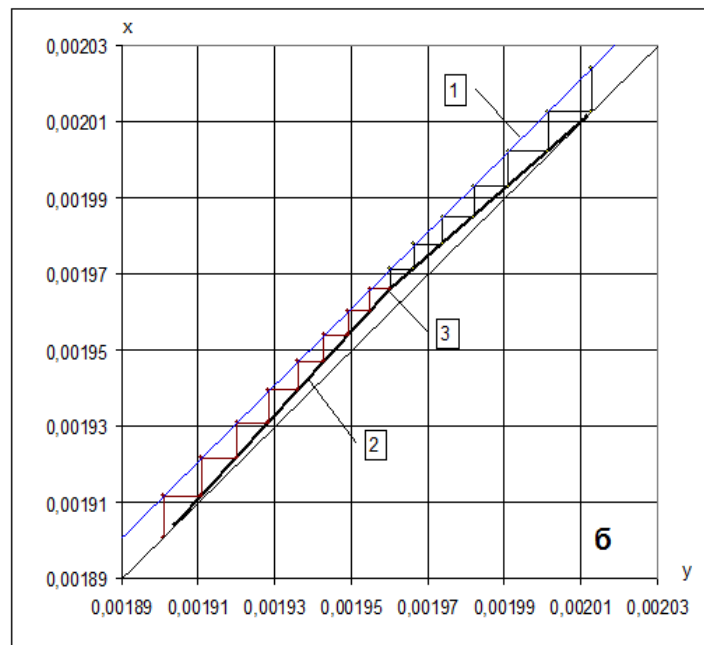
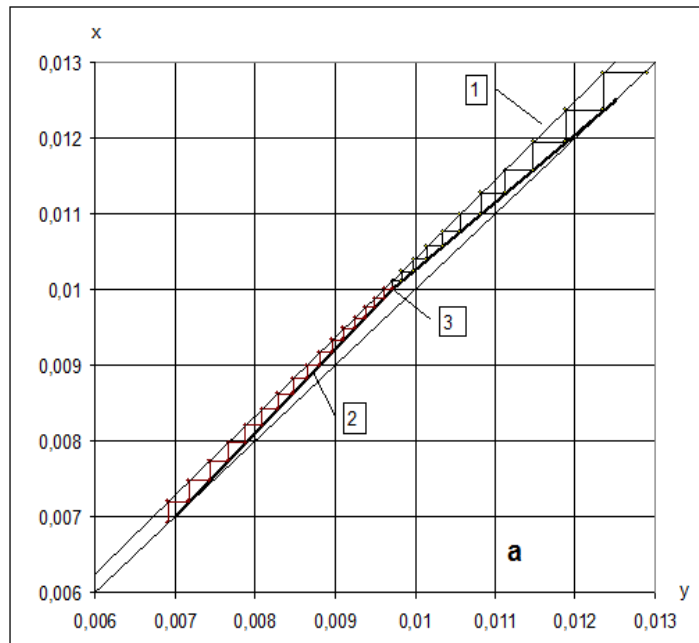


Рис. 3.10. Рабочая y - x диаграмма установки разделения изотопов водорода (а) и кислорода (б): 1 – равновесная линия, 2 – рабочая линия, 3 – точка ввода питания

Полученные данным методом ожидаемые профили концентраций дейтерия и кислорода-18 в концентрирующей и исчерпывающей частях колонны представлены на рисунке 3.11.

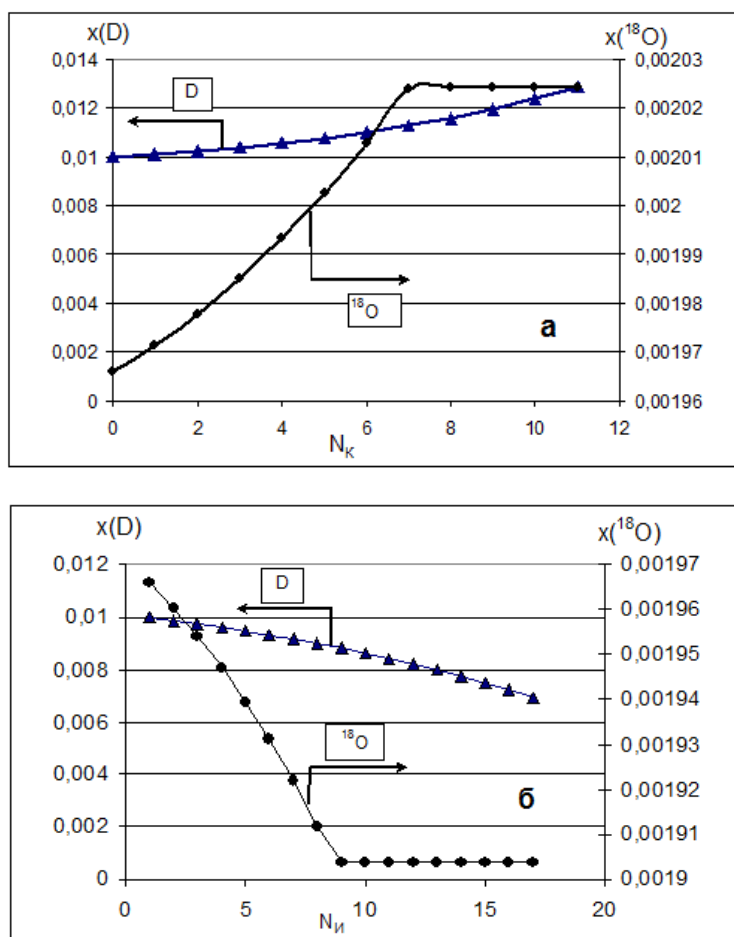


Рис. 3.11. Профили концентраций дейтерия и кислорода-18 в концентрирующей (а) и исчерпывающей (б) частях колонны, полученные методом «от ступени к ступени»

Из рисунка видно, что часть ступеней как в исчерпывающей, так и в концентрирующей частях не будут участвовать в процессе разделения. Следует отметить, что подобная зависимость наблюдалась при детритизации некондиционной тяжелой воды методом химического изотопного обмена в системе вода-водород на опытной установке в РХТУ им. Д.И. Менделеева, когда, несмотря на то, что соотношение высот концентрирующей и исчерпывающей частей составляло 1:5, практически вся установка была заполнена концентрированной тяжелой водой, а снижение концентрации дейтерия происходило только в последней исчерпывающей колонне. При этом профиль концентрации трития соответствовал расчетным параметрам [227]. Таким образом, можно ожидать, что в нашем случае также будет происходить перераспределение нецелевого изотопа ^{18}O в сторону увеличения концентрирующей части, причем в точке ввода питания будет происходить смешение концентраций изотопов кислорода.

На рисунке 3.12 представлен прогнозируемый профиль концентраций ^{18}O по высоте колонны, построенный в предположении начала отсчета ЧТСР от верхнего конца колонны без учета смешения концентраций.

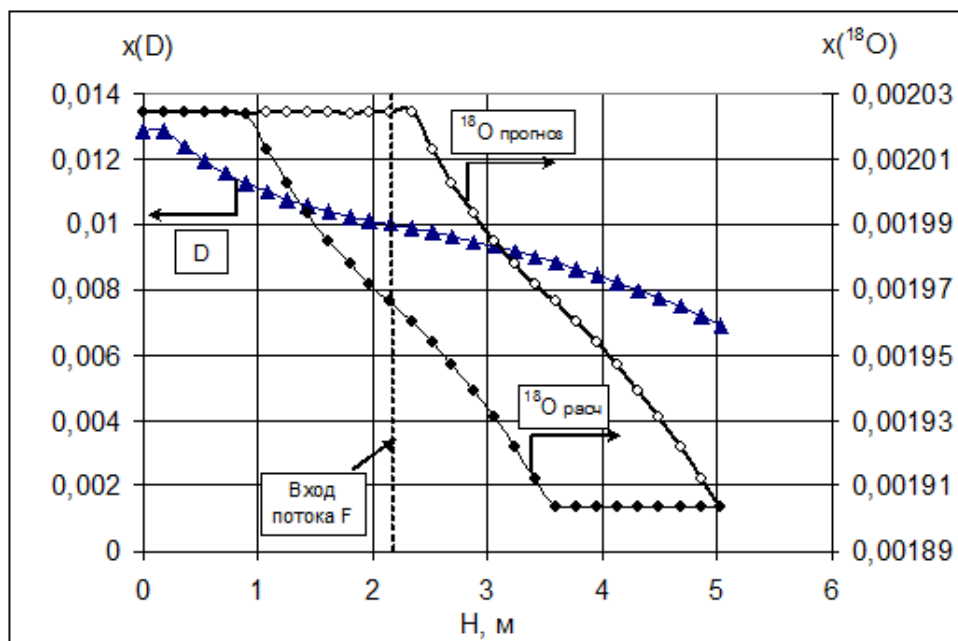


Рис. 3.12. Прогнозируемые профили концентраций дейтерия и кислорода-18 по высоте колонны

Из рисунка видно, что прогнозируемый профиль концентраций ^{18}O существенно отличается от расчетного и от профиля по дейтерию. При этом в точке ввода питания разница концентраций ^{18}O во внутреннем потоке жидкости и потоке F будет отличаться пропорционально степени разделения $K_{\text{K},2}$. Таким образом, можно полагать, что с увеличением степени концентрирования по дейтерию исчерпывающая часть по кислороду-18 будет уменьшаться.

В качестве второго примера рассмотрим задачу определения *профиля концентраций дейтерия и трития* в колонне детритизации легкой воды, работающей по «закрытой» схеме, обеспечивающей очистку от трития в 10 раз. В данном случае рассматривается разделение изотопов водорода в двух изотопных системах - $\text{H}_2\text{O}-\text{HTO}$ и $\text{H}_2\text{O}-\text{D}_2\text{O}$, описываемых уравнениями (3.1) и (3.2), при этом целевым изотопом является тритий. В качестве исходных данных принимаются следующие условия: концентрация трития в питающем потоке $x_f = 1$ Ки/кг = 0,344 ppm, в концентрате $x_b = 2$ Ки/кг = 0,688 ppm и в отвале $x_p = 0,1$ Ки/кг = 0,0344 ppm; поток питания $F = 1$ кмоль/ч; концентрация дейтерия в потоке F $x_{f,D} = 147$ ppm. Значения коэффициентов разделения $\alpha_{\text{H-D}} \approx 1,040$ и $\alpha_{\text{H-T}} \approx 1,048$ были

рассчитаны по уравнениям (3.4) и (3.5), принимая среднее давление в колонне равным $P_{cp}=0,03$ МПа ($T_{cp}=342$ К). Из уравнений материального баланса были определены величины отбора продукта $B=0,4737$ кмоль/ч и отвала $P=0,5263$ кмоль/ч.

На рисунке 3.13 представлена графическая интерпретация процесса оптимизации колонны, проводимого по уравнениям (3.28)–(3.38) с варьированием значения θ .

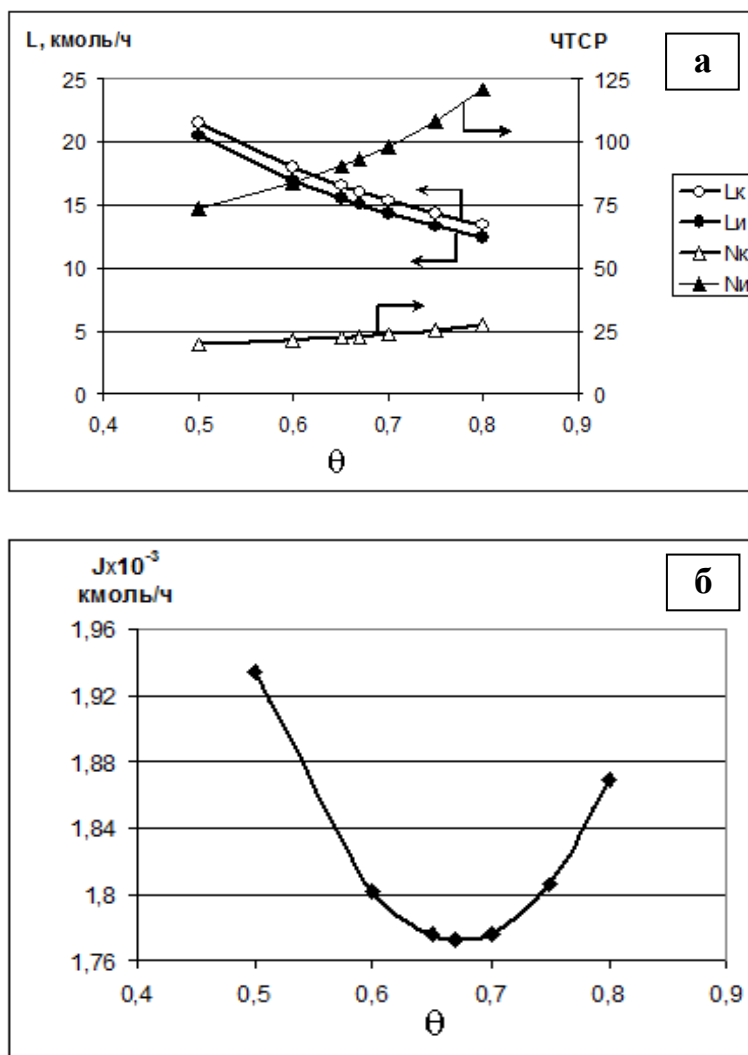


Рис. 3.13. Зависимость потока по колонне и ЧТСР (а) и суммарного потока (б) от величины относительного отбора

Из рисунка 3.13а видно, что при увеличении относительного отбора величины потоков по колонне уменьшаются, а число теоретических ступеней разделения, необходимое для достижения балансовых концентраций, уменьшается. Результатом этого является экстремальная зависимость суммарного потока по

колонне J (рис. 3.13б), минимум значения которого соответствует оптимальному значению θ . На основании этого расчета оптимальное значение относительного отбора для системы Н–Т составило $\theta=0,67$.

Параметры колонны представлены в таблице 3.11. При расчете ее габаритов были использованы экспериментальные данные для регулярной рулонной ленточно-винтовой насадки (РЛВН) из нержавеющей стали, представленные в разделах 3.2.3 и 3.3.2, в соответствии с которыми при давлении 0,03 МПа ее предельная пропускная способность составила $L_{уд}^* = 7700 \text{ кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$, а значение высоты эквивалентной теоретической ступени разделения (ВЭТС) при удельной нагрузке, равной 0,8 от $L_{уд}^*$ – $h = 18 \text{ см}$. С учетом этих параметров диаметр колонны составил 150 мм, а высоты концентрирующей и исчерпывающей частей – 4,1 м и 16,8 м соответственно.

Таблица 3.11.

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

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

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

При анализе данных таблицы следует обратить внимание на то, что значения относительного отбора для систем Н–D и Н–T существенно различаются. Следствием чего является то, что значения ЧТСР, необходимые для достижения балансовых концентраций, в концентрате и отвале оказываются неодинаковыми. Это подтверждается методом расчета «от ступени к ступени» с началом расчета от

точки ввода питания. Расчетные профили концентраций трития (Т) и дейтерия ($D_{расч}$) представлены на рисунке 3.14.

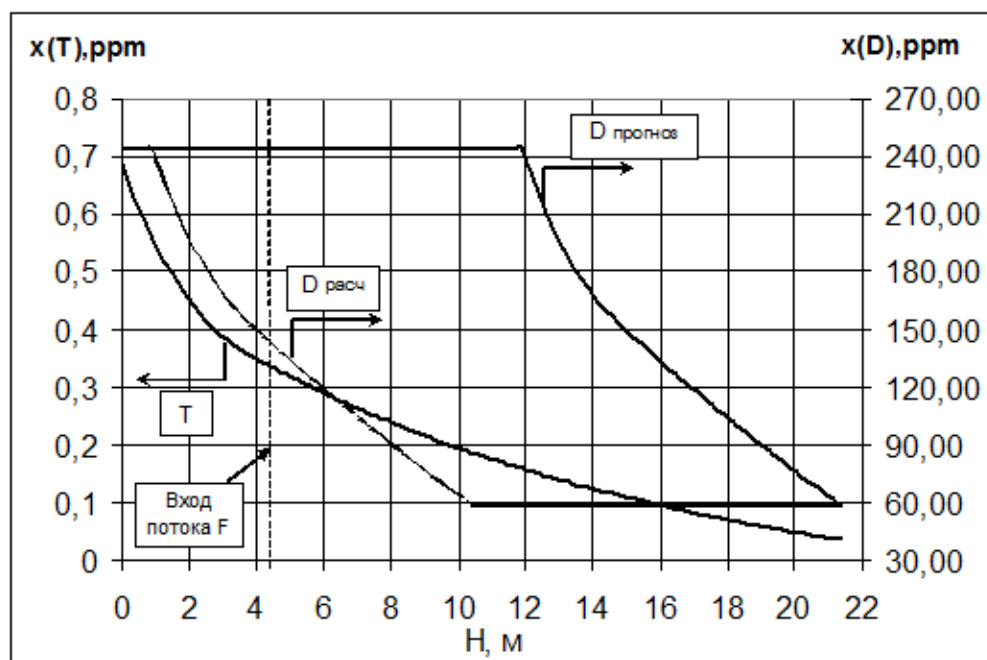


Рис. 3.14. Профили концентраций трития и дейтерия по высоте колонны

Из рисунка видно, что для трития наблюдается монотонное изменение концентрации по мере удаления от точки питания с достижением балансовых значений в верхнем и нижнем сечениях колонны. При этом для дейтерия (линия $D_{расч}$) монотонный характер нарушается на некотором отдалении от точки питания, и далее его концентрация, достигнув балансовых значений $x_{p,D}$ и $x_{b,D}$, перестает изменяться. Таким образом, как и в предыдущем примере, для нецелевого изотопа (дейтерия) часть ступеней как в исчерпывающей, так и в концентрирующей частях не будет участвовать в процессе разделения. При этом в большей степени «неработающей» оказывается исчерпывающая часть колонны и будет происходить перераспределение нецелевого изотопа в сторону увеличения концентрирующей части. Прогнозируемый профиль концентраций дейтерия ($D_{прогноз}$) по высоте колонны, построенный в предположении начала отсчета ЧТСР от верхнего конца колонны без учета смешения концентраций, также представлен на рисунке 3.14.

Анализируя результаты расчетов этих двух задач можно отметить, что, вне зависимости от соотношений значений коэффициентов разделения в разделяемых одновременно изотопных системах, а также от величин степеней разделения,

тенденции распределения целевого и нецелевого изотопа оказываются одинаковыми и согласуются с опубликованными литературными данными [227].

Таким образом, на основании приведенных данных можно сделать заключение о том, что разработанный алгоритм оценки профиля концентраций изотопов водорода и кислорода при их одновременном разделении в ректификационной колонне в области малых концентраций, является вполне адекватным и может использоваться для оценки разделительной способности установки «закрытого» типа при одновременном разделении изотопов водорода и кислорода.

3.5. Примеры практического использования результатов исследований

В заключительной части раздела следует отметить примеры практического применения настоящей работы.

Наиболее важным, на наш взгляд, является использование колонны, аналогичной ROA6200, при модернизации каскада депротизации тяжеловодного теплоносителя реакторной установки ЛФ-2 на ФГУП «ПО «Маяк» (см. Приложение). Принципиальная схема каскада после модернизации представлена на рисунке 3.15*.

До модернизации каскад депротизации включал в себя 4 ректификационные колонны с тарельчатыми контактными устройствами (колонны 2–5), первая из которых состояла из концентрирующей и исчерпывающей частей, а остальные представляли собой исчерпывающий по дейтерию каскад со ступенчатым сокращением потоков. При этом отбор отвала осуществлялся из верха колонны 5, а содержание дейтерия в нем составляло 4–5 ат.%, что приводило к накоплению слабых тяжеловодных сливов.

В результате модернизации в состав каскада была включена колонна 6-1 со спирально-призматической насадкой из нержавеющей стали с размером элемента $3 \times 3 \times 0,2$ мм. Проведенная модернизация позволила увеличить КПД исчерпывающей части каскада с 59 % до 70,5 % и обеспечить концентрацию

* Материал опубликован в работах:

- Магомедбеков Э.П., Белкин Д.Ю., Растунова И.Л., Селиваненко И.Л. Депротизация тяжеловодного теплоносителя на ФГУП «ПО «Маяк» методом ректификации воды под вакуумом // Успехи в химии и химической технологии. 2016. Т. 30. № 6. С. 68-70.

- Магомедбеков Э.П., Баранов С.В., Белкин Д.Ю., Розенкевич М.Б., Растунова И.Л. Тяжелая вода – свойства, получение, и применение в ядерной отрасли // Сб. докл. V Междунар. конф. «Взаимодействие изотопов водорода с конструкционными материалами» IHISM'14. Саров: РФЯЦ-ВНИИЭФ. 2015. С. 57 – 76.

дейтерия в отвале не более 0,1 ат.%. Оценка разделительной способности колонны 6-1 с учетом ошибки определения отвальной концентрации показывает, что значение ВЭТС не превышает 5,5 см. Проведенная модернизация позволила решить проблему накопления слабых тяжеловодных сливов каскада депротизации на ФГУП «ПО «Маяк».

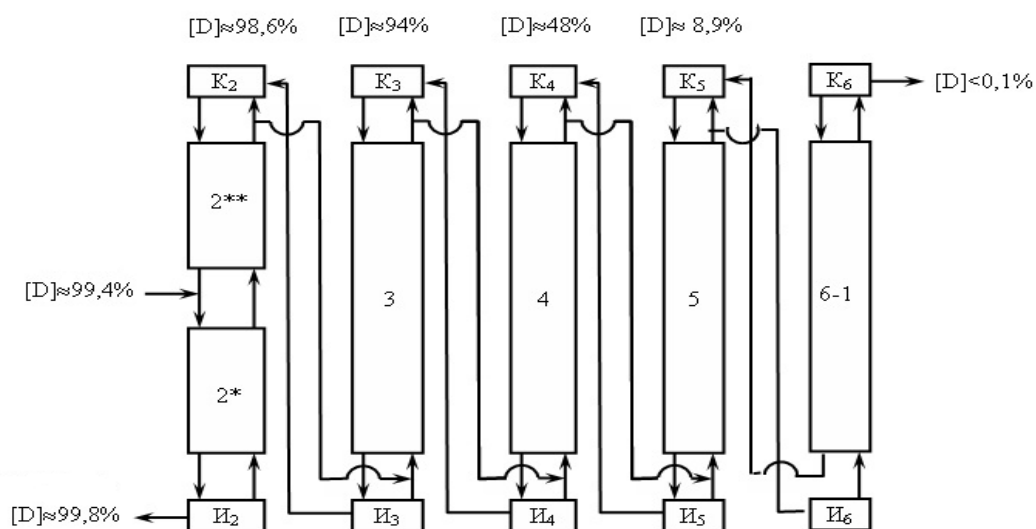


Рис. 3.15. Принципиальная схема каскада депротизации тяжеловодного замедлителя после модернизации на ФГУП «ПО «Маяк»:

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

В рамках выполнения работ по 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, № государственной регистрации 114121550003), с использованием полученных результатов при нашем участии были разработана техническая документация и изготовлена ректификационная установка ROA4/5000 с колонной диаметром 250 мм и высотой 37,4 м. Принципиальная схема установки и внешний вид ее элементов установки представлены на рисунках 3.16.

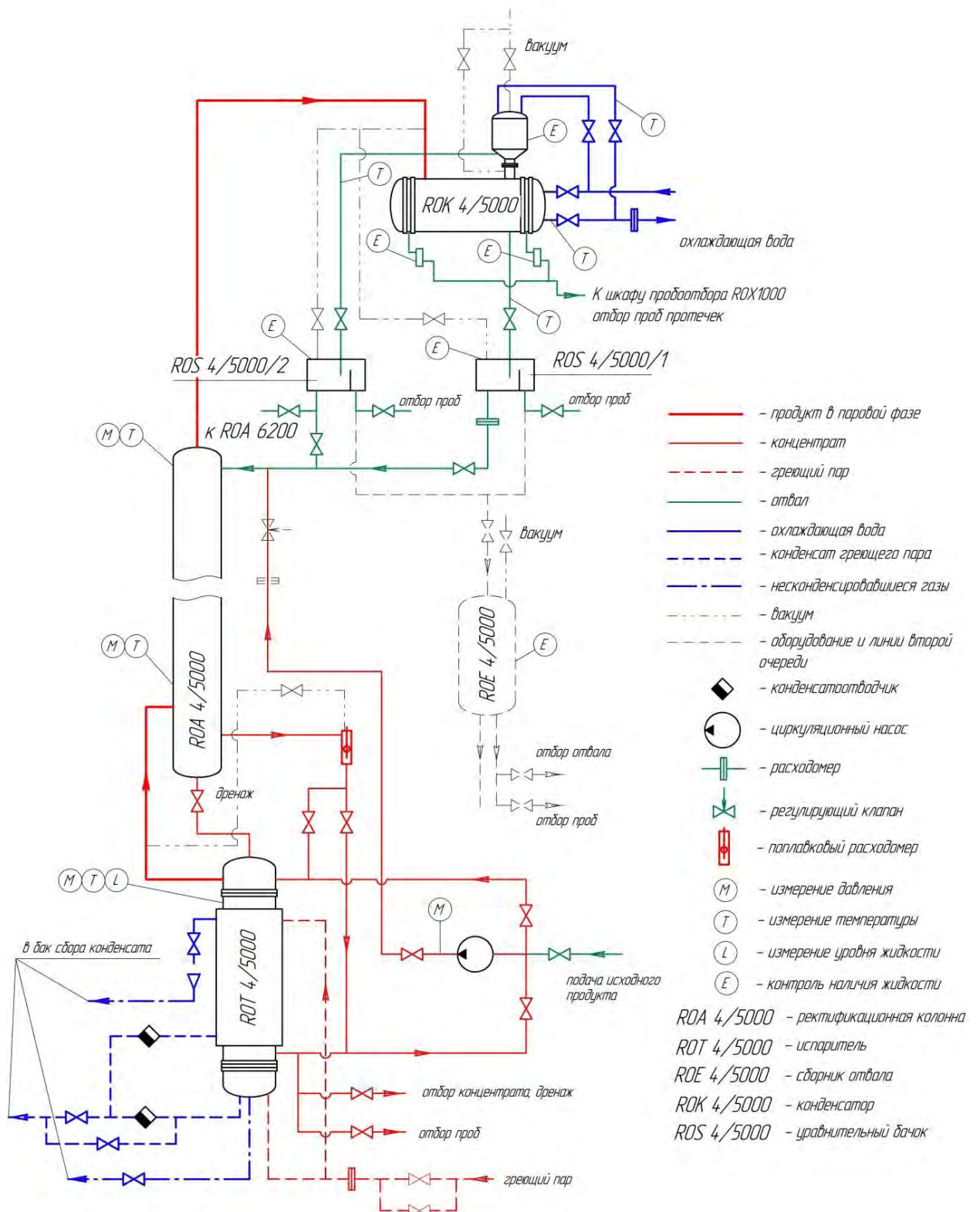


Рис. 3.16. Принципиальная схемы установки с колонной ROA4/5000



Рис. 3.17 Внешний вид составных частей ректификационной колонны



Рис. 3.18 Внешний вид блоков насадки РЛВН, упакованных согласно техническим требованиям



Рис. 3.189 Внешний вид составных частей испарителя (нижний узел обращения потоков)



Рис. 3.20 Внешний вид составных частей конденсатора (верхний узел обращения потоков)

Разделительная часть колонны состоит из 12 царг, в каждую из которых загружено 3 блока регулярной насадки РЛВН с высотой гофра 5 мм (аналог образца 1) высотой 985 мм каждый. Распределители орошения устанавливаются в каждую царгу над верхним блоком РЛВН. В царгах № 3 и 8 (снизу колонны) имеются патрубки ввода питания в свободное пространство под опорную конусообразную решетку. В состав установки входят также испаритель кожухотрубного типа с поверхностью теплообмена $9,96 \text{ м}^2$ и конденсатор двухходовой типа «труба в трубе» с поверхностью теплообмена $9,0 \text{ м}^2$. Установка подключается к штатным системам вакуумирования, подачи греющего пара (0,3 МПа) и охлаждающей воды. Колонна снабжена системой автоматизированного контроля параметров процесса в непрерывном режиме с выводом результатов на монитор оператора. В настоящее время осуществлен монтаж колонны на площадке

установки депротизации тяжеловодного теплоносителя и проведены пуско-наладочные работы (см. Приложение).

Применительно к решению вопроса о промышленном применении на ФГУП «ПО «Маяк» колонны ROA4/5000, было предложено использование колонны для дальнейшей модернизации каскада депротизации или создание на ее базе установки переработки некондиционной тяжелой воды. Для выработки предложений было проведено математическое моделирование процесса ректификации, основанное на методе расчета «от ступени к ступени» и экспериментальных характеристик регулярных и нерегулярных насадочных контактных устройств*.

В рамках предложения о дальнейшей модернизации действующего каскада депротизации тяжеловодного теплоносителя реакторной установки ЛФ-2 предлагается заменить действующие колонны 4 и 5 (см. рис. 3.15) на колонну ROA4/5000, что приведет к уменьшению ступеней каскада до четырех. По данным работы [245], колонны 4 и 5 работают без сокращения потоков при плотности орошения $2900 \text{ кг}/(\text{ч}\cdot\text{м}^2)$ и содержат суммарно 160 теоретических ступеней разделения, обеспечивающих степень разделения, равную 151. Колонна ROA4/5000, имеющая высоту насадочной части 35,46 м (36 блоков по 0,985 м) при ВЭТС, равной 20 см (см. табл. 3.8), будет иметь 177 ТСР. При этом удельный поток по колонне будет соответствовать примерно 40% от предельной нагрузки. По предварительным оценкам, такая модернизация позволит сократить расход греющего пара и охлаждающей воды для каскада депротизации примерно на 10%.

Вторым вариантом является создание на базе колонн ROA4/5000 и ROA6200 (см. раздел 3.3.1) установки переработки некондиционной тяжелой воды с концентрацией дейтерия порядка 42 ат.%, образующейся в процессе «разубоживания» дейтерида лития. Принципиальная схема установки представлена на рисунке 3.16. Установка представляет собой каскад, состоящий из

* Подробное описание математической модели приведено в следующих работах:

- Магомедбеков Э.П., Белкин Д.Ю., Растунова И.Л., Сазонов А.Б., Селиваненко И.Л., Кулов Н.Н. Математическое моделирование и оптимизация каскада депротизации тяжеловодного замедлителя // Теоретические основы химической технологии. 2017. Т. 51, № 2. С. 131–139.

- Магомедбеков Э.П., Белкин Д.Ю., Растунова И.Л., Сазонов А.Б., Селиваненко И.Л. Ректификация воды как метод изотопной очистки тяжелой воды // Сборник докладов 11 международной школы молодых ученых и специалистов имени А.А. Курдюмова «Взаимодействие изотопов водорода с конструкционными материалами. IHISM'16 JUNIOR». Саров: РФЯЦ-ВНИИЭФ. 2017. С. 258 - 274

- Белкин Д.Ю. Изотопная очистка теплоносителя промышленного тяжеловодного реактора ЛФ-2. Дисс. ... канд. техн. наук. М. 2017. 151 с.

концентрирующей и исчерпывающей частей с сокращением потоков. Колонна ROA4/5000 с РЛВН в данной схеме имеет концентрирующую и исчерпывающую части, а колонна ROA6200, заполненная СПН с размером элемента $3 \times 3 \times 0,2$ мм, представляет собой вторую ступень исчерпывающей части каскада.

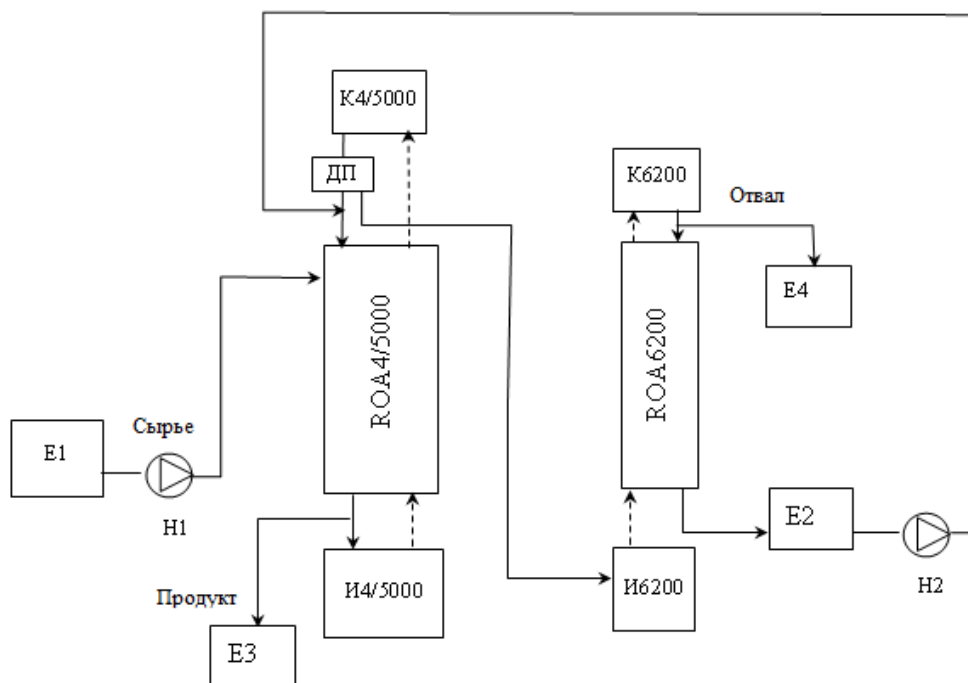


Рис. 3.10. Принципиальная схема установки получения тяжелой воды из 42% сырья:

ROA4/5000 – колонна с регулярной насадкой; ROA6200 – колонна с нерегулярной насадкой; E1–E4 – емкости; И4/5000, И6200 – испарители; К4/5000, К6200 – конденсаторы; ДП – делитель потока; Н1, Н2 – насосы

Расчетная производительность установки с учетом предельной нагрузки для нерегулярной насадки составляет порядка 2,62 т/год кондиционной тяжелой воды с концентрацией дейтерия 99,8 ат.%. Такая установка позволит компенсировать потери тяжелой воды при работе тяжеловодной реакторной установки ЛФ-2 на ФГУП «ПО «Маяк».

3.6. Выводы по главе 3

1. На основании систематических лабораторных исследований нерегулярных спирально-призматических насадок с размером элемента от 2 мм до 10 мм в колоннах диаметром 60 и 120 мм позволили выявить зависимости гидравлического сопротивления и высоты теоретической ступени разделения от размера элемента и условий опыта и оценить величину коэффициента масштабного перехода.

2. Получена база массообменных и гидродинамических характеристик регулярной рулонной ленточно-винтовой насадки (РЛВН) из нержавеющей стали в колоннах диаметром до 250 мм в зависимости от типа упаковки насадки, высоты гофра и условий эксперимента.

3. Проведены испытания спирально-призматических и регулярных насадок в опытно-промышленных установках ректификации воды на ФГУП «ПО «Маяк», подтвердившие результаты лабораторных исследований.

4. Предложена методика расчета профиля концентраций нецелевого изотопа при разделении трехизотопных смесей методом ректификации воды под вакуумом, позволяющая учитывать концентрационную зависимость коэффициента разделения при проектировании установок разделения изотопов водорода.

5. Разработаны технические предложения по использованию метода ректификации для создания на ФГУП «ПО «Маяк» установки детритизации тяжеловодного теплоносителя и установки получения тяжелой воды из некондиционного сырья.

6. Выданы технические предложения по модернизации существующего каскада депротизации тяжеловодного теплоносителя с целью уменьшения объема разделительной части путем замены двух тарельчатых колонн на колонну с РЛВН,

7. Проведена модернизация каскада депротизации на ФГУП «ПО «Маяк» путем включения в него колонны с мелкой спирально-призматической насадкой для снижения концентрации дейтерия в отвальном потоке. вследствие чего было прекращено накопление слабых тяжеловодных сливов.

Глава 4. ИММОБИЛИЗАЦИЯ НИЗКОАКТИВНЫХ ТРИТИЙСОДЕРЖАЩИХ ВОДНЫХ ОТХОДОВ В МИНЕРАЛЬНЫХ МАТРИЦАХ*

При работе предприятий ядерной отрасли могут образовываться водные потоки, содержащие тритий с концентрацией, превышающей допустимые уровни сброса в окружающую среду или спецканализацию, а также соответствующие уровню низкоактивных ЖРО, которые, в соответствии с существующим законодательством в области обращения с РАО, должны быть подвергнуты кондиционированию с целью уменьшения объема радиоактивных отходов и их перевода в формы, безопасные для хранения [1, 2, 51, 53, 54]. Как правило, концентрации трития, содержащегося в таких потоках, невелики, и, несмотря на возможный большой объем загрязненной радионуклидом воды, общее количество трития в них с экономической точки зрения недостаточно для того, чтобы подвергать их переработке с целью получения трития как продукта. Сокращение в десятки и сотни раз объемов водных тритийсодержащих ЖРО возможно осуществлять только с использованием методов изотопного обмена, таких как рассмотренные выше ректификация воды или химический изотопный обмен в системе вода-водород, в результате чего будут образовываться более концентрированные водные ЖРО, не превышающие уровень САО. В этом случае концентрат должен быть подвергнут иммобилизации с целью надежного захоронения. В главе 1 отмечалось, что наиболее подходящими для этого методами является включение воды в цементные или минеральные матрицы низкотемпературной калий-магний-фосфатной керамики. При этом важнейшей характеристикой является надежность иммобилизации тритийсодержащей воды в структуре отвержденных матриц.

* Данный раздел работы выполнен по заказу ГУП МосНПО «Радон» и при частичной финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках Федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 гг.:

- мероприятие № 1.2.2 Проведение научных исследований научными группами под руководством кандидатов наук. Государственный контракт № П1583 от 10.09.2009 г. «Детритизация легкой воды и кондиционирование жидких тритийсодержащих легководных отходов», руководитель проекта Растунова И.Л.

- мероприятие 1.1 «Проведение научных исследований коллективами научно-образовательных центров в области атомной энергетики, ядерного топливного цикла, безопасного обращения с радиоактивными отходами и отработавшим ядерным топливом». Государственный контракт № 02.740.11.0045 от 15.06.2009г. «Новые способы переработки металлических и радиоактивных отходов ядерного топливного цикла»;
Материал частично опубликован в работе: Е Мьинт Лат Кинетика выделения низкоактивной воды из цементных матриц. Дисс. ... канд. техн. наук. М. 2011. 125 с. (научный руководитель к.т.н. И.Л. Растунова)

4.1. Методика проведения исследований

На основании анализа литературных данных нами был сделан вывод об отсутствии стандартных методик определения скорости выделения тритированной воды из цементных или других матриц, которые могут использоваться для отверждения низкоактивных тритийсодержащих водных отходов. При этом условия, в которых проводятся исследования диффузии воды в отвержденных цементных и минеральных матрицах (обычно – сорбция- десорбция в условиях вакуума), не соответствуют реальным условиям, при которых может происходить выделение тритийсодержащей воды из отвержденных РАО при контакте с окружающей средой. В связи с этим, нами были разработаны собственные методики определения скорости выделения тритийсодержащей воды из цементных и минеральных матриц.

4.1.1. Методика исследования скорости выделения трития из отвержденных матриц при контакте с влажным воздухом

Для исследования скорости выделения трития из керамических или цементных блоков при контакте с паровоздушной смесью была выбрана проточная методика. Принципиальная схема установки, созданной для проведения данных экспериментов, приведена на рисунке 4.1.

Центральным элементом установки является термостатируемая обменная колонка (6) с внутренним диаметром 34 мм и высотой 250 мм, в которой располагается исследуемый образец (7). Поток воздуха, предварительно насыщенный парами воды природного изотопного состава в термостатируемой насытителе колонке (2), подается в нижнюю часть колонки (6). Колонка (2) с внутренним диаметром 25 мм и высотой 300 мм заполнена спирально-призматической насадкой с $2 \times 2 \times 0,2$ мм. Подача воздуха в установку осуществляется с помощью компрессора (1), а его расход устанавливается регулирующим вентилем (11) и контролируется по показаниям ротаметра (3). На орошение насадки колонки (2) подается поток воды из емкости (4) с помощью насоса (5). На линии слива воды из колонки (2) предусмотрен гидрозатвор. Колонка (2) снабжена термостатирующей рубашкой. На выходе из обменной колонки (6) парогазовый поток попадает в холодильник-сепаратор (8), где

происходит конденсация тритийсодержащих паров воды. Для отбор проб конденсата предусмотрен пробоотборник (10). Перед сбросом в вентиляцию поток воздуха осушается в ловушке с силикагелем (9).

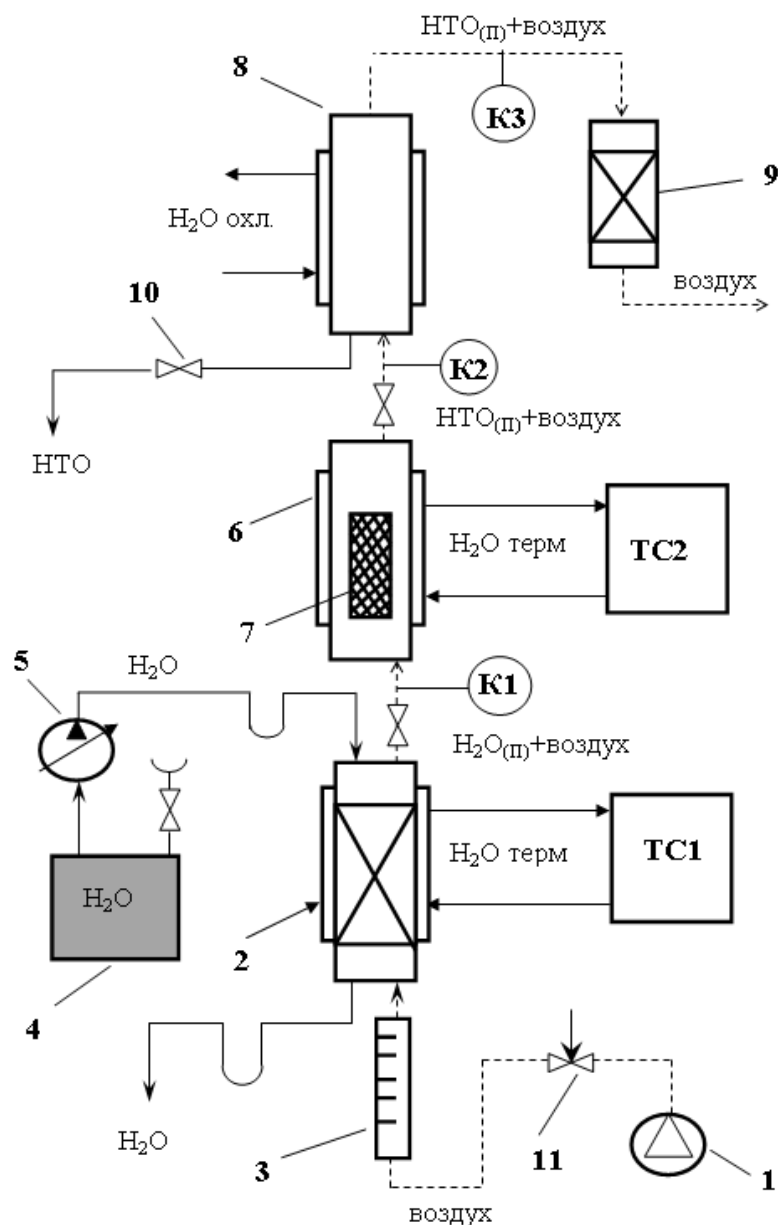


Рис.4.1. Принципиальная схема экспериментальной установки:

1 – компрессор; 2 – насытительная колонка; 3 – ротаметр; 4 – емкость с водой природного изотопного состава; 5 – дозирующий насос мембранного типа; 6 – обменная колонка; 7 – образец; 8 – холодильник-сепаратор; 9 – ловушка с силикагелем; 10 – пробоотборник; 11 – регулирующий вентиль; TC1, TC2 – термостаты; T1–T3 – контроллеры

Контроль температуры и влажности потока воздуха на линиях насытитель – реакционная колонка, реакционная колонка – холодильник и холодильник – ловушка осуществляется с помощью контроллеров температуры и влажности

(К1–К3). Обеспечение температурного режима в обменной (6) и насытительной (2) колонках осуществляется с помощью водяных термостатов (ТС1, ТС2).

Перед началом эксперимента производили предварительную продувку колонки (6) сухим воздухом в течение 0,5 часа при комнатной температуре. Извлечение образца (7) из герметичного формовочного тигля и его предварительное взвешивание осуществляли непосредственно перед помещением в обменную колонку (6) после установления температурного режима в установке.

Время стандартного эксперимента составляло 6 часов, в ходе которого периодически (через 15-20 минут в течение первых 2,5 часов и далее - через 30 минут) отбирали пробы конденсата из холодильника-сепаратора (8). После окончания эксперимента прекращали подачу воздуха, с помощью запорных вентилей отсекали обменную колонку (6) от остальных частей установки и в таком режиме проводили ее самопроизвольное охлаждение за счет контакта с окружающей средой. Сходимость материального баланса по парам воды проводили с учетом температуры в насытительной колонке (2), количества собранного конденсата из холодильника-сепаратора (8) и весового количества сорбированной воды в ловушке (9). Изотопный анализ проб конденсата проводили по методике, изложенной в разделе 2.2.2.

В качестве стандартных нами были приняты следующие условия эксперимента: давление 0,1 МПа, температура (313 ± 2) К, влажность воздуха $(97 \pm 2)\%$, поток воздуха $0,72 \text{ м}^3/\text{ч}$.

Обработка результатов эксперимента проводилась следующим образом.

Для исследуемого образца, исходя из активности тритийсодержащей воды, использовавшейся при его изготовлении ($A_{\text{ЖРО}}$), его массы и водоцементного отношения $(\text{В/Ц})^*$ определяли исходную активность блока (A_0):

$$\text{В/Ц} = \frac{m_{\text{НТО}}}{m_{\text{сухая_смесь}}} = \frac{m_{\text{НТО}}}{m - m_{\text{НТО}}}, \quad (4.1)$$

$$A_0 = A_{\text{ЖРО}} \cdot m_{\text{НТО}}, \quad (4.2)$$

где m – масса блока (кг); $m_{\text{НТО}}$ – масса воды в образце (кг); $m_{\text{сухая_смесь}}$ – масса сухих компонентов в образце (кг); $A_{\text{ЖРО}}$ – активность тритийсодержащей воды,

* При исследовании образцов из цемента с введенными добавками и образцов фосфатной керамики под В/Ц отношением понималось. отношение массы воды к сухим вяжущим компонентам

использовавшейся при изготовлении образца (Бк/кг); A_0 – активность тритийсодержащей воды в образце (Бк/кг).

По результатам анализа проб конденсата, отбираемых в ходе эксперимента рассчитывали:

- количество трития, выделившееся из образца за период времени между отбором проб ($A_{обм}$, Бк):

$$A_{обм} = G_{H_2O} \cdot \Delta\tau \cdot A_{пр} , \quad (4.3)$$

где: G_{H_2O} – поток конденсата (кг/ч); $A_{пр}$ – активность пробы конденсата (Бк/кг); $\Delta\tau$ – промежуток времени между отборами проб (ч);

- количество трития, выделившееся из образца за период времени между отбором проб, нормированное к исходной активности блока A_0 ($A_{обм}^*$):

$$A_{обм}^* = \frac{A_{обм}}{A_0} ; \quad (4.4)$$

- удельную скорость выделения трития $V_{уд}$ (Бк/(ч·см²)), отнесенную к геометрической поверхности блока:

$$V_{уд} = \frac{A_{обм}}{\Delta\tau \cdot S} ; \quad (4.5)$$

- относительную удельную скорость выделения трития, нормированную к исходной активности блока $V_{уд}^*$, (ч·см²)⁻¹:

$$V_{уд}^* = \frac{V_{уд}}{A_0} ; \quad (4.6)$$

- суммарное количество трития A_{Σ} (Бк) определяли сложением всех значений $A_{обм}$ к данному моменту времени τ ;
- остаточную активность в блоке $A_{ост}$, (Бк) и остаточную активность, нормированную к исходной активности блока ($A_{ост}^*$):

$$A_{ост} = A_0 - A_{\Sigma} ; \quad (4.7)$$

$$A_{ост}^* = \frac{A_{ост}}{A_0} ; \quad (4.8)$$

- степень обмена (F):

$$F = \frac{A_{\Sigma}}{A_0} . \quad (4.9)$$

4.1.2. Методика исследования скорости выделения трития из отвержденных матриц при контакте с жидкой водой

Исследование процесса выделения трития из отвержденных матриц при контакте с жидкой водой природного изотопного состава проводили при комнатной температуре. Время эксперимента составляло 28 суток.

Исследуемый образец непосредственно перед помещением в отмывочную воду извлекали из герметичного формовочного тигля и после взвешивания помещали в емкость, содержащую известное количество дистиллированной воды. Далее для предотвращения испарения воды емкость закупоривали и взвешивали. В течение всего времени эксперимента образец находился в закрытой емкости в статических условиях без принудительного перемешивания. При отборе проб воды для изотопного анализа производили кратковременное перемешивание отмывочной воды для обеспечения представительности пробы. После каждого отбора пробы (~ 2 мл) проводили повторное взвешивание системы для корректировки количества оставшейся отмывочной воды.

Анализ проводили методом жидкостной сцинтилляции по методике, изложенной в разделе 2.2.2. Перед проведением анализа пробу подвергали простой перегонке для удаления продуктов выщелачивания исследуемых матриц.

4.1.3. Объекты исследования

В работе использовали цементные образцы, изготовленные из портландцемента М200 и М500 (ПЦ) и из фосфатной керамики (ФК). Образцы были изготовлены в ГУП МосНПО «Радон» с использованием цементных компаундов, применяющихся на предприятии для отверждения РАО, и использованием тритийсодержащей воды с концентрацией трития $1,4 \cdot 10^6$ Бк/кг. Образцы имели цилиндрическую форму диаметром 30 мм и высотой ~112 мм и их геометрическая поверхность принималась равной 120 см^2 (см. рис. 2.2).



Рис. 4.2. Типичный вид исследуемых образцов:
а – формовочный тигель с отверждаемым образцом; б – отвержденный образец

Исследуемые образцы приготавливали по следующим методикам:

1. *Подготовка рабочего раствора для затворения вяжущего материала.*

Приготовление образцов проводилось с использованием реальных водных радиоактивных отходов, отобранных из емкости хранения ЖРО с повышенной активностью трития на ГУП МосНПО «Радон», которые предварительно были подвергнуты очистке от других радионуклидов на выпарной установке при температуре 30–60 °С. Собранный конденсат повторно перегоняли, после чего для имитации типичного для низкоактивных ЖРО pH вносили NaNO_3 и NaHCO_3 в расчете 4 г/л каждой из солей. Полученный раствор использовали для затворения сухой смеси.

2. *Приготовление цементных образцов.*

При изготовлении цементных образцов без добавок сухую смесь портландцемента или высокопроникающего цемента затворяли рабочим раствором при заданном водоцементном отношении и перемешивали в течение 5 мин до получения однородной массы. В керамические формовочные тигли цилиндрической формы с внутренним диаметром 30 мм и высотой 130 мм на дно и боковую поверхность помещали двойную пленку из плотного полиэтилена и заливали цементный раствор. Далее этого производили уплотнение цементного раствора в тигле вибрационным методом, после чего тигель герметизировали сверху с помощью силиконового герметика и выдерживали без контакта с

окружающей средой и нагрева минимально в течение 28 суток для завершения процесса отверждения.

При изготовлении цементных образцов с пуццолановыми добавками навеску добавки вводили в сухую смесь, перемешивали, после чего затворяли рабочим раствором в количестве, необходимом для обеспечения заданного значения водовяжущего (В/Ц) отношения. Дальнейшие операции проводились по вышеизложенной методике.

При изготовлении композитных образцов с цеолитом марки NaX его предварительно высушивали в сушильном шкафу с принудительной вентиляцией в течение 14 ч при температуре 180 °С. Далее в отдельные тигли засыпали по 45 г высушенного цеолита, с избытком заливали рабочим раствором и выдерживали в течение 1 ч, после чего сливали избыток жидкости. Объем поглощенного цеолитом раствора составлял 22 мл на каждую навеску. Портландцемент М500 затворяли рабочим раствором при заданном отношении В/Ц = 0,4 и вымешивали в течение 5 минут до однородной массы. В приготовленный цементный раствор добавляли влажный цеолит в массовом соотношении 1/1 и тщательно перемешивали. Заливку полученного состава в формовочные тигли и отверждение матриц проводили аналогично приготовлению образцов без цеолита.

3. Приготовление образцов калий-магний-фосфатной керамики.

Для приготовления образцов матриц калий-магний-фосфатной керамики использовали раствор ортофосфорной кислоты с концентрацией 1 моль/л, получаемый при разбавлении концентрированной H_3PO_4 с исходной концентрацией 85% (14,63 моль/л) рабочим тритийсодержащим раствором. Для приготовления 1 л раствора использовали 68,3 мл концентрированной H_3PO_4 и 931,7 мл рабочего раствора;

Навеску сухой смеси оксидов калия и магния в количестве 65 г затворяли полученным раствором H_3PO_4 в количестве 55 мл. При этом, с учетом расчетного содержания тритийсодержащей воды в растворе H_3PO_4 , равного 93,2%, содержание тритийсодержащей воды в образце составляет 51,3 мл, что соответствует отношению массы воды к массе сухой смеси (аналог В/Ц) равному 0,79. Дальнейшие операции проводили аналогично приготовлению цементных образцов.

4.2. Кинетика выделения трития из отвержденных матриц*

4.2.1. Кинетические характеристики выделения трития из матриц на основе портландцемента

Серия экспериментов по изучению кинетики выделения трития из матриц портландцемента проводилась с использованием образцов, изготовленных и предоставленных для исследования ГУП МосНПО «Радон».

В качестве примера типичного исследования рассмотрим результаты, полученные с использованием образца ПЦ-200-9** ($m=142,75$ г; $V/D=0,7$; $A_0=82795$ Бк), изготовленного из портландцемента марки 200. Эксперимент включал в себя несколько последовательных опытов длительностью не более 6 ч каждый. После окончания каждого опыта образец оставался в обменной колонке (6), отсеченной с помощью запорных вентилях от остальных частей установки для предотвращения неконтролируемых потерь тритийсодержащей воды. При каждом последующем опыте колонка подсоединялась к соединительным линиям после достижения в ней заданного температурного режима. Эксперимент проводился при $T=(314\pm 2)$ К, потоке воздуха $G=0,72$ м³/ч и его влажности $\varphi=(98,4\pm 1,5)\%$. При этом поток паров воды в воздухе в пересчете на жидкую воду составлял $G_{H_2O}=50,9$ мл/ч, а скорость парогазовой смеси в пересчете на свободный объем обменной колонки $w\approx 1,1$ м/с. В качестве примера в таблице 4.1 приведены результаты первого 6-часового опыта.

В таблице 4.2 представлены сводные данные всего эксперимента, включающего 9 последовательных опытов, в котором суммарное время контакта образца с паровоздушной смесью при заданных условиях составило 44,5 ч. При этом суммарное выделение трития за счет изотопного обмена с парами воды в воздухе составило около 24%, и следует отметить, что это значение может быть

* Материал данного раздела частично опубликован в работах:

Овчинникова Т.М., Е Мьинт Лат, Прокунин С.В., Растунова И.Л. Выделение трития из цементных матриц при отверждении тритийсодержащих водных отходов // Перспективные материалы. 2010. № 8 (спец. выпуск). С. 320 – 323.

Растунова И.Л., Зашелкина Л.И. Оценка возможности использования матриц портландцемента для отверждения низкоактивных тритийсодержащих водных отходов // Огнеупоры и техническая керамика. 2013. № 1–2. С. 3-7.

** Здесь и далее при обозначении образца используется буквенное сокращение марки цемента, первое число соответствует марке цемента, а второе – номеру образца. Например, ПЦ-200-9 означает, что образец изготовлен из портландцемента марки М200 и его порядковый номер в изготовленной партии равен 9.

связано с высоким содержанием воды в исследуемом образце ($V/C=0,7$), существенно превышающем стандартное отношение, используемое для затворения цемента ($V/C=0,4$) [428].

Таблица 4.1.

Результаты исследования скорости выделения трития из матрицы портландцемента при контакте с влажным воздухом (опыт № 1)
 ПЦ-200-9 ($m=142,75$ г; $V/C=0,7$; $A_0=82795$ Бк), $T=315$ К, $\varphi=98,4\%$; $G_{\text{возд}}=0,72$ м³/ч

Время, ч	Концентрация трития в конденсате, А, Бк/кг	Количество выделившегося трития $A_{\text{обм}}$, Бк	Удельная скорость выделения трития, $V_{\text{уд.}}$, Бк/(ч·см ²)	Суммарное количество выделившегося трития, $A_{\text{сумм}}$, Бк	Остаточное количество трития в цементе, $A_{\text{ост}}$, Бк	Степень обмена, F
0				0	82795	
0,25	93611	1191	39,71	1191	81604	0,014
0,5	51111	650	21,68	1842	80953	0,022
0,75	37222	474	15,79	2315	80480	0,028
1	29722	378	12,61	2693	80102	0,032
1,33	29444	495	12,49	3188	79607	0,038
1,66	27222	457	11,55	3645	79150	0,044
2	23056	399	9,78	4044	78751	0,049
2,5	18611	474	7,89	4518	78277	0,055
3	12778	325	5,42	4843	77952	0,059
3,5	13056	332	5,54	5175	77620	0,062
4	13611	346	5,77	5522	77273	0,067
4,5	13056	332	5,54	5854	76941	0,071
5	12778	325	5,42	6179	76616	0,075
5,5	12500	318	5,30	6497	76298	0,079
6	12500	318	5,30	6816	75979	0,082

Таблица 4.2.

Сводная таблица результатов серии опытов с образцом ПЦ-200-9

№ опыта	Время одного эксперимента τ , ч	Суммарное время опытов τ_{Σ} , ч	Активность блока на начало опыта A_0 , Бк	Суммарное количество выделившегося трития за τ_{Σ} $A_{\text{сумм}}$, Бк	Степень обмена за время τ_{Σ} , F_{Σ}
1	6	6	82795	7596	0,082
2	6	12	75979	10272	0,124
3	6	18	72523	12523	0,151
4	6	24	70272	15481	0,187
5	6	30	67314	16223	0,195
6	2	32	66572	17352	0,210
7	6	38	65443	18488	0,223
8	4,5	42,5	64307	19624	0,237
9	2	44,5	63171	20055	0,242

На рисунках 4.3 и 4.4 представлены графические зависимости, иллюстрирующие изменение количества и удельной скорости выделения трития в течение времени единичного опыта для всей серии экспериментов с образцом ПЦ-200-9.

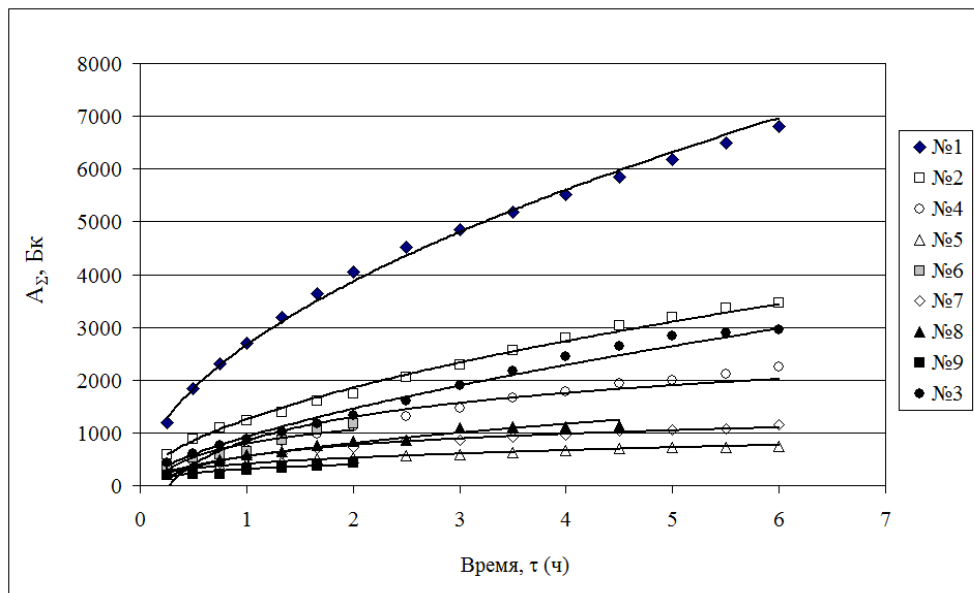


Рис. 4.3. Зависимость суммарного количества выделившегося трития от времени единичного опыта для серии экспериментов с образцом ПЦ-200-9

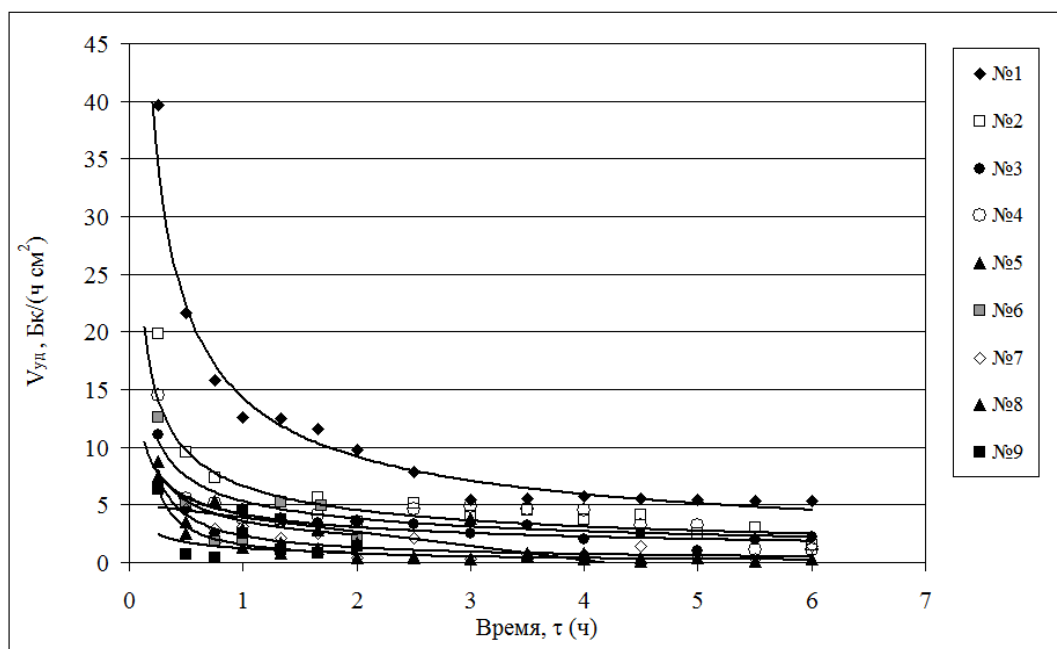


Рис. 4.4. Зависимость удельной скорости выделения трития от времени единичного опыта для серии экспериментов с образцом ПЦ-200-9

Из рисунка видно, что зависимости суммарной выделившейся активности и скорости выделения трития носят нелинейный характер и имеют тенденцию к

выходу на плато. При этом наблюдается общая тенденция к снижению абсолютных значений A_{Σ} и $V_{уд}$ для каждого последующего опыта в серии.

Учитывая, что в эксперименте образец контактирует с насыщенным парами воды воздухом, испарением тритийсодержащей воды из образца можно пренебречь и считать, что выделение трития происходит за счет реакции фазового изотопного обмена между тритированной водой, содержащейся в цементной матрице, и парами воды природного изотопного состава в воздухе. Исходя из этого, обрабатывая результаты в координатах кинетического уравнения первого порядка реакции (рис. 4.5), была проведена оценка величины наблюдаемой константы скорости реакции как тангенса угла наклона прямой линии в координатах $-\ln(1-F)=f(\tau)$.

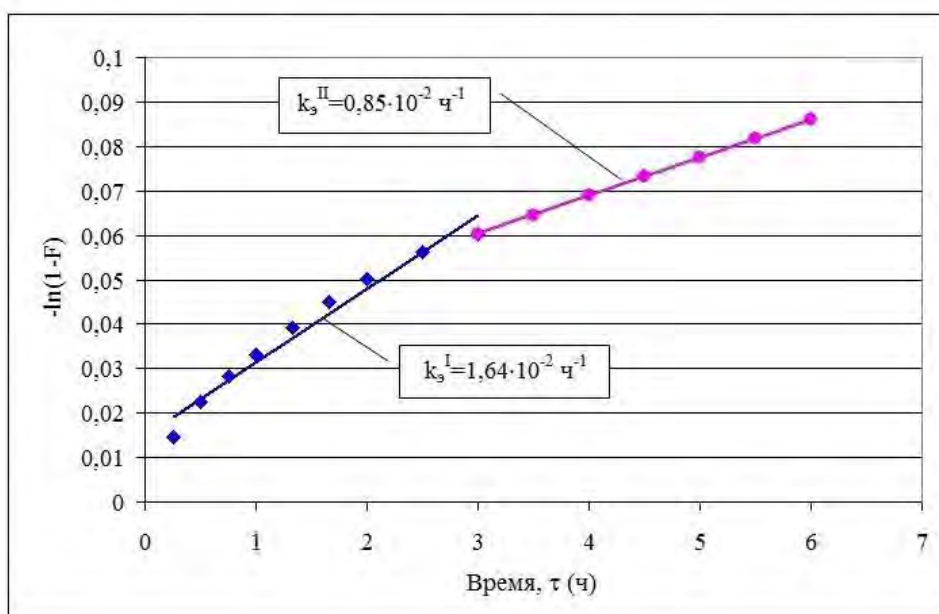


Рис. 4.5. Кинетическая зависимость выделения трития из ПЦ-200-9 (опыт № 1)

Из графика видно, что данная зависимость может быть аппроксимирована двумя прямыми линиями с точной излома при $\tau = 3$ ч. При этом отчетливо выделяются две области: первая – «высокоскоростная», соответствующая начальному времени контакта цементного блочка с паровоздушной смесью, и вторая – «низкоскоростная», соответствующая временному отрезку через 3 ч после начала опыта с величинами экспериментальной константы скорости реакции $k_3^I = (1,7 \pm 0,1) \cdot 10^{-2} \text{ ч}^{-1}$ и $k_3^{II} = (0,85 \pm 0,01) \cdot 10^{-2} \text{ ч}^{-1}$ соответственно.

Анализ данных сводной таблицы данных всей серии опытов (табл. 4.2) показал, что снижение активности за время всей серии эксперимента сохранило

нелинейную зависимость. Обработка результатов в полулогарифмических координатах показала, что зависимость $-\ln(1-F)=f(\tau)$ в более широком временном интервале также имеет точку излома и описывается двумя прямыми, характеризующимися значениями экспериментальной константы скорости, равными $k_3^{\text{средн}}=(6,6\pm 0,1)\cdot 10^{-2} \text{ ч}^{-1}$ в течение первых 30 часов экспериментов и $k_3^{\text{средн}}=(0,36\pm 0,01)\cdot 10^{-2} \text{ ч}^{-1}$ в последующий период (см. рис. 4.6а).

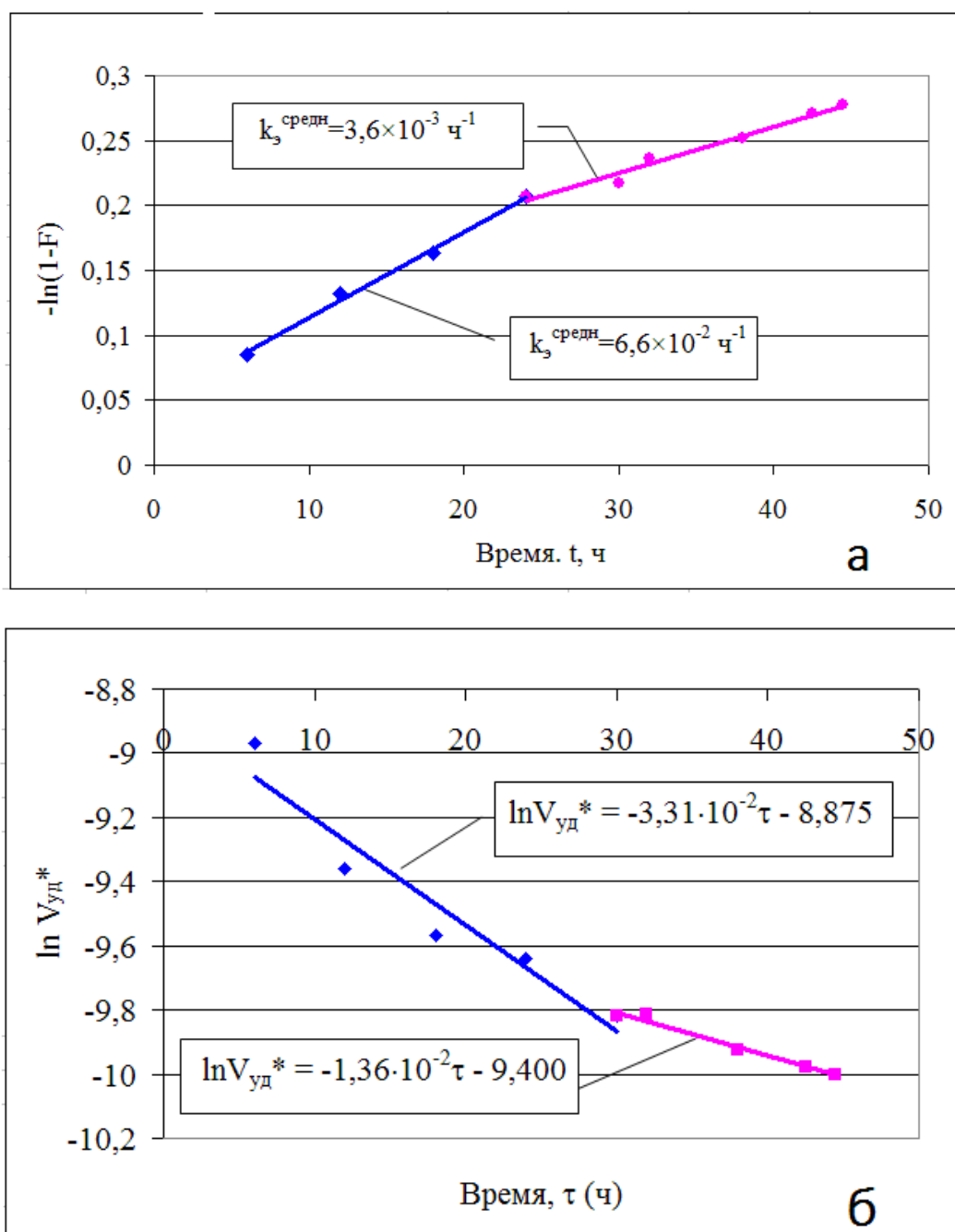


Рис. 4.6. Временные зависимости степени обмена (а) и нормированной удельной скорости (б) выделения трития из образца ПЦ-200-9

Такой же характер зависимости был получен для нормированной удельной скорости выделения трития от времени в полулогарифмических координатах также с точкой излома при $\tau=30$ ч (см. рис. 4.6б). Следует отметить, что полученные зависимости $\ln V_{yd}^* = f(\tau)$ относятся к начальной кинетической области и при проведении оценки выделения трития из цементных образцов будут, очевидно, давать завышенные значения.

Таким образом, по результатам данного исследования можно сделать заключение о том, что основные тенденции, присущие начальному участку кинетических зависимостей, сохраняются и в более широком временном интервале. Вследствие этого, для получения возможности наработки более широкой базы данных с использованием различных матриц и возможности сравнения результатов, было принято решение ограничить исследования первыми 6 часами эксперимента.

Проверка воспроизводимости результатов для образцов с В/Ц=0,7, изготовленных из цемента одной марки, проводилась с использованием образцов ПЦ-200-1 ($m=123,65$ г; $A_0=7,17 \cdot 10^4$ Бк) и ПЦ-200-2 ($m=137,75$ г; $A_0=7,99 \cdot 10^4$ Бк), а также результатов первого опыта для ПЦ-200-9 ($m=142,75$ г; $A_0=8,28 \cdot 10^4$ Бк). Результаты сравнения характеристик процесса представлены в таблице 4.3 и на рис. 4.7. Также в таблице представлены результаты, полученные при повышенном расходе воздуха $G_{возд}=1,14$ м³/ч, полученные для образца ПЦ-200-6 ($m=148,65$ г; $A_0=8,62 \cdot 10^4$ Бк)

Таблица 4.3.

Влияние температуры на кинетические характеристики процесса выделения трития из блоков ПЦ-200 с В/Ц=0,7 при контакте с влажным воздухом

$$T=(314 \pm 2) \text{ К}, \varphi=(95,4 \pm 2,5)\%; G_{возд}=0,72 \text{ м}^3/\text{ч}$$

Образец	«Высокоскоростная» область		«Низкоскоростная» область		F, % (через 6 ч)
	$\ln(V_{yd}^*) = f(\tau)$ #	$k_{э},$ 10^{-2} ч^{-1}	$\ln(V_{yd}^*) = f(\tau)$ #	$k_{э},$ 10^{-2} ч^{-1}	
ПЦ-200-1	$-0,587 \cdot \tau - 8,190$	1,61	$-0,052 \cdot \tau - 9,192$	1,01	0,076
ПЦ-200-2	$-0,559 \cdot \tau - 8,122$	1,64	$-0,063 \cdot \tau - 9,432$	1,01	0,081
ПЦ-200-9	$-0,593 \cdot \tau - 7,911$	1,64	$-0,071 \cdot \tau - 9,275$	1,01	0,082
ПЦ-200-6 *	$-0,622 \cdot \tau - 8,108$	1,78	$-0,057 \cdot \tau - 8,895$	1,31	0,092

* Данные получены при потоке воздуха 1,14 м³/ч

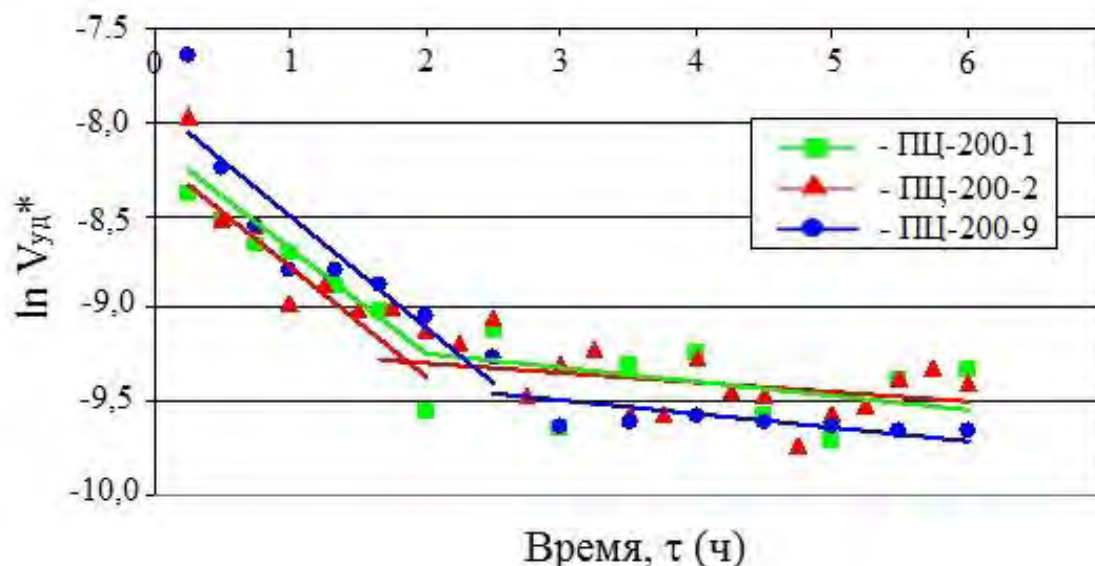


Рис. 4.7. Сравнение зависимости относительной удельной скорости выделения трития из образцов ПЦ-200

Из данных таблицы 4.3. видно, что степень обмена тритийсодержащей воды для всех образцов оказалась примерно одинаковой в пределах точности эксперимента. Это позволяет считать, что за 6 часов при данных условиях из матриц ПЦ-200 выделяется порядка 8% от исходной активности.

Как видно из рисунка 4.7, для всех образцов зависимость нормированной удельной скорости выделения трития от времени (τ , ч) в полулогарифмических координатах хорошо описывается двумя прямыми вида:

$$\ln V_{уд}^* = a\tau + b, \quad (4.10)$$

где константа a определяет кинетику процесса, а b – зависит от движущей силы процесса изотопного обмена, то есть от исходного содержания трития в образце. При этом следует отметить, что для всех объектов точка излома лежит в диапазоне 2-3 часа от начала эксперимента и наблюдается хорошее совпадение характера полученных кривых. Из анализа данных следует, что среднее значение коэффициента a в уравнении (4.10) для всех исследованных образцов ПЦ-200 составляет $(-0,575 \pm 0,020)$ для первых 2-2,5 часов эксперимента и $(-0,062 \pm 0,013)$ для последующего временного интервала. Отличие значений коэффициента a практически на порядок, а также различие примерно в 1,5 раза значений экспериментальной константы скорости, на наш взгляд, служит подтверждением наличия «высокоскоростной» и «низкоскоростной» областей выделения трития из цементных матриц.

На основании литературных данных о различном состоянии воды в цементной матрице [342, 428,], можно предположить, что на начальном участке происходит обмен воды, находящейся на поверхности блока в слабосвязанном состоянии, а затем обмен происходит с водой, содержащейся в порах материала или в связанном состоянии в приповерхностном слое блока.

При увеличении потока воздуха с $0,720 \text{ м}^3/\text{ч}$ до $1140 \text{ м}^3/\text{ч}$, что соответствовало росту скорости парогазовой смеси в свободном сечении обменной колонки с $1,1$ до $1,7 \text{ м/с}$, было отмечено увеличение как суммарной степени обмена за 6 ч до $9,1\%$ (образец ПЦ-200-6), так и коэффициентов a для уравнения (4.10). Кроме этого наблюдается увеличение значений наблюдаемой константы скорости для обоих временных участков. На наш взгляд, это может быть связано с увеличением турбулентности паровоздушного потока, что приводило к интенсификации процесса обмена.

Для исследования влияния температуры на выделение трития были взяты образцы ПЦ-200-8 ($m=132,75 \text{ г}$; $A_0=7,70 \cdot 10^4 \text{ Бк}$), ПЦ-200-3 ($m=121,50 \text{ г}$; $A_0=7,05 \cdot 10^4 \text{ Бк}$), ПЦ-200-4 ($m=132,20 \text{ г}$; $A_0=7,67 \cdot 10^4 \text{ Бк}$) и ПЦ-200-5 ($m=126,30 \text{ г}$; $A_0=7,33 \cdot 10^4 \text{ Бк}$). Эксперименты проводили при $G_{\text{возд}}=0,72 \text{ м}^3/\text{ч}$ в диапазоне температур $300\text{--}328 \text{ К}$ при влажности воздуха $\varphi=(96\pm 2)\%$. Результаты исследования представлены на рисунке 4.8 и в таблице 4.4.

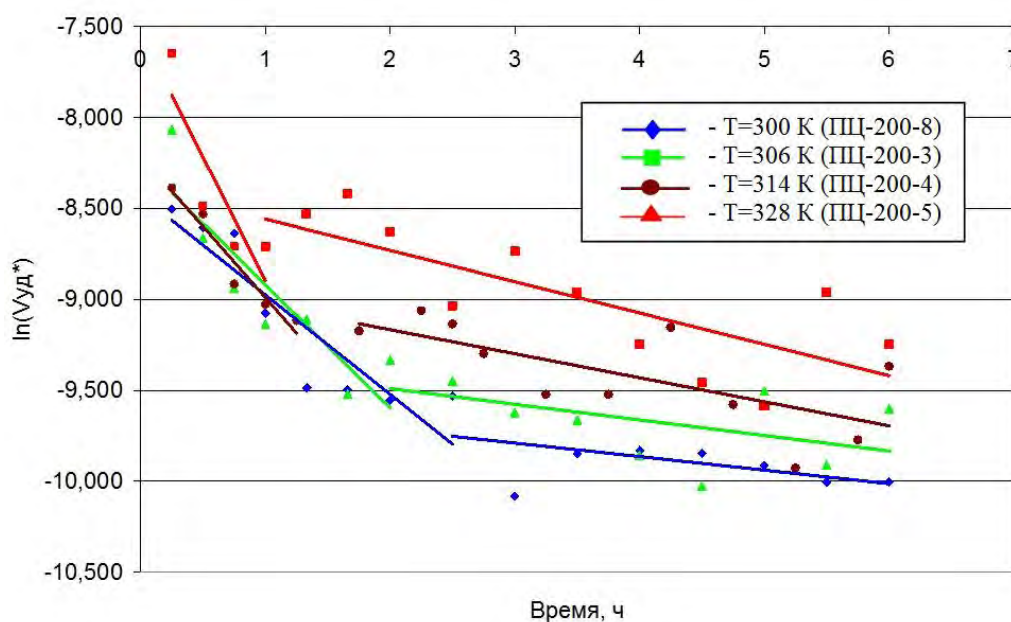


Рис. 4.8. Влияние температуры на кинетику выделения трития из матриц портландцемента ПЦ-200

Таблица 4.4.

Влияние температуры на кинетические характеристики процесса выделения трития из блоков ПЦ-200 при контакте с влажным воздухом

Т, К	Образец	«Высокоскоростная» область		«Низкоскоростная» область		F (через 6 ч)
		$\ln(V_{y0}^*) = f(\tau)^{\#}$	$k_3 \cdot 10^2,$ ч^{-1}	$\ln(V_{y0}^*) = f(\tau)^{\#}$	$k_3 \cdot 10^2,$ ч^{-1}	
300	ПЦ-200-8	$-0,547 \cdot \tau - 8,429$	1,31	$-0,074 \cdot \tau - 9,566$	0,637	0,054
306	ПЦ-200-3	$-0,676 \cdot \tau - 8,243$	1,68	$-0,086 \cdot \tau - 9,319$	0,778	0,062
314	ПЦ-200-4	$-0,782 \cdot \tau - 8,208$	1,89	$-0,132 \cdot \tau - 8,903$	0,102	0,071
328	ПЦ-200-5	$-1,362 \cdot \tau - 7,536$	2,93	$-0,187 \cdot \tau - 8,319$	0,158	0,107

Как видно из представленных данных, рост температуры приводит к увеличению скорости выделения трития из цементных матриц в парогазовую фазу как в «высокоскоростной», так и в «низкоскоростной» области. При этом одновременно с увеличением тангенса угла наклона прямых в обеих областях протекания процесса происходит сокращение времени, соответствующего «высокоскоростной» области, с 2,5 до 1 часа (см. рис. 4.8).

Обработка значений k_3 в аррениусовских координатах позволила оценить величины температурного коэффициента $E_{\text{акт}}^{\text{набл}}$, значения которых составили 23 ± 2 кДж/(моль·К) и 27 ± 2 кДж/(моль·К) для «высокоскоростной» и «низкоскоростной» области соответственно. Это позволяет предположить, что сопротивление массопереносу для обеих областей обусловлено диффузионными процессами. Таким образом, можно сделать заключение о том, что наличие «низкоскоростной» области обусловлено не обменом химически связанной воды, а диффузией поровой воды к поверхности матрицы. При этом предположение об обмене в «высокоскоростной» области воды, адсорбированной на поверхности или находящейся в макропорах приповерхностном слое, не противоречит полученным результатам.

Влияние водоцементного отношения на кинетику выделения трития из матриц портландцемента изучали при температуре (310 ± 1) К и влажности воздуха $(96,4 \pm 3,1)\%$ с использованием образцов, изготовленных из портландцемента марки М500 со следующими характеристиками: ПЦ-500-3 ($m=177,60$ г; В/Ц=0,4; $A_0=72050$ Бк), ПЦ-500-5 ($m=153,05$ г; В/Ц=0,5; $A_0=88769$ Бк) и ПЦ-500-8 ($m=129,55$ г; В/Ц=0,7; $A_0=75139$ Бк). Результаты экспериментов представлены в таблице 4.5.

Таблица 4.5.

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

В/Ц	Блок	«Высокоскоростная» область		«Низкоскоростная» область		F, (через 6 ч)
		$\ln(V_{y0}^*) = f(\tau)$	$k_3 \cdot 10^2,$ ч^{-1}	$\ln(V_{y0}^*) = f(\tau)$	$k_3 \cdot 10^2,$ ч^{-1}	
0,7	ПЦ-500-8	$-1,062 \cdot \tau - 8,064$	1,60	$-0,141 \cdot \tau - 9,502$	0,49	0,048
0,5	ПЦ-500-5	$-1,151 \cdot \tau - 8,751$	0,82	$-0,091 \cdot \tau - 10,06$	0,37	0,029
0,4	ПЦ-500-3	$-1,375 \cdot \tau - 8,618$	0,73	$-0,031 \cdot \tau - 10,82$	0,21	0,023

Из представленных данных видно, что уменьшение водоцементного отношения в матрице уменьшает количество выделившегося трития за стандартное время эксперимента (6 ч) примерно в 2 раза – с 4,8% до 2,3%. При этом следует отметить снижение экспериментальной константы скорости как в «высокоскоростной», так и в «низкоскоростной» областях, причем в первом случае наибольший эффект наблюдается при уменьшении В/Ц с 0,7 до 0,5, а во втором – в диапазоне В/Ц от 0,5 до 0,4. При этом было отмечено, что снижение В/Ц приводит к сокращению времени, соответствующего «высокоскоростной» области, примерно в 2 раза, что вероятно обусловлено уменьшением количества подвижной слабосвязанной воды в приповерхностном слое образца.

Следует также отметить, что надежность фиксации трития при использовании портландцемента М500 существенно возросла по сравнению с образцами на основе ПЦ-200.

На следующем этапе работы были проведены тестовые исследования, направленные на поиск возможности повышения надежности иммобилизации трития в матрицах портландцемента за счет введения в них добавок в виде минеральных порошков ультрадисперсных пуццоланов, таких как высокоактивный метакаолин (ВМК) и микрокремнезем уплотненный (МКУ). Следует отметить, что ВМК обладает большей пуццолановой активностью (более активно связывает портландит), а МКУ обладает большей водоудерживающей способностью. В работе использовали образцы, изготовленные на основе портландцемента марки М500. В образец ПЦ-500-ВМК15 было введено 15% (от массы цемента) порошка высокоактивного метакаолина, а водовязущее отношение* составляло В/Ц =0,6. Образец ПЦ-500-МКУ5 содержал 5% (от массы сухого цемента) микрокремнезема ,

* Условно в данном разделе работ для водовязущего отношения используется обозначение В/Ц.

уплотненного при В/Ц=0,5, а образец ПЦ-500-МКУ10 содержал 10% (от массы сухого цемента) МКУ при В/Ц=0,6. Результаты исследований этих образцов при стандартных в данной работе условиях представлены в таблице 4.6.

Таблица 4.6.

Влияние введения пуццолановых добавок на кинетические характеристики процесса выделения трития из блоков ПЦ-500 при контакте с влажным воздухом

Образец	В/Ц	«Высокоскоростная» область		«Низкоскоростная» область		F, (через 6 ч)
		$\ln(V_{y0}^*) = f(\tau)$	$k_3 \cdot 10^2,$ ч ⁻¹	$\ln(V_{y0}^*) = f(\tau)$	$k_3 \cdot 10^2,$ ч ⁻¹	
ПЦ-500- ВМК15	0,6	$-0,446 \cdot \tau - 5,257$	0,641	$-0,065 \cdot \tau - 6,369$	0,212	0,0215
ПЦ-500- МКУ5	0,5	$-0,738 \cdot \tau - 10,464$	0,173	$-0,208 \cdot \tau - 11,158$	0,076	0,0061
ПЦ-500- МКУ10	0,6	$-0,792 \cdot \tau - 7,385$	0,133	$-0,111 \cdot \tau - 9,015$	0,085	0,0059

При анализе полученных данных с результатами для образцов из портландцемента М500 (табл. 4.5) видно, что введение пуццолановых добавок приводит к повышению водоудерживающей способности цементных матриц. При этом наименьшее влияние оказала добавка метакаолина, а наибольший эффект был достигнут при введении добавок уплотненного микрокремнезема. На наш взгляд, это может объясняться тем, что частицы микрокремнезема адсорбируют больше воды по сравнению с частицами цемента, и заполняют поры, оставляя меньше свободного пространства для миграции воды в теле цемента.

Наиболее значимым эффектом следует считать то, что введение 10% добавки МКУ позволило снизить почти в 4 раза выделение трития из цементной матрицы с В/Ц=0,6 (ПЦ-500-МКУ10) по сравнению с образцом из чистого портландцемента с В/Ц=0,4 (ПЦ-500-3). Таким образом, можно считать, что подбор эффективных добавок является перспективным направлением в области разработки надежного метода отверждения тритийсодержащих водных ЖРО.

4.2.2. Кинетические характеристики выделения трития из матриц калий-магний-фосфатной керамики*

В качестве попытки поиска новых материалов для отверждения водных тритийсодержащих РАО были проведены исследования водоудерживающей способности матриц на основе низкотемпературной калий-магний-фосфатной керамики. Все эксперименты данной серии проводились при температуре $37 \pm 0,5^\circ\text{C}$ в течение 6 часов с использованием образцов, приготовленных на ГУП МосНПО «Радон» по методике, изложенной в разделе 4.1.3.

Исследование влияния влажности воздуха проводили при потоке воздуха $0,72 \text{ м}^3/\text{ч}$ с использованием образцов ФКЗ-1 ($m=149,8 \text{ г}$; $A_0=7,28 \cdot 10^4 \text{ Бк}$) и ФКЗ-2 ($m=122,1 \text{ г}$; $A_0=5,86 \cdot 10^4 \text{ Бк}$) с водовязущим отношением $V/\Pi=0,4$ по методике, изложенной в разделе 4.1.1. Результаты исследования представлены на рис. 4.9 и в таблице 4.7.

Из представленных данных видно, что зависимость удельной скорости выделения трития от времени эксперимента носит нелинейный характер и аналогичная полученной ранее для цементных блоков с наличием «высокоскоростной» и «низкоскоростной» областей. При этом влагосодержание паровоздушной среды оказывает слабое влияние на выделение трития из матрицы и полученные кинетические характеристики процесса (табл. 4.7) в пределах точности совпадают. Кроме этого следует отметить, что при увеличении времени эксперимента до 18 часов суммарная степень обмена для каждого из образцов составила $(5,8 \pm 0,2)\%$.

* Данный раздел работы выполнен по заказу ГУП МосНПО «Радон» и при частичной финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках Федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 гг.: мероприятие № 1.2.2 Проведение научных исследований научными группами под руководством кандидатов наук. Государственный контракт № П1583 от 10.09.2009 г. «Детритизация легкой воды и кондиционирование жидких тритийсодержащих легководных отходов», руководитель проекта Растунова И.Л.

Материал частично опубликован в работе: Е Мьинт Лат Кинетика выделения низкоактивной воды из цементных матриц. Дисс. ... канд. техн. наук. М. 2011. 125 с. (научный руководитель к.т.н. И.Л. Растунова)

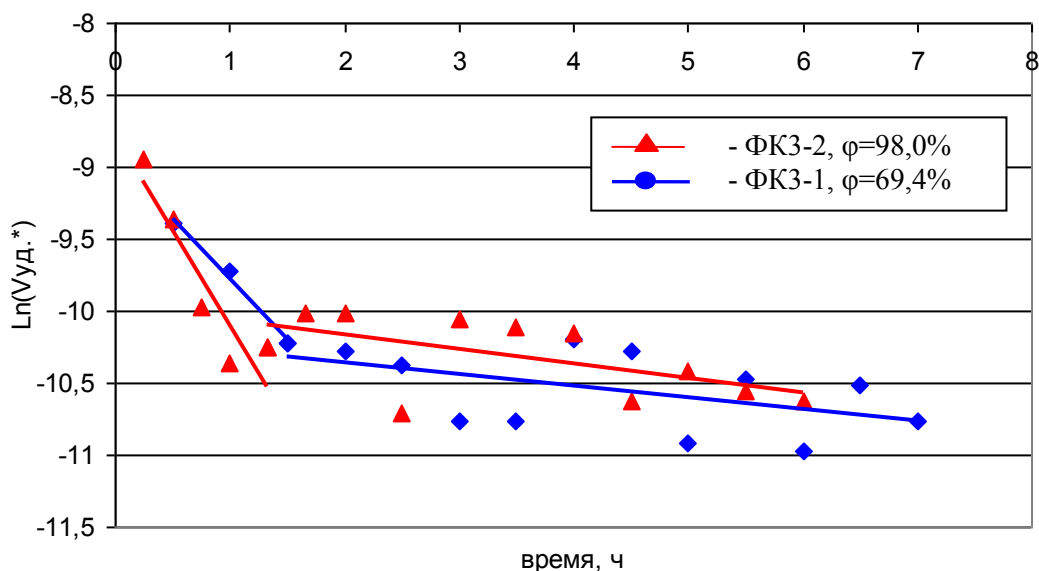


Рис. 4.9. Влияние величины потока воздуха на кинетику выделения трития из матриц фосфатной керамики

Таблица 4.7.

Влияние условий эксперимента на кинетические характеристики процесса выделения трития из блоков ФК при контакте с влажным воздухом

G, нл/ч	φ [#] , %	Блок	«Высокоскоростная» область		«Низкоскоростная» область		F, (через 6 ч)
			$\ln(V_{yd}^*) = f(\tau)^{\#}$	$k_3 \cdot 10^2, \text{ч}^{-1}$	$\ln(V_{yd}^*) = f(\tau)$	$k_3 \cdot 10^2, \text{ч}^{-1}$	
720	69,4	ФК3-1	$-0,834 \cdot \tau - 8,945$	0,72	$-0,079 \cdot \tau - 10,206$	0,32	0,028
720	98,0	ФК3-2	$-0,810 \cdot \tau - 9,080$	0,73	$-0,099 \cdot \tau - 9,973$	0,41	0,029

[#] здесь φ - относительная влажность воздуха при температуре опыта.

Изучение влияния скорости потока воздуха на скорость выделения трития проводилось при влажности воздуха, равной 97-98%. В работе использовали блоки ФК3-2 при потоке воздуха 0,72 м³/ч и ФК3-3 (m_{блока}=116,1 г, A_{исх}=5,57·10² Бк) при потоке 0,36 м³/ч. Результаты представлены на рисунке 4.10.

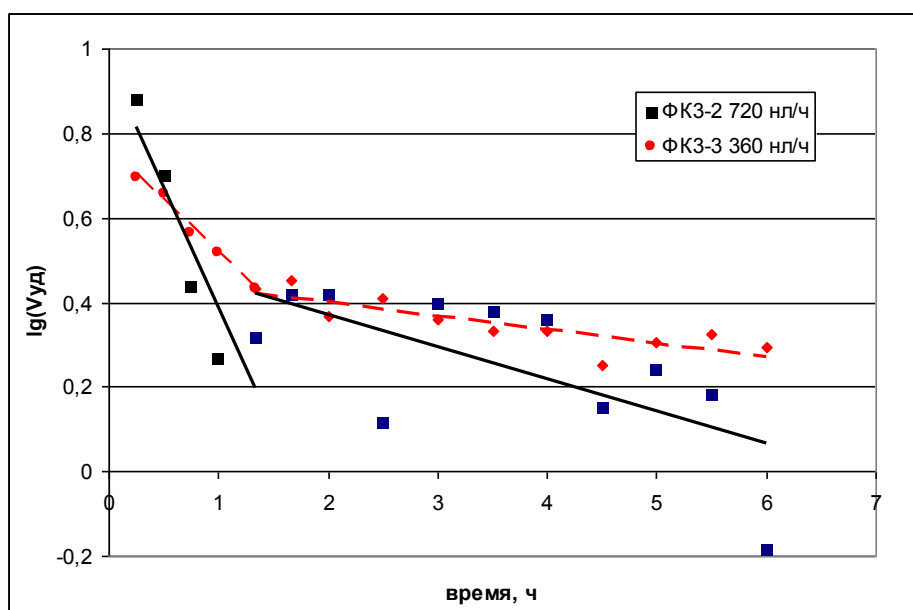


Рис. 4.10. Зависимость логарифма удельной скорости выделения трития из блоков ФК от потока воздуха.

Из рисунка видно, что с уменьшением потока паровоздушной смеси зависимость логарифма скорости выделения трития становится более пологой, однако выделение трития в низкоскоростной области происходит более интенсивно. Так, были получены значения тангенса угла наклона при потоках 0,72 и 0,36 м³/ч соответственно: в «высокоскоростной» области (-0,572±0,020) и (-,249±0,009), а в «низкоскоростной» – (-0,076±0,030) и (-0,033±0,005). При этом за первые 1,5 часа («высокоскоростная» область) из блоков ФК3-2 и ФК3-3 соответственно выделилось 1,2% и 1,1% от исходной активности, а за последующие 4,5 часа («низкоскоростная» область) еще 1,7% и 2,2%. Суммарное выделение трития из образцов за 6 часов составило (2,85±0,15)% и (3,28±0,15)% при потоках 0,72 и 0,36 м³/ч соответственно.

4.2.3. Кинетические характеристики выделения трития из матриц портландцемента и низкотемпературной керамики с жидкой водой

Исследование кинетики выделения трития при контакте с жидкой водой из отвержденных матриц проводилось с использованием образцов из портландцемента ПЦ-200-1 (m=122,4 г; В/Ц=0,7; A₀=7,16·10⁴ Бк) и калий-магний-фосфатной керамики ФК3-4 (m=126,6 г; В/Ц=0,4; A₀=5,58·10⁴ Бк). Эксперименты проводили при комнатной температуре T=(293±2) К по методике, изложенной в разделе 4.1.1. Количество отмывочной дистиллированной воды составляло для ПЦ-

200-7 $m_{\text{дист}} = 167$ г, а для ФК3-4 $m_{\text{дист}} = 155$ г. По результатам исследования были построены графические зависимости удельной скорости выделения трития и степени обмена от времени, представленные на рисунке 4.11.

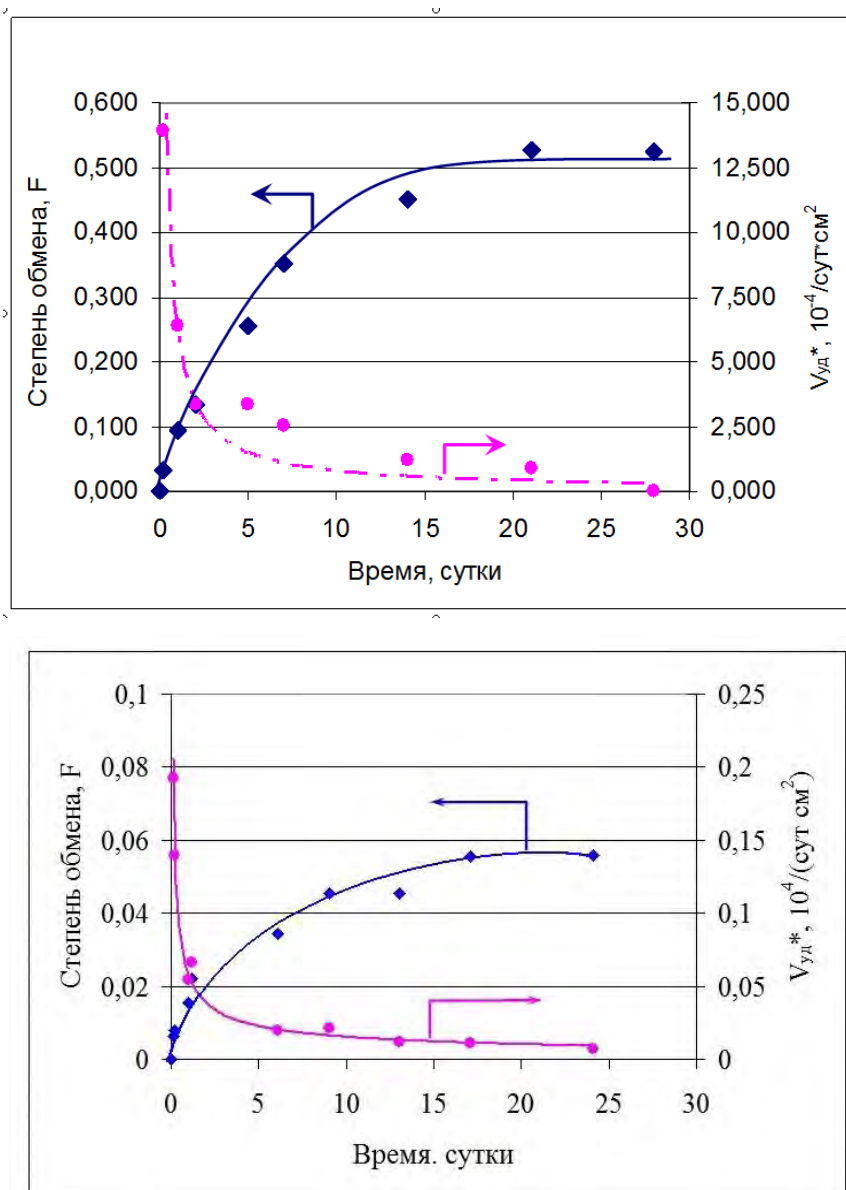


Рис. 4.11. Зависимость удельной скорости выделения трития и степени обмена при контакте с жидкой водой образцов ПЦ-200-7 (а) и ФК3-4 (б)

Из представленных данных видно, что зависимости степени обмена и удельной скорости имеют нелинейный характер и качественно совпадают для обеих матриц. При этом характер зависимостей аналогичен полученным ранее в экспериментах по взаимодействию отвержденных матриц с влажным воздухом. Так, максимальная наблюдаемая скорость переноса трития из образца в воду наблюдается в течение первых суток эксперимента, а затем она уменьшается, асимптотически приближаясь к нулю. В результате обработки экспериментальных

данных было получено, что зависимость относительной удельной скорости выделения трития (аналог скорости выщелачивания, рассчитываемой по уравнению (1.8)) от времени (τ , сутки) удовлетворительным образом описывается кинетическим уравнением вида:

$$\text{- для ПЦ-200-7: } V_{y\partial}^* = 6,34 \cdot 10^{-4} \cdot \tau^{-0,895},$$

$$\text{- для ФКЗ-4 } V_{y\partial}^* = 5,77 \cdot 10^{-6} \cdot \tau^{-0,578}.$$

Видно, что выделение трития из портландцемента происходит значительно интенсивнее, чем из матриц калий-магний-фосфатной керамики. Суммарно из образца ПЦ-200-7 за 28 суток выделилось около 50% содержащегося в нем трития, а из матрицы ФКЗ-4 – за 24 суток – порядка 5%. Таким образом, как и при контакте с влажным воздухом, лучшая иммобилизация тритийсодержащей воды достигается в матрицах калий-магнийфосфатной керамики. При этом следует отметить, что различие в соотношении В/Ц для блока ФКЗ-4 было почти в 2 раза меньше, чем для ПЦ-200-7, поэтому для окончательных выводов о надежности иммобилизации трития в низкотемпературных керамических матрицах необходимы дополнительные исследования.

4.3. Анализ влияния структуры отвержденных матриц на надежность иммобилизации в них тритийсодержащей воды

Существование двух областей скорости выделения трития позволяет сделать предположение о различном фазовом состоянии воды в матрицах как фосфатной керамики, так и портландцемента. В связи с этим нами были проведены исследования фазового состава и состояния воды в образцах.

Для анализа были взяты два образца портландцемента: ПЦ-200-10 (В/Ц=0,7) и ПЦ-500-7 (В/Ц=0,5), а также образец фосфатной керамики ФКЗ-5 (В/Ц=0,4).

Определение фазового состава образцов проводили на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3М. Расшифровка спектров осуществлялась с помощью базы данных JCPDS – International Centre for Diffraction Data PCPDFWIN v. 2.3. Диффрактограммы исследованных образцов приведены на рисунках 4.12 – 4.14.

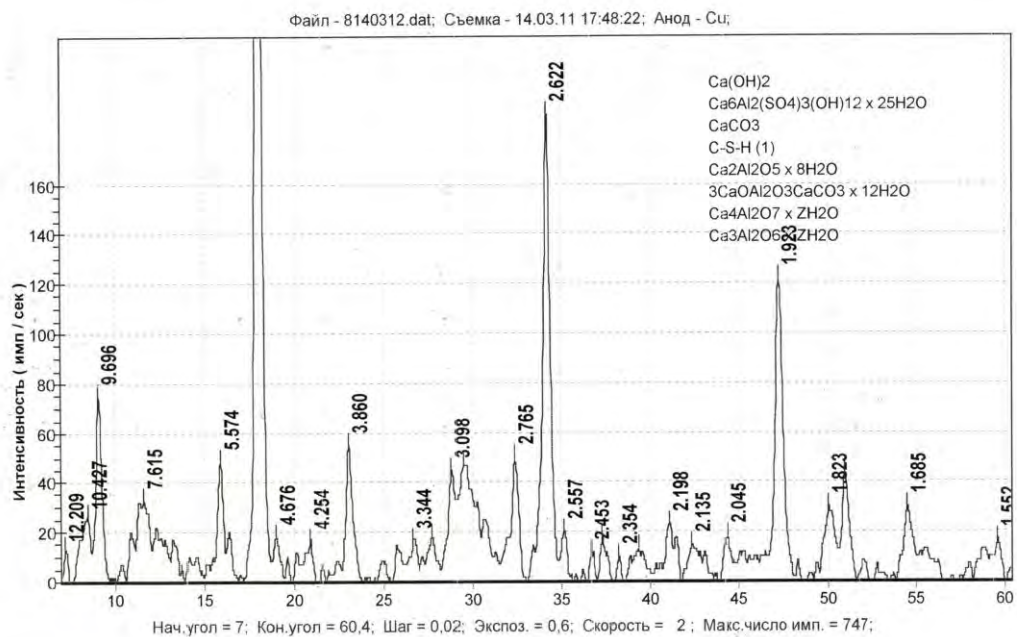


Рис. 4.12. Дифрактограмма образца ПЦ-200-10 (В/Ц=0,7)

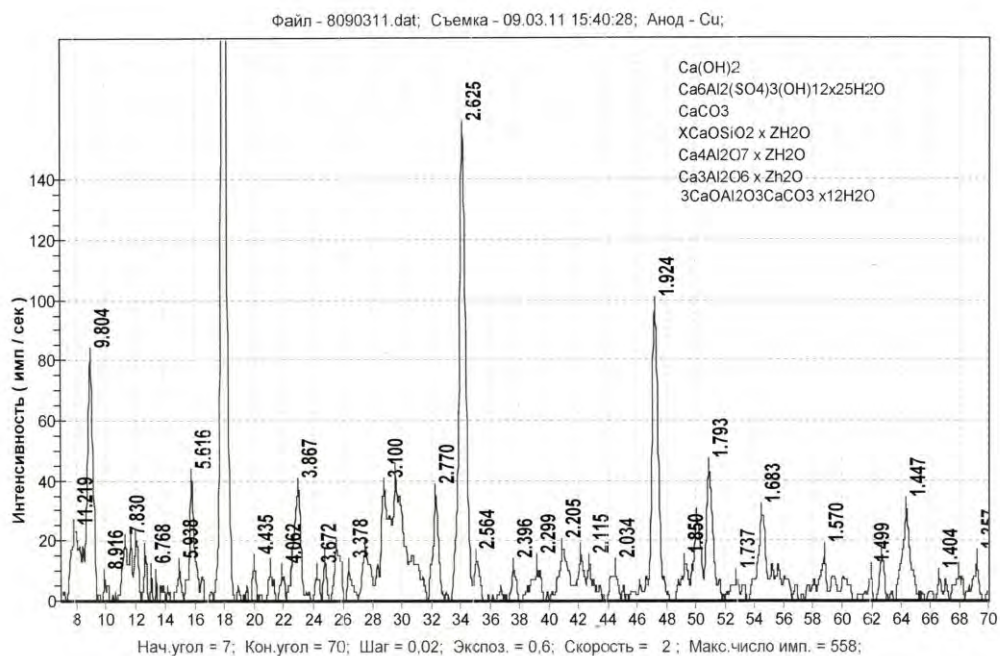


Рис. 4.13. Дифрактограмма образца ПЦ-500-7 (В/Ц=0,5)

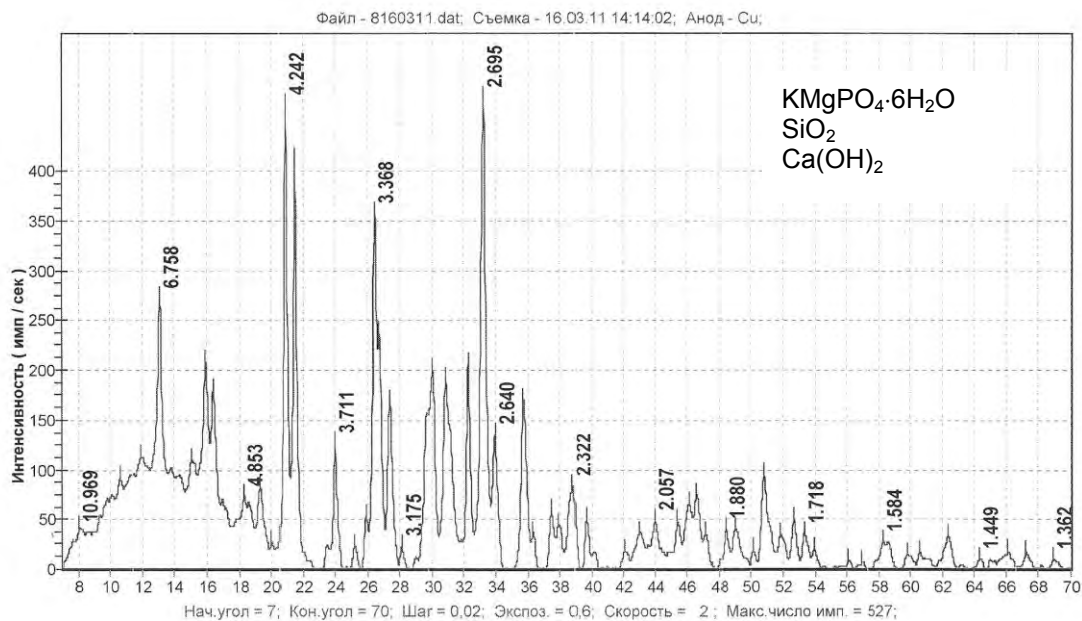


Рис. 4,14. Дифрактограмма образца ФК3-5 ($V/C=0,4$)

В результате анализа было установлено, что образцы ПЦ-200-10 и ПЦ-500-7 имеют практически одинаковый качественный состав, представляющий собой типичный набор продуктов гидратации портландцемента, основными из которых являются портландит, этрингит и гидросиликаты кальция. Также было отмечено, что остатков непрореагировавших минералов не обнаружено.

Результаты анализа образца ФК3-5 показали, что его состав сильно отличается от портландцемента. Расшифровка дифрактограммы показала, что блок ФК3-5 имеет в своем составе $\text{KMgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, SiO_2 (кварц) и Ca(OH)_2 .

Исследование состояния воды в отвержденных матрицах проводили методом дифференциально-термического анализа на дериватографе фирмы МОМ. Данный метод позволяет очень точно количественно определить потери веса материала при конкретных температурах при постоянной скорости нагрева материала. Поскольку гидратация матриц ПЦ и ФК проходила в герметичном объеме, то принималось, что потери массы обусловлены только выделением воды. Долей карбонизации можно пренебречь.

Исследования проводили в диапазоне температур 20 – 1000 °С. Этот интервал условно можно разделить на три участка: первый – 20–110 °С, второй – 110–550 °С и третий – 550–1000 °С. На первом этапе происходит выделение адсорбционной и гигроскопической воды; на втором – дегидратация Ca(OH)_2 и

частичная дегидратация гидратов, на третьем – окончательная дегидратация гидратов и декарбонизация. Все расчеты основаны на потерях веса по отношению к исходной навеске образца.

На рисунке 4.15 представлены термограммы, а в таблице 4.8 – расчетные результаты анализа исследованных образцов.

Таблица 4.8.

Результаты дифференциально-термического анализа образцов
портландцемента и фосфатной керамики

Образец	Потери веса в интервале температур, %			Суммарные потери веса, %
	20 – 110 °С	110 – 550 °С	550 – 1000 °С	
ПЦ2-9	7,78	18,89	3,77	30,44
ПЦ-7	5,71	20,39	3,42	29,52
ФК3-5	8,7	20,17*	0,35	29,22

* Потери веса составляют 20% в интервале температур 110 – 305 °С и 0,17% - в интервале температур 305 – 550 °С.

Из представленных данных видно, что потери веса во всех исследованных образцах близки между собой, причем значительная часть воды в матрицах находится в связанном состоянии. При этом следует обратить внимание на то, что количество выделившейся воды в результате анализа оказалось ниже паспортных данных, представленных изготовителем. Поэтому, по нашему мнению, количество слабосвязанной воды, определенное дифференциально-термическим методом, оказалось заниженным, так как в процессе приготовления пробы за счет измельчения образца происходили потери воды путем интенсивного ее испарения с высокоразвитой поверхности, что не было учтено при обработке результатов.

Обращает на себя внимание то, что основное выделение воды из матрицы фосфатной керамики происходило при более низких температурах по сравнению с матрицами портландцемента, что свидетельствует о большей ее мобильности.

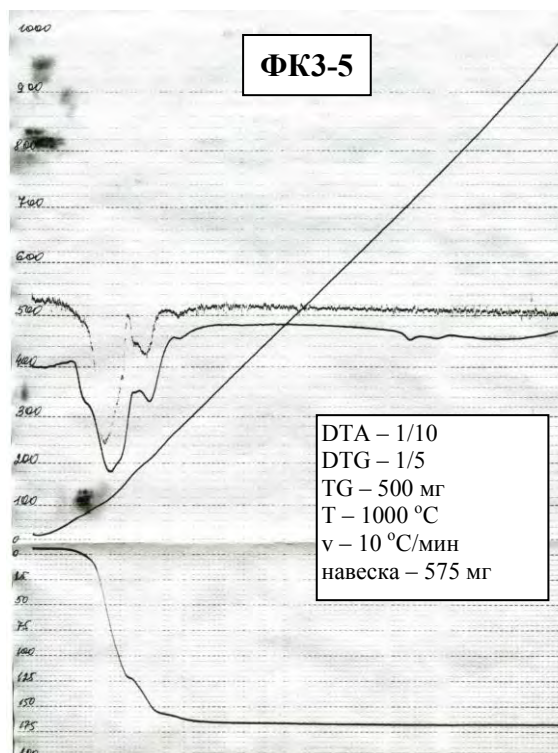
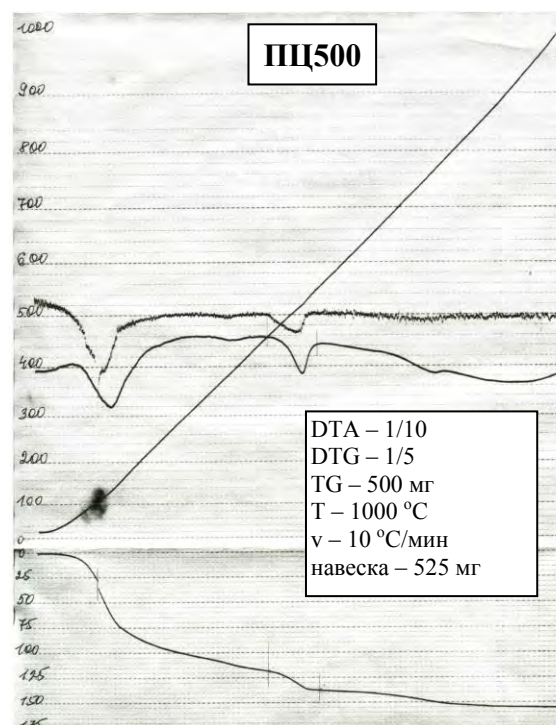
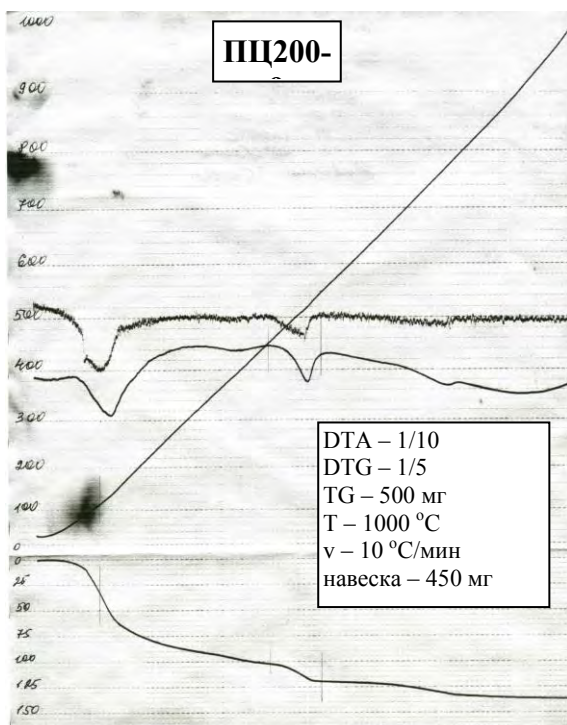
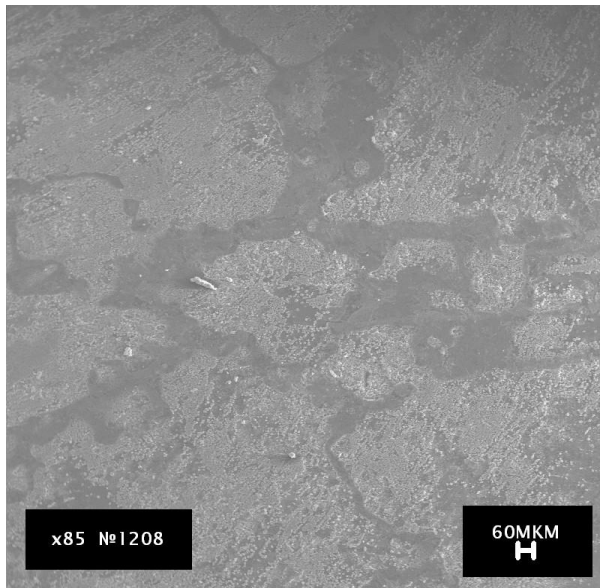


Рис. 4.15. Результаты дифференциально-термического анализа образцов портландцемента и фосфатной керамики.

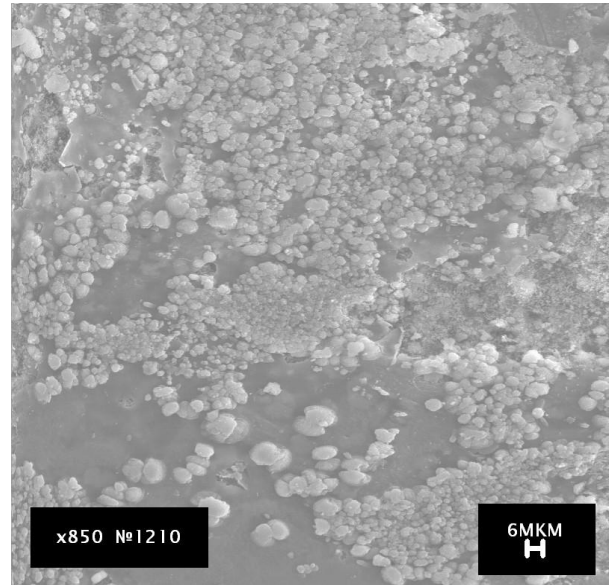
Возвращаясь к результатам исследования скорости выделения трития из блоков, следует отметить, что наличие «высокоскоростной» и «низкоскоростной» областей кинетики процесса не может объясняться различным фазовым состоянием воды, так как количество выделившейся активности оказалось существенно ниже суммарного содержания слабосвязанной воды. Таким образом, наличие излома на кинетических кривых, вероятнее всего, объясняется диффузией воды из тела матрицы к ее поверхности, обусловленной наличием градиента концентраций тяжелого изотопа в образце и водяным паром.

Для оценки влияния структуры образцов портландцемента в зависимости от содержания в них воды было проведено микроструктуры поверхности и внутреннего объема образцов портландцемента различных партий методом электронной микроскопии. Результаты исследования представлены на рисунках 4.16 – 4.18.

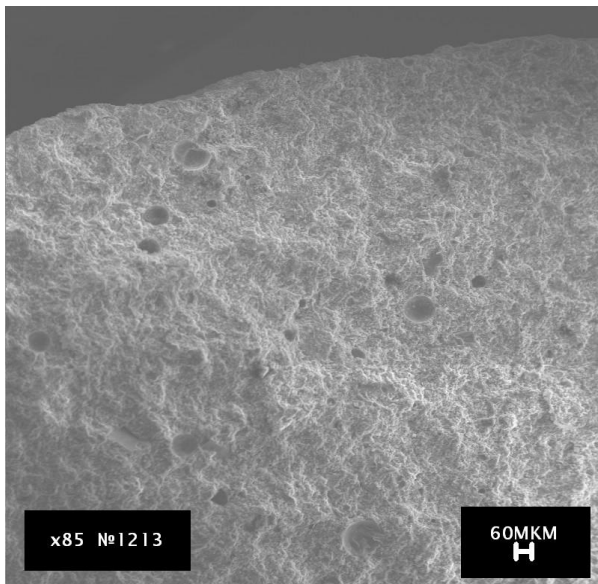
Из представленных результатов анализа видно, что наружные поверхности образцов существенно отличаются. Следует отметить, что поверхность образца ПЦ-200-10 (рис. 4.16) сильно карбонизирована и, кроме этого, содержит отслоения пленочного характера, не характерные для гидратированного цемента. Также наблюдается существенное количество крупных пор в теле цементной матрицы, что в сочетании с высоким содержанием воды в образце ($ВЦ=0,7$), по-видимому, может служить объяснением наиболее низкой иммобилизующей способности матрицы по отношению к воде образцов первой партии. Это может быть вызвано нарушением регламента при изготовлении образцов данной партии.



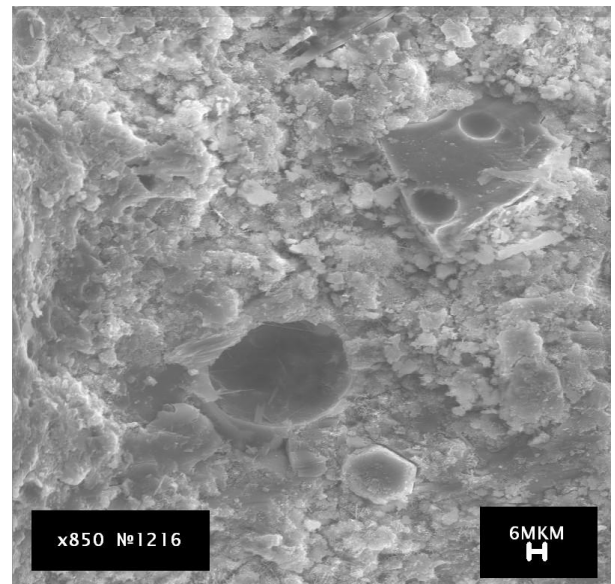
а



б



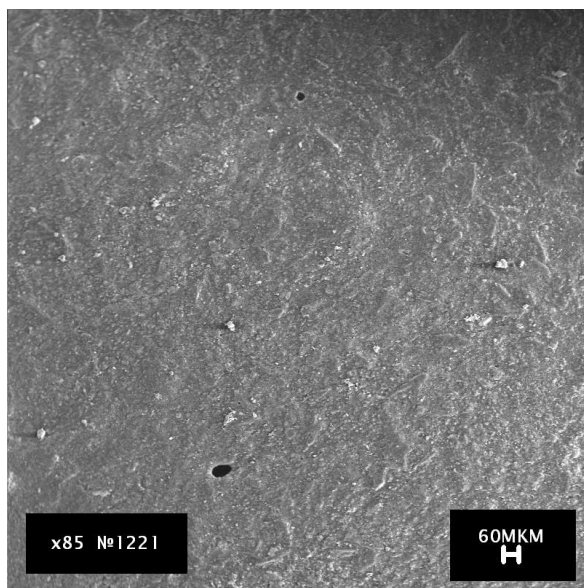
в



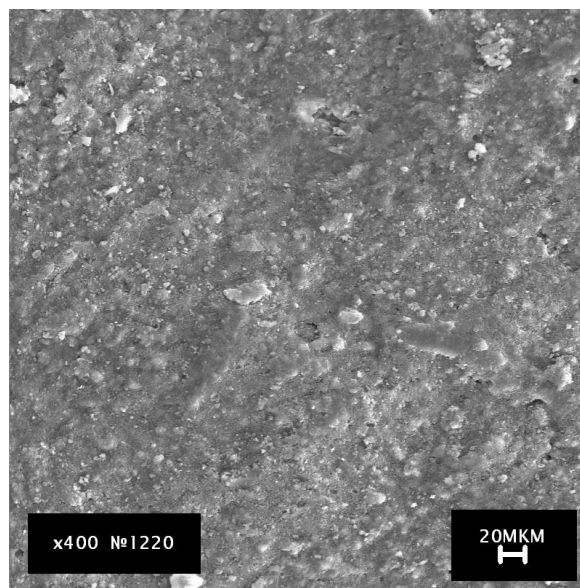
г

Рис. 4.16. Электронная микрофотография микроструктуры образца ПЦ-200-10 (В/Ц=0,7)

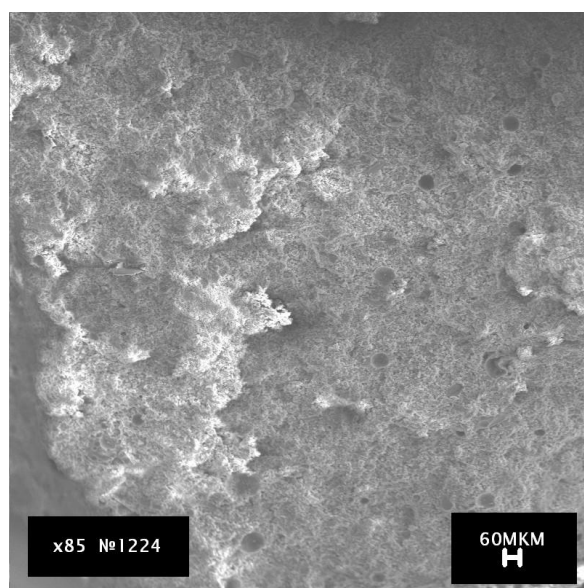
а,б – наружная поверхность; в,г – внутренний объем



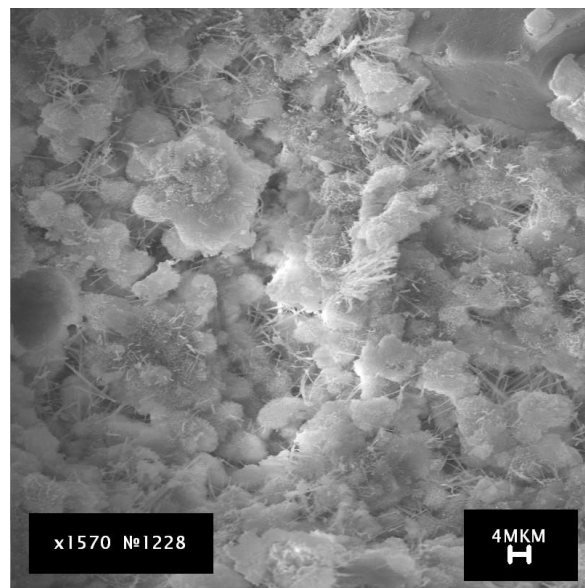
а



б



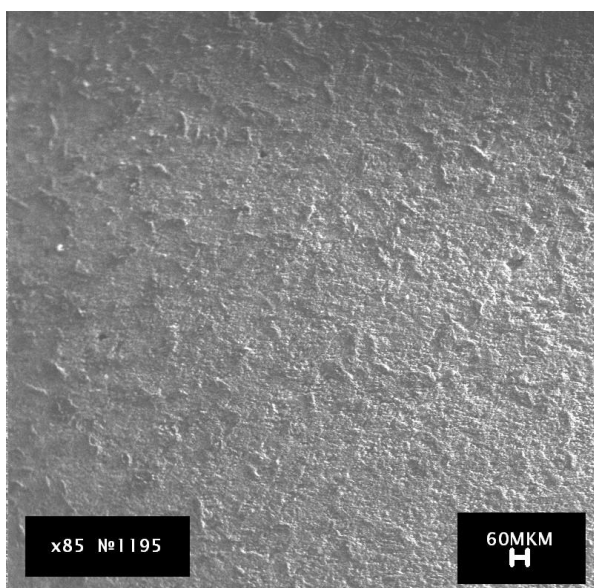
в



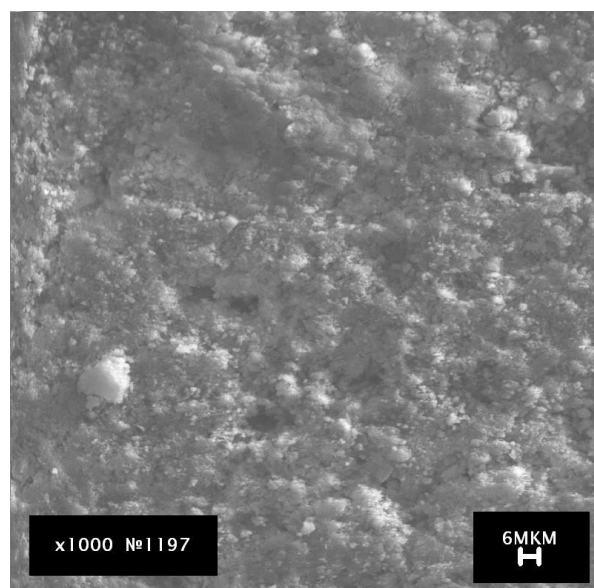
г

Рис. 4.17. Электронная микрофотография микроструктуры образца ПЦ-500-9 ($V/\Omega=0,7$)

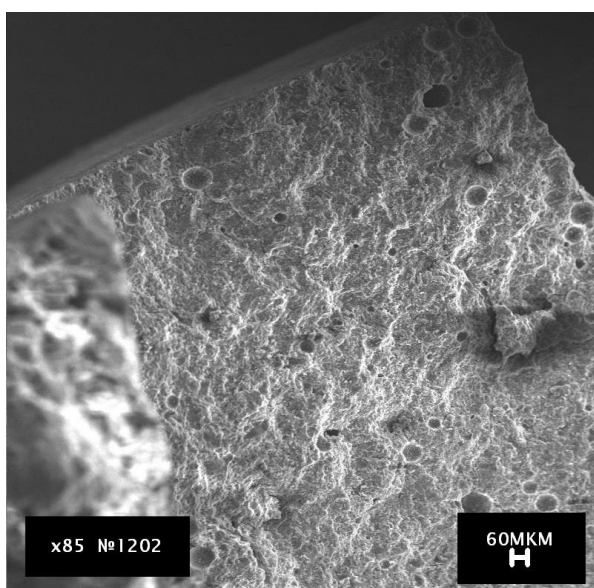
а,б – наружная поверхность; в,г – внутренний объем



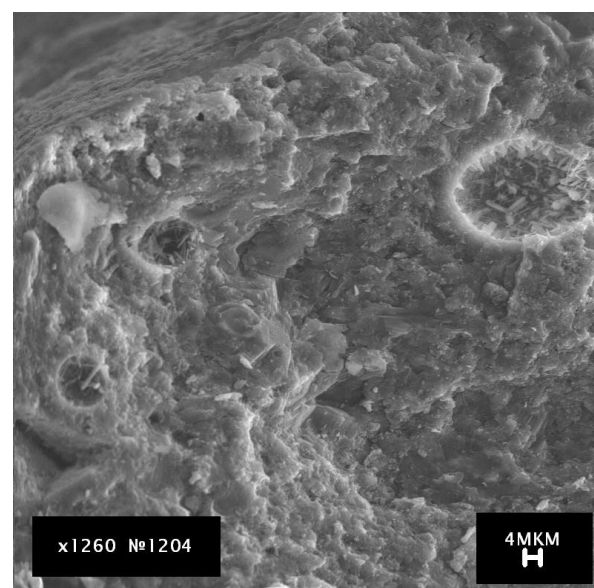
а



б



в



г

Рис. 4.18. Электронная микрофотография микроструктуры образца ПЦ-500-12, (В/Ц=0,5)

а,б – наружная поверхность; в,г – внутренний объем

Образец ПЦ-500-9 (рис. 4.17), несмотря на высокое содержание воды (В/Ц), имеет характерную структуру для гидратированного цемента со сформировавшейся кристаллической структурой, включающей в себя кристаллы этtringита, гидросиликатов и гидроксида кальция. Карбонатные структуры на поверхности блока присутствуют в незначительном количестве. Однако, следует отметить наличие большого количества капиллярных пор в объеме цементной матрицы, что создает «рыхлую» структуру и облегчает выход адсорбированной (негидратированной) воды из объема блока к его поверхности. Следствием правильно сформированной структуры образца является более низкая скорость выделения трития из блоков данной партии по сравнению с первой.

Как видно из рисунка 4.18, образец ПЦ-500-12 с пониженным содержанием воды (В/Ц=0,5), имеет наименее развитую наружную поверхность. Исследованный образец, так же как и ПЦ-500-9, имеет структуру, характерную для гидратированного цемента. Для данного образца характерны более мелкие поры как на поверхности, так и в объеме матрицы, которые в основном имеют размер на уровне нескольких микрометров. Кроме этого, пониженное содержание воды в матрице уменьшает долю негидратированной воды, что обеспечивает достаточно высокую надежность фиксации тритийсодержащей воды в цементе по сравнению с образцами с В/Ц=0,7.

В заключение следует отметить, что из всех исследованных образцов наиболее перспективным материалом для отверждения тритийсодержащей воды является фосфатная керамика. Однако, ее низкая устойчивость по отношению к жидкой воде требует использования защитных водонепроницаемых покрытий. Одновременно следует отметить, что портландцемент является более стойким материалом, однако для обеспечения удовлетворительной степени надежности фиксации тритийсодержащей воды его водоцементное отношение не должно превышать 0,5, что увеличивает объем отвержденных РАО. Кроме этого, необходимо строго унифицировать процесс отверждения тритийсодержащих ЖРО для обеспечения образования стандартных цементных матриц.

4.4 Выводы по главе 4

1. Разработана методика исследования скорости выделения трития из цементных матриц при контакте влажным воздухом, основанная на реакции фазового изотопного обмена воды.

2. Получена база экспериментальных данных кинетических характеристик процесса выделения трития из отвержденных матриц на основе портландцемента и калий-магний-фосфатной керамики при контакте с влажным воздухом.

3. Показано наличие двух кинетических участков процесса – «высокоскоростная» и «низкоскоростная» области, характеризующихся значимо отличными значениями наблюдаемой константы скорости реакции.

4. Показано, что введение пуццолановых добавок позволяет повысить водоудерживающую способность портландцемента. Показано, что введение 10% добавки метакаолина уплотненного позволило снизить выделение трития из цементной матрицы с водоцементным отношением В/Ц= 0,6 по сравнению с образцом из чистого портландцемента с В/Ц=0,4 почти в 4 раза.

5. На основе инструментальных методом анализа состояния воды и структуры матриц портландцемента М200 и М500 показали, что выделение трития происходит за счет слабосвязанной воды и лимитируется диффузионными процессами.

6. На основе исследований выявлено, что наибольшей водоудерживающей способностью обладают матрицы портландцемента с пуццолановыми добавками и матрицы калий-магний-фосфатной керамики

Глава 5. ПРЕДЛОЖЕНИЯ ПО ОБРАЩЕНИЮ С НИЗКОАКТИВНЫМИ ТРИТИЙСОДЕРЖАЩИМИ ВОДНЫМИ ОТХОДАМИ

5.1. Разработка принципиальной технологической схемы обращения с низкоактивными тритийсодержащими водными отходами

Создание в России новой нормативно-законодательной базы по обращению с радиоактивными отходами [1, 2, 51, 53, 54] требует создания новых концептуальных подходов к совершенствованию систем обращения с РАО. В соответствии с новыми требованиями, в частности, постепенный отказ от контролируемого длительного хранения РАО, проводится пересмотр действующих и разработка новых подходов и технических решений применительно к обращению с различными видами РАО на основе российского и мирового опыта [3, 429-433].

Выделение тритийсодержащих отходов в отдельную категорию, а также неприменимость для их переработки традиционных способов, использующихся при кондиционировании ЖРО, диктует необходимость разработки специальных мер по обращению с этими отходами. В частности, в соответствии с Постановлением Правительства № 1069 от 19.10.2012 г., все ЖРО, вне зависимости от их химической формы, состава и удельной активности, относятся к 5 классу и подлежат «захоронению в пунктах глубинного захоронения радиоактивных отходов» [2]. В соответствии с Федеральным законом № 190-ФЗ от 11.07.2011, «Захоронение жидких низкоактивных радиоактивных отходов и жидких среднеактивных радиоактивных отходов в недрах в пределах горного отвода, в границах которого такие жидкие радиоактивные отходы должны быть локализованы, допускается исключительно в пунктах глубинного захоронения радиоактивных отходов, сооруженных и эксплуатируемых на день вступления в силу настоящего Федерального закона.» [1]. В ряде публикаций обсуждается вариант захоронения ЖРО путем закачки в глубинные геологические пласты без изменения их агрегатного состояния, рассматривая при этом в качестве многобарьерной защиты чередующиеся водоупорные и буферные водоносные пласты [3, 432]. При этом отмечается, что решение о возможности и безопасности создания таких пунктов захоронения должно базироваться на результатах прогнозирования поведения и миграции радионуклидов в течение длительного

периода времени (сотен и тысяч лет) с учетом моделей строения и свойств конкретной геологической структуры в месте размещения пункта захоронения [3, 429, 432, 434, 435]. Очевидно, что вследствие высокой мобильности трития вопрос о применимости данного способа для захоронения тритийсодержащих водных отходов является весьма спорным.

На основании проведенного комплекса исследований нами предлагается следующий подход к обращению с тритийсодержащими водными отходами. Его ключевым элементом является национальный оператор по обращению с радиоактивными отходами (НО РАО), под эгидой которого создаются межрегиональные единые центры обращения с тритийсодержащими водными отходами, осуществляющие их транспортировку, сбор, сортировку по уровням активности, хранение, переработку и перевод в безопасные формы для их хранения или захоронения.

Принципиальная схема технологии обращения с низкоактивными тритийсодержащими водными отходами представлена на рисунке 5.1. Основным элементом технологической цепочки является единый центр переработки тритийсодержащих отходов. Предприятия, на которых образуются водные тритийсодержащие отходы, подразделяются на две группы – предприятия с нерегулярным и регулярным образованием тритийсодержащих водных ЖРО. При этом на предприятиях с регулярным образованием тритийсодержащих водных отходов может присутствовать или отсутствовать система их переработки.

Переработка включает в себя систему предварительной очистки ЖРО от химических примесей или растворенных веществ и установки изотопной очистки (ИО) на основе методов разделения изотопов водорода с целью либо доведения концентрации трития в очищенном потоке до уровня вмешательства с последующим сбросом очищенной воды в окружающую среду, либо для извлечения трития из рециркулирующих водных потоков и поддержания в них постоянного, разрешенного для данного объекта уровня трития. Для побочного продукта с повышенным содержанием трития, образующегося в результате переработки, должна быть организована система сбора и временного хранения для последующей передачи в единый центр национального оператора по обращению с РАО.

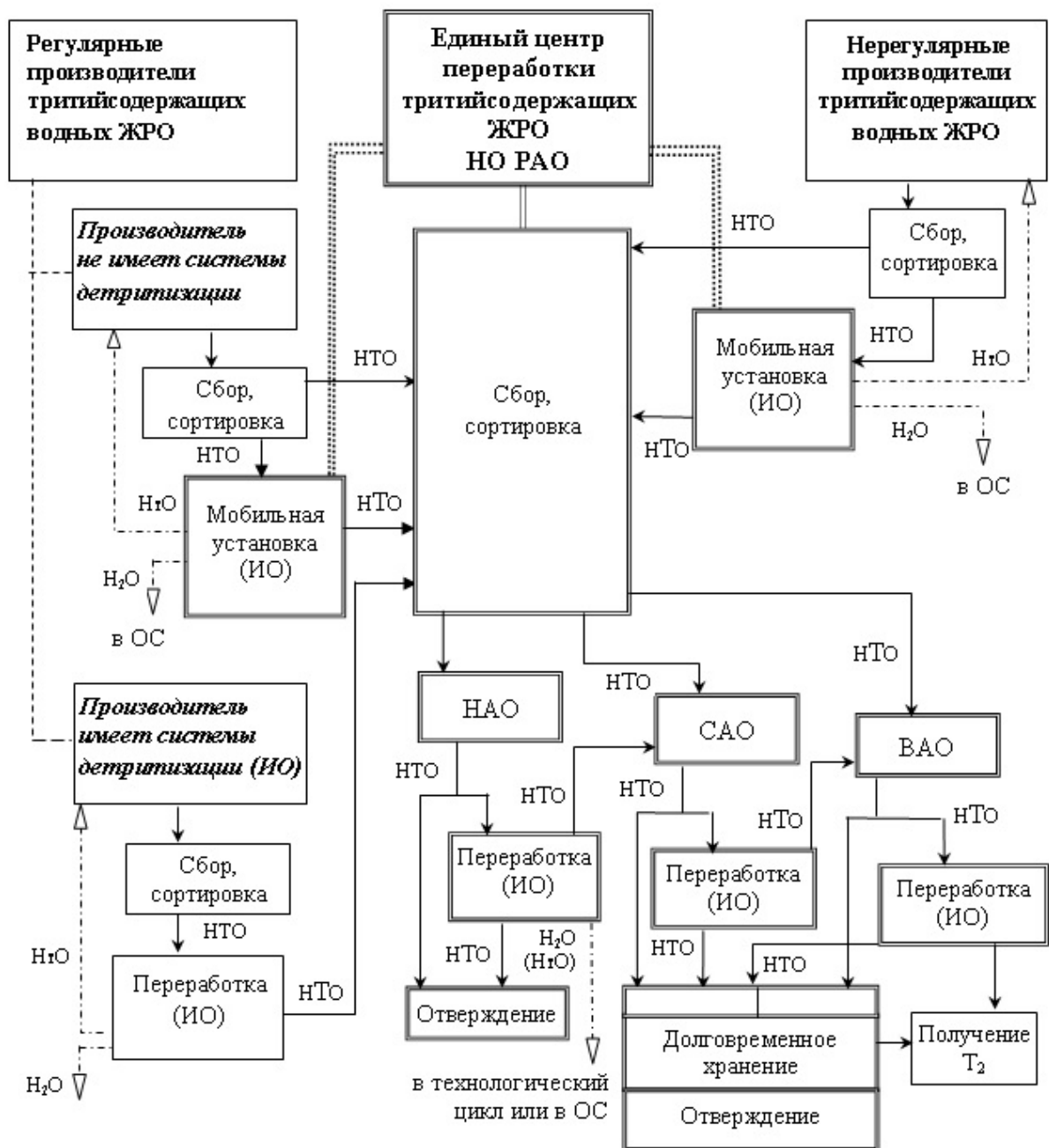


Рис. 5.1. Принципиальная технологическая схема обращения с низкоактивными тритийсодержащими водными отходами

Объекты с регулярным или нерегулярным (в т.ч. в результате аварий или нештатных ситуаций) образованием тритийсодержащих водных отходов и не имеющие собственной системы изотопной очистки (ИО), осуществляют сбор и сортировку образовавшихся ЖРО и далее передают их в Единственный центр НО РАО. В качестве альтернативного варианта может быть использована очистка тритийсодержащей воды (НТО) «на месте» посредством мобильных установок, предназначенных для детритизации ЖРО, с последующим возвратом очищенной

воды в технологический водный цикл предприятия, а при снижении удельной активности до уровня вмешательства очищенный поток может быть сброшен в окружающую среду (ОС).

Предприятия, имеющие собственную систему изотопной очистки тритийсодержащих водных отходов (потоков), в зависимости от их объемов и активности, могут производить предварительную переработку «на месте» с целью минимизации перемещаемых объемов тритийсодержащих ЖРО. При этом они осуществляют сбор, сортировку и переработку водных отходов (или потоков), с последующим возвратом очищенной воды в технологический цикл или сбросом в окружающую среду, а полученный отвалный продукт с повышенным содержанием трития направляют в единый центр НО РАО. Такая схема потенциально может быть организована на крупных предприятиях, таких как, например, АЭС, заводы по переработке ОЯТ и ПО «Маяк» (при условии создания на них отсутствующих в настоящее время систем детритизации). Полученный в результате переработки отвал с повышенным содержанием трития может служить в качестве исходного сырья для производства тяжелой воды или направляться на временное хранение в виде жидкой воды в стандартных герметичных емкостях для хранения тяжелой воды. При этом следует отметить, что вследствие небольшого удельного массового содержания трития обеспечения специальной вентиляции в емкостях не требуется. Следует также отметить, что на ФГУП «ПО «Маяк», кроме очистки от трития легководных потоков, также может быть реализована технология извлечения ценных компонентов – дейтерия и трития из тяжеловодного теплоносителя реакторной установки ЛФ-2. Выбор метода изотопной очистки может варьироваться в зависимости от вида предприятия, имеющихся на нем площадей и систем обеспечения технологического процесса. Так например, для АЭС предпочтительно проводить детритизацию технологических потоков «на месте» методом ректификации воды под вакуумом с использованием отработанного низкопотенциального пара, что позволит существенно (в несколько раз) снизить стоимость энергозатрат на испарение воды по сравнению с закупкой энергии от внешнего поставщика.

Поступившие в единый центр тритийсодержащие легководные отходы сортируются по уровням активности, образуя низко- средне- и высокоактивные

ЖРО для последующей переработки. Переработка НАО, САО и ВАО на предприятии единого центра также предусматривает предварительную очистку от химических и других примесей (фильтрация, однократная перегонка или ионный обмен) и изотопную очистку с использованием метода разделения изотопов водорода. Изотопная очистка НАО и САО проводится с повышением категории отходов, образующихся в качестве отвального (обогащенного тритием) потока, который направляется в сборники САО и ВАО соответственно для последующей переработки. Концентрат, полученный при изотопной переработке ВАО, может использоваться для последующего обогащения с получением ценных ликвидных продуктов – газообразных дейтерия и трития. Следует также отметить, что изотопная очистка приводит к значительному сокращению объемов обогащенного тритием отвала по сравнению с объемом ЖРО, поступающим на переработку.

Обедненные на стадии изотопной очистки САО и ВАО потоки направляются в сборники с понижением категории. Очищенная от трития на установке изотопной очистки НАО вода может направляться в технологический водный цикл предприятия или, при достижении активности, не превышающей уровень вмешательства, сбрасываться в окружающую среду.

Отходы уровня САО и ВАО без переработки могут направляться на контролируемое долговременное хранение в виде жидкой воды в стандартных герметичных емкостях для хранения тяжелой воды. При этом следует отметить, что вследствие небольшого удельного массового содержания трития обеспечения специальной вентиляции в емкостях не требуется.

В рамках данного подхода нами были разработаны технические предложения для решения задач детритизации водных низкоактивных тритийсодержащих отходов различного объема, примеры которых представлены ниже.

5.2. Техническое предложение по переработке больших объемов низкоактивных тритийсодержащих водных отходов на базе АЭС.

В настоящее время на предприятиях ядерной отрасли накоплены значительные количества (десятки тонн) низкоактивных водных отходов с концентрацией трития на уровне 10^4 - 10^5 Бк/кг. Кроме этого, как отмечалось в главе 1, до сих пор не решена проблема тритиевых водных отходов на Фукусиме, где накоплено уже более 1 млн. т воды с концентрацией трития $4 \cdot 10^6$ Бк/кг.

Настоящее техническое предложение включает в себя использование метода ректификации воды под вакуумом для детритизации легководных отходов до допустимого уровня содержания в сбросных промышленных водах при одновременном концентрировании радионуклида с целью резкого сокращения объемов тритийсодержащих ЖРО. Наиболее предпочтительным является реализация такой установки на базе АЭС с использованием «мятого» пара после электрогенерации.

Для решения данной задачи предлагается использовать установку ректификации воды под вакуумом с использованием разработанных в РХТУ им. Д.И. Менделеева высокоэффективных аппаратов-разделителей с регулярной и нерегулярной насадкой, включающую в себя концентрирующую и исчерпывающую части по тяжелым изотопам. В основу оценочного расчета были положены основные принципы общей теории разделения изотопов и экспериментальные данные, изложенные в главе 3.

В качестве исходных данных были приняты следующие параметры:

- Давление вверху колонн 0,02 МПа;
- Контактные устройства – регулярная насадка РЛВН;
- Максимальный диаметр одной колонны – 600 мм;
- Максимальная высота одной колонны – не более 45 м;
- Питающий поток $F=100$ кг/ч с концентрацией трития $x_{F,T} = 3,7 \cdot 10^6$ Бк/кг и дейтерия $x_{F,D} = 0,0147$ ат.%;
- Очищенный поток P с концентрацией трития $x_{P,T} = 7600$ Бк/кг;
- Тритийсодержащий концентрат B с содержанием трития $x_{B,T} = 3,7 \cdot 10^9$ Бк/кг.

Из уравнений материального баланса определили, что величина потока очищенной воды составит $P=99,9$ кг/ч, а тритийсодержащего концентрата

$V=0,1$ кг/ч, что соответствует ≈ 800 кг/год тритийсодержащих ЖРО (при работе установки 8000 ч/год).

В результате оптимизации параметров был предложен каскад ректификационных колонн с исчерпыванием, который включал в себя концентрирующую часть (двухступенчатый каскад с сокращением потоков) и исчерпывающую часть. Принципиальная схема установки и ее основные характеристики представлены на рисунке 5.2 и в таблице 5.1.

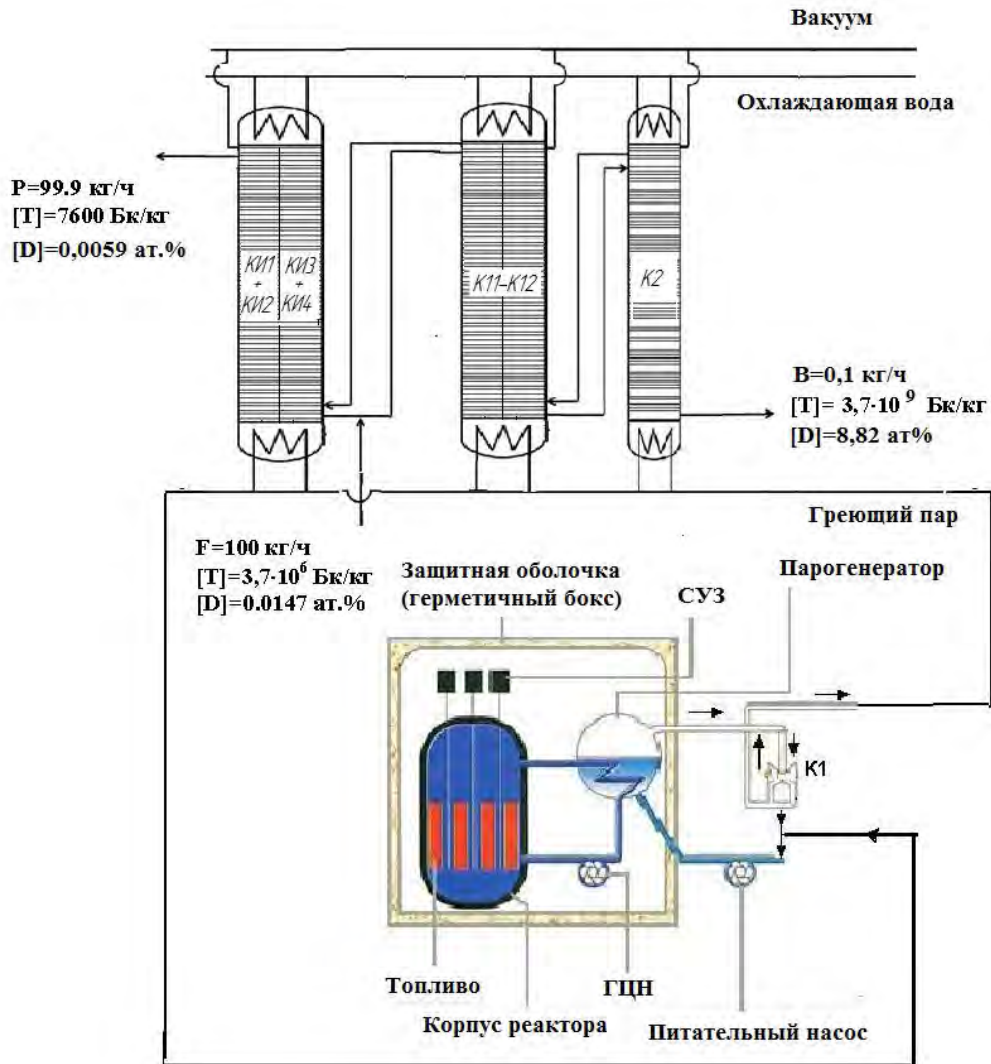


Рис.5.2. Принципиальная схема установки детритизации низкоактивных тритийсодержащих водных отходов на базе АЭС

Питающий поток F в количестве 100 кг/ч объединяется с отвальным потоком исчерпывающей части установки и подается на первую ступень концентрирующей части, где делится на две равные части для орошения колонн $K11 - K12$. Поток жидкой воды стекает вниз по колонне (например, $K11$), контактируя на насадке с

поднимающимся противотоком к ней потоком пара и обогащаясь тяжелыми изотопами водорода. На выходе из колонны К11 жидкий поток делится на две части – меньшая направляется на орошение второй ступени каскада (колонна К2), а большая поступает в испаритель (нижний узел обращения потоков). Полученный в испарителе пар вместе с частью отвального потока из колонны К2 направляется в нижнюю часть колонны К11. Аналогичным образом процесс проходит в колонне К12 первой ступени каскада.

Отбираемые из низа колонн К11 – К12 потоки жидкой воды объединяются и в количестве 309,1 кг/ч поступают на орошение колонны К2 второй ступени каскада. Из нижней части колонны К2 производится отбор продукта В в количестве ~0,1 кг/ч с концентрацией трития $3,7 \cdot 10^9$ Бк/кг (0,1 Ки/кг), а остальная часть жидкости направляется в испаритель. Поток пара, выходящий из верха колонны К2 конденсируется в конденсаторе, образуя отвальный поток колонны второй ступени, который делится на две равные части и подается в испарители колонн К11 – К12.

Таблица 5.1

Характеристики установки детритизации

Параметр	Концентрирующая часть		Исчерпывающая часть
	1 ступень	2 ступень	
Кол-во колонн	2	1	4 (2 нитки по 2 последовательно соединенные колонны)
Контактное устройство	РЛВН	РЛВН	РЛВН
Поток воды, L, кг/ч	3091,2 (1545,6*)	309,1	2991
Высота, эквивалентная теоретической ступени разделения, см	25	25	25
Мольное отношение потоков λ	0.9999677	0.9999678	1,03340
Высота разделительной части колонны, м	18,2	30,7	87 (43,5*)
Диаметр колонны, мм	598*	268	598*
		Тритий	
Степень разделения колонны	10	100	486,8
концентрация вверху колонны, Бк/кг	$3,7 \cdot 10^6$	$3,7 \cdot 10^7$	7600
концентрация внизу колонны, Бк/кг	$3,7 \cdot 10^7$	$3,7 \cdot 10^9$	$3,7 \cdot 10^6$
Число теоретических ступеней разделения	73	123	348

* для одной колонны

Выходящие из верха колонн К11 – К12 потоки пара конденсируются в соответствующих конденсаторах, объединяются между собой и поступают на питание исчерпывающей части установки. Исчерпывающая часть состоит из двух параллельно работающих ниток, каждая из которых включает в себя две последовательно соединенные колонны (КИ1+КИ2 и КИ3+КИ4). Половина конденсата пара из первой ступени концентрирующего каскада поступает в испаритель колонны КИ1. Образовавшийся пар подается в нижнюю часть колонны КИ1 и поднимется противотоком к стекающей по насадке жидкости, обедняясь при этом тяжелыми изотопами водорода. Вверху колонны выходящий пар конденсируется, и конденсат в полном объеме подается в испаритель колонны КИ2, где он испаряется и в виде пара поступает в нижнюю часть колонны. Вверху колонны КИ2 пар конденсируется и часть конденсата в количестве 1/2 от величины очищенного потока Р с концентрацией трития не более 7600 Бк/кг отбирается и выводится из установки, а оставшаяся часть возвращается в виде жидкой воды на орошение колонны КИ2. Выходящая из низа колонны КИ2 вода направляется на орошение колонны КИ1. Аналогичным образом работают колонны КИ3 и КИ4 исчерпывающей части. Потоки жидкой воды, выходящие снизу колонн КИ1 и КИ3, объединяются и, смешиваясь с питающим потоком F, подаются в концентрирующую часть установки.

С использованием методики, изложенной в разделе 3.4, была проведена оценка распределения дейтерия в установке. Было получено, что концентрация дейтерия в потоке В составит 8,82 ат.%, при этом практически вся установка за исключением части исчерпывающей колонны будет иметь примерно такую же концентрацию, а снижение содержания дейтерия до балансового значения $x_{P,D} = 0,0059$ ат.% будет происходить в колоннах КИ2 и КИ4.

Таким образом, в результате работы установки при переработке 100 кг/ч (800 т/год) тритийсодержащей воды с природным содержанием дейтерия будет получено $P=799,2$ т/год воды, очищенной от трития до уровня вмешательства (7600 Бк/кг), при этом концентрация дейтерия в ней составит 0,0059 ppm. Количество вторичных ЖРО, подлежащих длительному хранению, составит порядка 800 кг/год с концентрацией трития $3,7 \cdot 10^9$ Бк/кг, при этом концентрация дейтерия составит 8,82 ат.%.

Оценочная стоимость изготовления установки составляет 650 млн. руб. Оценочная стоимость очищенного продукта составит 4500 руб/кг (при использовании пара стороннего производителя). При этом основные эксплуатационные затраты будут определяться энергозатратами, снижение которых возможно за счет использования чиллерных установок для рекуперации тепла. Также снижение затрат на энергетическую составляющую себестоимости будет происходить также при строительстве данной установки на площадке АЭС с использованием для ее энергообеспечения низкопотенциального тепла «мятого» пара.

5.3. Техническое предложение по переработке малых объемов низкоактивных тритийсодержащих водных отходов «на месте»*

На основании данных, изложенных в главе 2, предлагается создание мобильной установки детритизации небольших объемов водных отходов на базе контактных устройств мембранного типа методом химического изотопного обмена между водородом и водой. Принципиальная схема установки представлена на рис. 5.2.

В результате расчетов были получены следующие параметры установки:

- производительность по очищаемой воде – $18,4 \text{ м}^3 \text{ Н}_2\text{О}$ в год, производительность электролизера, используемого в качестве нижнего узла обращения потоков разделительной установки – $5 \text{ м}^3/\text{ч}$ (н.у.),
- начальная концентрация трития в очищаемой воде – 10^{-4} Ки/кг ,
- содержание трития в концентрате – 10^{-2} Ки/кг ,
- количество концентрата – примерно 1% от объема очищаемой воды,
- содержание трития в очищенном продукте, получаемом либо в виде водорода, либо в виде воды – 10^{-6} Ки/кг ,
- требуемое количество воды природного изотопного состава – $14 \text{ м}^3/\text{год}$,
- общая площадь мембраны в КУМТ – $8-14 \text{ м}^2$,
- требуемый объем катализатора – $20-30 \text{ дм}^3$,
- требуемая электрическая мощность – 25 кВт .

* Техническое решение запатентовано: Розенкевич М.Б., Растунова И.Л., Прокунин С.В. Способ очистки воды от трития каталитическим изотопным обменом между водой и водородом. Пат. РФ. 2380144 Рос. Федерация. № 2008117570/15; заявл. 06.05.2008; опубл. 27.01.2010, Бюл. № 3. 7 с.

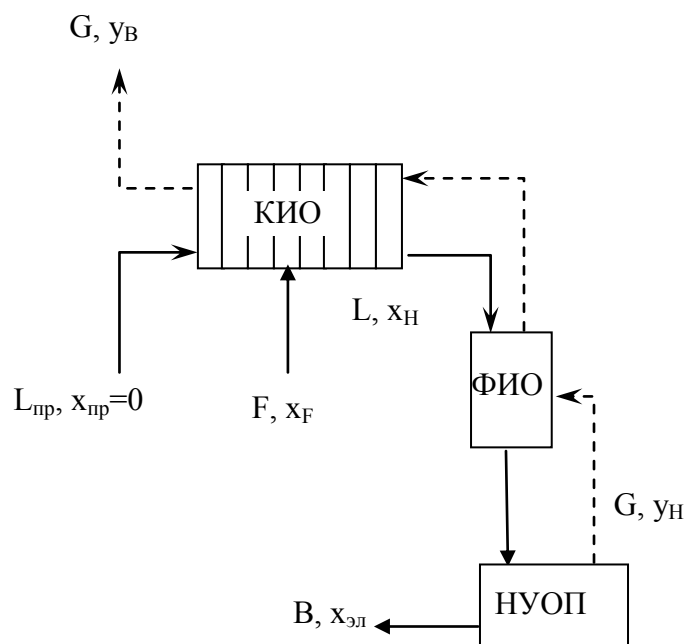


Рис. 5.3. Принципиальная схема мобильной установки детритизации воды на базе контактных устройств мембранного типа:

КИО – колонна изотопного обмена водорода с водой; ФИО – колонна фазового изотопного обмена; НУОП – нижний узел обращения потоков (электролизер); ЕС – емкость смешения. Потоки: $L_{пр}$ – вода с природным изотопным составом; L – вода на выходе из колонны; F – вода, очищаемая от трития; G – водород; B – вода, обогащенная тритием. Концентрации трития: $x_{пр}$ – в природной воде (третий отсутствует); x_H – в воде на выходе из колонны; x_F – в очищаемой воде; $x_{эл}$ – в воде, содержащейся в НУОП; $у_B$ – в очищенном водороде; $у_H$ – в водороде, выходящем из НУОП.

Оценка массогабаритных размеров установки показывает, что весь разделительный комплекс с учетом массогабаритных размеров электролизного блока на базе щелочного электролизера производительностью $5 \text{ м}^3/\text{ч}$ (н.у.) (масса 2 т, размеры $1800 \times 1100 \times 2300$ мм) может быть размещен на автомобильной платформе грузоподъемностью не более 5 т.

В заключение следует отметить, что такого типа установки также могут применяться для комплексной переработки ЖРО в составе мобильного комплекса типа «Эко» ГУП МосНПО «Радон» [78], осуществляющего очистку жидких отходов с низким солесодержанием от различных радионуклидов за исключением трития. Введение в комплекс модуля детритизации позволит решить задачу комплексно и предотвратить попадание трития в окружающую среду при сбросе очищенной от других радионуклидов.

ВЫВОДЫ

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

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

3. Разработана методика определения проницаемости мембран типа Nafion по воде и предложен способ повышения эффективности массообмена в контактных устройствах мембранного типа за счет увеличения проницаемости перфторированных сульфокатионитных мембран путем их модификации ионами металлов с последующей регенерацией.

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

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

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

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

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

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Об обращении с радиоактивными отходами и о внесении изменений в отдельные законодательные акты Российской Федерации [Электронный ресурс]: Федеральный закон от 11.07.2011 № 190-ФЗ. Доступ из справочно-правовой системы «КонсультантПлюс».
2. 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 [Электронный ресурс]: Постановление Правительства РФ от 19.10.2012 № 1069. Доступ из справочно-правовой системы «КонсультантПлюс».
3. Абрамов А.А., Дорофеев А.Н. Современное состояние и перспективы развития системы обращения с РАО в Российской Федерации // Радиоактивные отходы. 2017. № 1. С. 10–21.
4. 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.
5. Андреев Б.М., Зельвенский Я.Д., Кательников С.Г. Тяжелые изотопы водорода в ядерной технике. М.: Энергоатомиздат, 1987. 456 с.
6. Эванс Э. Тритий и его соединения / Пер с англ. И.Б Бравермана, А.Д. Власова, Э.Б. Шиллер. М.: Атомиздат. 1970. 312 с.
7. Богданов К.М. Биофизические закономерности обмена тритиевой воды в организме. М.: Энергоиздат, 1981. 136 с.
8. 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
9. 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.
10. Грановская Е. О., Шинкарев С. М., Кухта Б. А., Андросова А. А., Яценко В. Н. Анализ и оценка неопределенности параметров, использованных при расчетах доз внутреннего облучения от трития // Саратовский научно-медицинский журнал. 2013. Т. 9. № 4. С. 808-811.
 11. 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. V. 60. No. 3. P. 855-860.
 12. Miller J.M. Tritium Activities in Canada Supporting CANDU Nuclear Power Reactors // Fusion Science and Technology. 2008. V. 54. No. 2. P. 325-328.
 13. Kitabatake S., Kimura H., Kimura Y., Igarashi A., Kudo H., Sasaki K., Takeishi M., Kon Y., Shima S. Tritium Concentration in Environmental Samples Around the Rokkasho Reprocessing Plant // Fusion Science and Technology. 2011.V. 60. No. 4. P. 1280-12783.
 14. Investigation of the Environmental Fate of Tritium in the Atmosphere. Published by the Canadian Nuclear Safety Commission. 2009. INFO-0792. 110 p.
 15. Чеботина М. Я., Николин О.А. Тритий в водоемах района расположения ПО «Маяк» // Вопросы радиационной безопасности. 2005. № 1. С. 79-84.
 16. Чеботина М.Я., Мурашова Е.Л., Смагин А.И. Поступление трития на земную поверхность с дождевыми осадками в районе ПО «Маяк» // Уральский геофизический вестник. 2010. № 1(16). С. 69-73.
 17. Ляхова О.Н., Ларионова Н.В., Лукашенко С.Н., Айдарханов А.О., Спирин Е.В. К вопросу о путях миграции трития за пределы бывшей испытательной площадки «Дегелен» // Радиация и риск. 2014. Т. 23. № 1. С. 97-105.
 18. Hanslík E., Marešová D., Juranová E., Sedlářová B. Comparison of balance of tritium activity in waste water from nuclear power plants and at selected monitoring sites in the Vltava River, Elbe River and Jihlava (Dyje) River catchments in the Czech Republic // Journal of Environmental Management. 2017. V. 203. P. 1137-1142

19. 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. V. 60. No. 3. P. 1173-1178.
20. Shibata T., Noborio K., Yamamoto Y., Konishi S. Tritium Concentration in the Environment and Genomic DNA // Fusion Science and Technology. 2011. V. 60. No. 3. P. 1200-1203.
21. Guétat Ph., Patril L. Environmental and Radiological Impact of Accidental Tritium Release // Fusion Science and Technology. 2008. No.1. Vol. 54. P. 273-276.
22. 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.
23. Behaviour of Tritium in the Environment. Proceedings of the International Symposium on the Behaviour of Tritium in the Environment. San Francisco, 16-20 October 1978. IAEA. Vienna. 1979. 712 p.
24. 8-th International Conference on Tritium Science and Technology. Program. Rochester, New York, 16-21 September 2007. 224 p.
25. Zamfirache M., Bornea A., Stefanescu I., Ana G., Stefan L. ICIT activities related to tritium management // Fusion Engineering and Design. 2016. V. 109-111. P. 647-651.
26. Десятов Д.Д., Екидин А.А. Оценка поступления трития в окружающую среду от выбросов АЭС. // Биосферная совместимость: человек, регион, технологии. 2018. № 1(21). С. 88-96.
27. Андреев Б.М., Магомедбеков Э.П., Розенкевич М.Б., Сахаровский Ю.А. Гетерогенные реакции изотопного обмена трития. М.: Эдиториал УРСС. 1999. 208 с.
28. Ивахнюк Г.К., Пименова М.А., Сай А.Р. Перспективы увеличения глобальной радиационной нагрузки от техногенного трития // XX Международная научно-практическая конференция по проблемам защиты населения и территорий от чрезвычайных ситуаций «Глобальная и национальные стратегии управления рисками катастроф и стихийных

- бедствий» Сборник трудов. М.: МЧС. 2015. С. 549-551.
29. Pearson R.J., Antoniazzi A.B., Nuttall W.J. Tritium supply and use: a key issue for the development of nuclear fusion energy // *Fusion Engineering and Design*. 2018. V. 136. P. 1140–1148.
 30. Аболмасов Ю.П., Голубчикова И.Г., Самойлова Т.А. О роли ядерных реакций в образовании трития в реакторах ВВЭР. // *Атомная энергия*. 1977. Т. 42. № 1. С. 52-54.
 31. DOE Handbook: Tritium Handling and Safe Storage. DOE-HDBK-1129-YR. U.S. Department of Energy, Washington. D.C. 20585. 2008. 149 p.
 32. Holtslander W., Harrison T., Goyete V., Miller Y. Recovery and packaging of tritium from Canadian heavy water reactors // *Fusion Technology*. 1985. V. 8. No. 2. P. 2473-2477.
 33. Егоров А.И., Тюнис В.М. Дезактивация вод, содержащих тритий, ректификационными методами. // *Атомная энергия*. 2003. Т. 92. № 5. С. 355-360.
 34. 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.
 35. Bonnett I., Busigin A., Shapiro A. Tritium Removal and Separation Technology Developments. // *Fusion Science and Technology*. 2008. No. 1. Vol. 54. P. 209-214.
 36. 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. V. 60. No.4. P.1311-1315.
 37. 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.
 38. 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. V. 48. No. 1. P. 290-293.

39. 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. V. 48. No.1. P.472-475.
40. Мастепан Е.Я. Особенности учета тяжелой воды в ПО «Маяк» // *Новости ФИС. Информ. бюллетень. Спец. выпуск. Тяжелая вода*. М.: ЦНИИАТОМИНФОРМ. 2006. С. 30-33.
41. 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.
42. 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. V. 60. No. 4. P.1427-1430.
43. Heavy Water Reactors: Status and Projected Development // *Technical reports series № 407*. International Atomic Energy Agency. Vienna. 2002. 702 p.
44. 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.
45. 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.
46. Rodrigo L., El-Behairy O., Boniface H., Hotrum C., McCrimmon K. Tritium Emissions from a Detritiation Facility // *Fusion Science and Technology*. 2011. V. 60. No. 4. P. 1268-1271.
47. 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.
48. Кочетков О.А., Монастырская С.Г., Кабанов Д.И. Проблемы нормирования техногенного трития (обзор) // *Саратовский научно-медицинский*

- журнал. 2013. Т. 9. № 4. С. 815-818.
49. СанПиН 2.6.1.2523–09. Нормы радиационной безопасности (НРБ–99/2009). М.: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2009. 100 с.
 50. Технологические и организационные аспекты обращения с радиоактивными отходами. Серия учебных курсов. № 27. МАГАТЭ. Вена. 2005. АЕА-TCS-27. 221 с.
 51. Об утверждении Положения о передаче радиоактивных отходов на захоронение, в том числе радиоактивных отходов, образовавшихся при осуществлении деятельности, связанной с разработкой, изготовлением, испытанием, эксплуатацией и утилизацией ядерного оружия и ядерных энергетических установок военного назначения [Электронный ресурс]: Постановление Правительства РФ от 10.09.2012 № 899. Доступ из справочно-правовой системы «КонсультантПлюс».
 52. СП 2.6.1.2612–10. Основные санитарные правила обеспечения радиационной безопасности (ОСПОРБ 99/2010): Санитарные правила и нормативы. (в ред. Изменений № 1, утв. Постановлением Главного государственного санитарного врача РФ от 16.09.2013 № 43). [Электронный ресурс]: Постановление Главного государственного санитарного врача РФ от 26.04.2010 № 40 (ред. от 16.09.2013). Доступ из справочно-правовой системы «КонсультантПлюс».
 53. Федеральные нормы и правила в области использования атомной энергии «Критерии приемлемости радиоактивных отходов для захоронения» (НП-093-14); утв. приказом Федеральной службы по экологическому, технологическому и атомному надзору от 15.12.2014 № 572: ввод в действие с 12.04.15. М: Федеральная служба по экологическому, технологическому и атомному надзору. 2015. 33 с.
 54. Федеральные нормы и правила в области использования атомной энергии «Сбор, переработка, хранение и кондиционирование жидких радиоактивных отходов. Требования безопасности» (НП-019-15): утв. приказом Федеральной службы по экологическому, технологическому и атомному надзору от 25.06.2015 г. № 243: ввод в действие с 10.08.2015 г.

- М: Госатомнадзор России, 2015. 23 с.
55. 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.
 56. Основные правила учета и контроля ядерных материалов (НП-030-12). М.: ФБУ «НТЦ ЯРБ» - 2012. 48 с.
 57. D. Canas, C. Decanis, K. Liger, D. Dall'ava, J. Pamela Classification Methodology for Tritiated Waste Requiring Interim Storage // Fusion Science and Technology. 2015. V. 67. P. 328-331.
 58. Chesné A., Kroebel R., Le Bouhellec J. et al. Progres realises dans les domaines interessant le traitement des effluents gazeux des usines de retraitement. // Proc. Symp. on Management of radioactive wastes from the nuclear fuel cycle. Vienna. IAEA. 1976. V.1. P. 85-99.
 59. Sigli P. Some developments in nuclear air cleaning in France. // Proc. 15th nuclear air cleaning conference. Boston (USA). 1978. CONF-780819-P2. 1979. p. 950-955.
 60. Grahmann U., Herber K. Tritiumbestimmung aus wässrigen und organischen radioaktiven Abfallösungen. In: Reaktortagung. Hannover. Eggenstein-Leopoldshafen: ZAED.1978. S. 465-468.
 61. Авария на АЭС «Фукусима-дайти». Доклад Генерального директора МАГАТЭ. 2015. 264 с. [Электронный ресурс]: URL <https://www-pub.iaea.org/MTCD/Publications/PDF/SupplementaryMaterials/P1710/Languages/Russian.pdf>. Дата обращения 20.01.2019.
 62. Inter-laboratory comparisons 2014-2016 determination of radionuclides in seawater, sediment and fish. Marine Monitoring: Confidence Building and Data Quality Assurance Project. IAEA Environment Laboratories. Monaco, July 2017. [Эл. ресурс]. URL: <https://www.iaea.org/sites/default/files/project-report-270717.pdf>. Дата обращения 20.01.2019.
 63. Information (17:00), December 7, 2018. Report on the discharge record and the seawater monitoring results at Fukushima Daiichi Nuclear Power Station during November. [Электронный ресурс]. URL :

- https://www.iaea.org/sites/default/files/18/12/fukushima_npp_update-_7_december_2018.pdf. Дата обращения 20.01.2019.
64. Information (17:30), January 11, 2019. Report on the discharge record and the seawater monitoring results at Fukushima Daiichi Nuclear Power Station during December. [Электронный ресурс]. URL: https://www.iaea.org/sites/default/files/19/01/fukushima_nps_update_-_2019-01-11.pdf. Дата обращения 20.01.2019.
 65. Povinec P.P., Kwong L.L.W., Kaizer J., Molnar M., Nies H., Palcsu L., Papp L., Pham M.K., Jean-Baptiste P. Impact of the Fukushima accident on tritium, radiocarbon and radiocesium levels in seawater of the western North Pacific Ocean: A comparison with pre-Fukushima situation // *Journal of Environmental Radioactivity*. 2017. V. 166. P. 56-66.
 66. Fukada S., Oya Y., Hatano Y. Review of recent Japanese activities on tritium accountability in fusion reactors // *Fusion Engineering and Design*. 2016. V. 113. P. 231–235.
 67. Объем очищенной воды на АЭС «Фукусима-1» превысил 1 миллион тонн [Электронный ресурс] // Информационный портал «Атомная энергия 2.0» [сайт]. URL <http://www.atomic-energy.ru/news/2019/03/25/93506>. (дата обращения 30.03.2019).
 68. Объем радиоактивной воды в резервуарах АЭС «Фукусима-1» опасно вырос [Электронный ресурс] // Информационный портал «Атомная энергия 2.0» [сайт]. URL <http://www.atomic-energy.ru/news/2019/03/20/93397>. (дата обращения 30.03.2019).
 69. Костылев А.И. Технологии детритизации ЖРО. Технические и экономические характеристики процесса очистки воды от трития. Презентация доклада 24.03.2015. // Международный общественный форум-диалог и выставка «АтомЭко 2017» [сайт]. [Электронный ресурс] URL: <http://www.atomeco.org/mediafiles/u/files/2015/Materials/Kostylev.pdf>. (дата обращения 08.02.2019).
 70. Fang H.-F., Wang Ch.-F., Lin Ch.-K. Improving distillation method and device of tritiated water analysis for ultra high decontamination efficiency // *Journal of Environmental Radioactivity*. 2015. V. 150. P. 62–67.

71. В России успешно испытан прототип установки для очистки вод «Фукусимы-1». [Электронный ресурс]: URL: <http://www.atomic-energy.ru/news/2016/05/13/65832>. Дата обращения 1.02.2019.
72. Busigin A. Rigorous Two-Fluid and Three-Fluid Liquid Phase Catalytic Exchange Models and Their Application // Fusion Science and Technology. 2017. Vol. 71. P. 438-443.
73. Парамонова Т.И., Польский О.Г., Каширин И.А., Карпов М.В., Бурнаев А.З., Никоноров А.Г., Мурафа В.Г. Тритий на спецкомбинах «Радон», содержание в окружающей среде // Медицина труда и промышленная экология. 2006. № 10. С. 42-46.
74. Масанов О.А. Совершенствование технологий кондиционирования радиоактивных отходов с использованием процессов в «кипящем слое» // Ядерная и радиационная безопасность. 2017. № 4(86). С. 3-12.
75. Способ переработки мало- и среднеминерализованных низкоактивных жидких радиоактивных отходов в полевых условиях. / Епимахов В.Н., Олейник М.С., Ганюшкин А.Ф., Епимахов Т.В., Прохоркин С.В.: патент 2439725 Рос. Федерация. № 010128931/07; заявл. 12.07.2010; опубл. 10.01.2012, Бюл. № 1. 9 с.
76. Дмитриев С.А., Лифанов Ф.А., Кобелев А.П., Савкин А.Е. Опыт обращения с радиоактивными отходами в ГУП МосНПО «Радон» // Медицина труда и промышленная экология. 2006. № 2. С. 21-25.
77. Пантелеев В.И., Дмитриев С.А., Соболев И.А., Карлин Ю.В., Демкин В.И., Адамович Д.В., Сластенников Ю.Т., Ильин В.А. Переработка жидких радиоактивных отходов в ГУП МосНПО «Радон» // Медицина труда и промышленная экология. 2006. № 2. С. 25-29.
78. Лифанов Ф.А., Карлина О.К. Опыт и перспективы развития технологий обращения с РАО на ГУП МосНПО «Радон» // Безопасность ядерных технологий и окружающей среды. 2012. № 2. С. 122-132.
79. Demange D., Welte S., Glugla M. Experimental validation of upgraded designs for PERMCAT reactors considering mechanical behavior of Pd/Ag membranes under H₂ atmosphere // Fusion Engineering and Design. 2007. V. 82. P. 2383-2389.

80. Tosti S. Overview of Pd-based membranes for producing pure hydrogen and state of art at ENEA laboratories // International Journal of Hydrogen Energy. 2010. V. 35. P. 12650-12659 .
81. 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.
82. Munakata K., Nakamura A., Kawamura Y. Correlation of Adsorption Isotherms of Hydrogen Isotopes on Mordenite Adsorbents Using Reactive Vacancy Solution Theory // Fusion Science and Technology. 2015. V. 67. P. 495-498.
83. Вербецкий В.Н. Аккумуляция водорода сплавами и интерметаллическими соединениями. Современное состояние и сравнительная характеристика // Взаимодействие изотопов водорода с конструкционными материалами. Материалы школы-конференции. М: НИЯУ МИФИ. 2011. С. 216.
84. Чернов И.И., Калинин Б.А., Бурлакова М.А. Проблемы хранения и использования водорода в транспортных системах // Взаимодействие изотопов водорода с конструкционными материалами IHISM-11. Материалы школы-конференции. М: НИЯУ МИФИ. 2011. С.217-245.
85. Юхимчук А.А.. Тритиевая наука и технология в России // Успехи в химии и химической технологии. 2019. Т. XXIII. №1. С. 19-21.
86. 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. V. 67. P. 394-399.
87. 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. V. 67. P. 400-403.
88. Khapov A.S., Grishchkin S.K., Kiselev V.G. A Uranium Bed with Ceramic Body for Tritium Storage // Fusion Science and Technology. 2015. V. 67. P. 412-415.

89. Heroux K.J., Morgan G.A. Thermal Enhancement Cartridge Heater Modified Tritium Hydride Bed Development Part II - Experimental Validation of Key Conceptual Design Features // *Fusion Science and Technology*. 2015. V. 67. No. 2. P. 375-378.
90. Klein J.E., Estochen E.G. Thermal Enhancement Cartridge Heater Modified (TECH-Mod) Tritium Hydride Bed Development Part I - Design and Fabrication // *Fusion Science and Technology*. 2015. V. 67. № 2. P. 371-374.
91. Tosti S., Rizzello C., Borgognoni F., Ghirelli N., Santucca A., Trabuc P. Design of Pd-based membrane reactor for gas detritiation // *Fusion Engineering and Design*. 2011. V. 86. P. 2180-2183
92. Liger K., Trabuc P., Mascarade J., Troulay M., Perrais Ch., Tosti S., Borgognoni F. Preliminary results from a detritiation facility dedicated to soft-housekeeping waste and tritium valorization // *Fusion Engineering and Design*. 2014. V. 89. P. 2103-2107.
93. 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.
94. Wong D.P., Hemmerich J.L, Manohan J.J. The Exhaust Detritiation System for the JET Active Gas Handling plant – engineering, construction, installation and first commissioning result // *Fusion Technology*. 1992. V. 21. P. 572-576.
95. Heung L.K., Rhoden M.L. Performance of a large-scale glovebox-stripper system // *Fusion Technology*. 1992. V. 21. P. 583-587.
96. Kim K.R., Lee M.S., Paek S., Yim S.P, Ahn D.H., Chung H. Adsorption tests of water vapor on synthetic zeolites for an atmospheric detritiation dryer. // *Radiation Physics and Chemistry* 2007. V. 76. P. 1493-1496
97. Tanaka M., Suzuki N., Kato H., Kondo T., Yokosawa M., Kawamata T., Ikeda M., Meguro T., Tanaka T., Sono K. Design and commissioning of the exhaust detritiation system for the Large Helical Device // *Fusion Engineering and Design*. 2018. V. 127. P. 275-283

98. 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. V. 67. P. 499-502.
99. Stolz T., Ducret D., Heinze S., Baldacchino G., Colson J.-C., Dedeu B., Pelletier Th. Self radiolysis of tritiated water // Fusion Engineering and Design. 2003. V. 69. P. 57-60.
100. 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. V. 31. P. 1331-1356.
101. Zamfirache M., Bornea A., Balteanu O., Bucur C., Sofilca N., Stefanescu I. Final status of water detritiation system (WDS) for Cernavoda Tritium removal facility (CTRF) // Fusion Engineering and Design. 2018. V. 136. P. 1038-1040
102. Cristescu I. Enhanced configuration of a water detritiation system; impact on ITER Isotope Separation System based cryogenic distillation // Fusion Engineering and Design. 2016. V. 109-111. P. 1404-1407
103. Розенкевич М.Б., Магомедбеков Э.П. Пути решения проблемы газовых выбросов трития // Безопасность жизнедеятельности. Охрана труда и окружающей среды. 2009. № 1. С. 90-93.
104. 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. V. 60. No. 4. P. 1440-1443.
105. 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.
106. Drăghia M., Pașca G., Porcariu F. Development of a Tritium Recovery System from CANDU Tritium Removal Facility // Fusion Science and Technology. 2015. V. 67. No 2. P. 328-331.
107. 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.
108. Иванова А.С., Букин А.Н., Марунич С.А., Пак Ю.С., Розенкевич М.Б. Каталитическое окисление следовых количеств водорода в тритийсодержащих газовых потоках при возникновении пожара на ядерных объектах // Атомная энергия. 2016. Т. 120. № 2. С. 101-105.
109. Перевезенцев А.Н., Розенкевич М.Б., Субботин М.Л. Концепция топливного цикла токамака ИГНИТОР // Вопросы атомной науки и техники. Серия Термоядерный синтез. 2018. Т. 41. № 1. С. 83-89.
110. 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
111. Karakaya C., Deutschmann O. Kinetics of hydrogen oxidation on Rh/Al₂O₃ catalysts studied in a stagnation-flow reactor // Chemical Engineering Science. 2013. V. 89. P. 171-184.
112. Lisnyak V.V., Ischenko E.V., Stratiichuk D.A., Zaderko A.N., Boldyrieva O.Yu., Safonova V.V., Yatsymyrskiy A.V. Pt, Pd Supported on Niobium Phosphates as Catalysts for the Hydrogen Oxidation // Research Journal of Chemical Sciences. 2013. V. 3. No. 3. P. 30-33.
113. Lefebvre X., Liger K., M. Troulay, Ghirelli N. Limitation of tritium outgassing from fusion reactors waste drums: Theoretical aspects of hydrogen oxidation. Fusion Engineering and Design. 2011. V. 86. P. 2398-2402.
114. 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. V. 60. No. 4. P. 1339-1341.
115. Murdoch D.K., Lässer R., Glugla M., Mack A. ITER Fuel Cycle Development; EU-PT Activities // Fusion Science and Technology. 2005. V. 48. No. 1. P. 3-10.
116. Iwai Y., Sato K., Taniuchi J., Noguchi H., Kubo H., Harada N., Oshima Y., Yamanishi T. Room-Temperature Reactor Packed with Hydrophobic Catalysts

- for the Oxidation of Hydrogen Isotopes Released in a Nuclear Facility // Journal of Nuclear Science and Technology. 2011. V. 48. P.1184-1192.
117. Магомедбеков Э.П., Пак Ю.С., Розенкевич М.Б., Сахаровский Ю.А. Глубокая каталитическая конверсия водорода до воды применительно к очистке сбросных газов предприятий атомной отрасли от трития // Перспективные материалы. 2010. № 8. С. 242-246.
 118. Розенкевич М.Б., Пак Ю.С., Букин А.Н., Марунич С.А., Иванова А.С., Перевезенцев А.Н. Очистка газовых потоков от паров тритированной воды: сравнение методов адсорбции и фазового изотопного обмена // V Международная конференция-школа по химической технологии ХТ'16. Сборник тезисов докладов сателлитной конференции XX Менделеевского съезда по общей и прикладной химии: в 3-х т.т. 2016. С. 461-463.
 119. 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. V. 60. No. 4. P. 1395-1398.
 120. Nunomura N., Sunada S., Watanabe K. First-Principles Study of Water Adsorption on α -Al₂O₃(0001): Influence of Hydrogen Isotope // Fusion Science and Technology. 2011. V. 60. No. 3. P. 1155-1158.
 121. Borisevich O., Demange D., Kind M., Lefebvrea X. Zeolite Membrane Cascade for Tritium Extraction and Recovery Systems // Fusion Science and Technology. 2015. Vol. 67. № 2. P. 262-265.
 122. Sabathier F., Brennan D., Skinner N., Patel B. Assessment of the performance of the JET exhaust detritiation system // Fusion Engineering and Design. 2001. V. 54. P. 547-553.
 123. Allsop P.J., Senohrabek J.A., Miller J.M., Romaniszyn E.R. The effects of residual tritium on airdetritiation.dryer performance // Fusion Technology. 1992. Vol.21. P. 599-603.
 124. Malara C., Edwards R.A.H., Toci F. Evaluation and mitigation of tritium memory in detritiation dryers // Journal of Nuclear Materials. 1999. Vol. 273. P. 203-212.
 125. 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. V. 54. No. 1. P. 301-304.
126. Perevezentsev A.N., Bell A.C., Andreev B.M., Rozenkevich M.B., Pak Yu.A., Ovcharov A.V. Wet Scrubber Column for Air Detritiation // Fusion Science and Technology. 2009. V. 56. No. 4. P. 1455-1461.
127. 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.
128. 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
129. 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. V. 70. No. 3. P. 435-447.
130. 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 блочно-ячеистых контактных устройств в процессе фазового обмена изотопов водорода. // Химическая промышленность сегодня. 2014. № 9. С. 35-43.
131. Букин А.Н., Мосеева В.С., Розенкевич М.Б. Изотопная очистка газов, содержащих дейтерий и тритий, методом фазового изотопного обмена // Теоретические основы химической технологии. 2018. Т. 52. № 4. С. 384-390.
132. Марунич С. А., Пак Ю.С., Розенкевич М.Б. Использование фазового изотопного обмена воды для очистки от трития воздуха производственных помещений ядерных объектов. Эксперимент и математическая модель // Химическая технология. 2009. Т. 10. № 12. С. 748-754.
133. 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 (Международная) научная конференция «Физико-химические процессы при селекции

- атомов и молекул». Сб. докл.: ЦНИИАТОМИНФОРМ, 2000. С. 138 - 144.
134. Якименко Л.М. Способ получения тяжелой воды. А.с. СССР № 57968. Заявл. 7.02.1940. Опубл. 20.09.1940.
135. Производство тяжелой воды. / Под ред. Я.Д. Зельвенского. М.: Изд. иностранной литературы, 1961. 518 с.
136. Изотопы: свойства, получение, применение. В 2 т. / Под ред. В.Ю. Баранова. М.: Физматлит. Т. 1. 2005. 600 с., Т. 2. 2006. 728 с.
137. Benedict M. Survey of Heavy Water Production Process. Progress in Nuclear Energy, Series IV (New York). 1956. P. 3.
138. 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.
139. 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.
140. Michling R., Bekris N., Cristescu I., Lohr N., Plusczyk C., Welte S., Wendel J. Water detritiation processing of JET purified waste water using the TRENDA facility at Tritium Laboratory Karlsruhe // Fusion Engineering and Design. 88 (2013) 2361– 2365
141. Bornea A., Zamfirache M., Bidica N. Proposal for Combined Electrolysis and Catalytic Exchange System (CECE) development within the Pilot Plant // Fusion Engineering and Design. 2018. V. 136. P. 645-649
142. Muranaka T., Shima N., Sato H. A Study of Estimate Tritium Concentrations of 1 Bq/L of Lower in Water Samples // Fusion Science and Technology. 2005. V. 48. No. 2. P. 516-519.
143. Muranaka T., Shima N. Improved Electrolyzer for Enrichment of Tritium Concentrations in Environmental Water Samples // Fusion Science and Technology. 2008. V. 54. P. 297-300.
144. Momoshima N., Nagao Yu., Toyoshima T. Electrolytic Enrichment of Tritium with Solid Polymer Electrolyte for Application to Environmental at

- Measurements // Fusion Science and Technology. 2005. Vol. 48. No. 2. P. 520-523.
145. Schmidt O., Gambhir A., Staffell I., Hawkes A., Nelson J., Few S. Future cost and performance of water electrolysis: An expert elicitation study // International Journal of Hydrogen Energy. 2017. V. 42. P. 30470-30492.
146. Барышев М.Г., Болотин С.Н., Васильев Н.С., Джимаков С.С., Долгов М.А., Фролов В.Ю. Электрохимический способ получения и биологические свойства воды с пониженным содержанием дейтерия // Наука Кубани. 2010. № 3. С. 18-20.
147. 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.
148. Мосин О.В. Очистка воды от тяжелых изотопов дейтерия, трития и кислорода // Сантехника, отопление, кондиционирование. 2012. № 9 (129). С. 18-23
149. Селиваненко И.Л., Селиваненко О.И. Получение воды с пониженным содержанием тяжелых молекул методом ректификации воды. // Легкая вода – основа качества жизни и долголетия. Теория и практика: Сб. материалов научно-практической конференции (5-6 октября 2018 г.). Астана, Казахстан. Кокшетау: Изд-во «Мир печати». 2018. С. 39-50.
150. Thomson S.N., Carson R., Ratnayake A., Muirhead C., Li H., Castillo I., Boniface H., Suppiah S., Robinson J. Characterization of commercial proton exchange membrane materials after exposure to beta and gamma radiation // Fusion Science and Technology. 2015. V. 67. No. 2. P. 443-446.
151. PEM Electrolysis for Hydrogen Production: Principles and Applications. Edited by Dmitri Bessarabov, Haijiang Wang, Hui Li, Nana Zhao. CRC Press. 2015. 389 p.
152. Carmo M., Keeley G., Hopltz D., Grube T., Robinius M., Müller M., Stolten D. PEM water electrolysis: Innovative approaches towards catalyst separation, recovery and recycling // International Journal of Hydrogen Energy. 2019. Vol.

44. No. 7. P. 3450–3455.
153. Buttlar A., Spliethoff H. Current status of water electrolysis for energy storage, grid balancing and sector coupling via power-to-gas and power-to-liquids: A review // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2018. Vol. 82. P. 2440–2454.
154. Carmo M., Fritz D.L., Mergel J., Stolten D. A comprehensive review on PEM water electrolysis // *International Journal of Hydrogen Energy*. 2013. Vol. 38. No. 12. P. 4901-4934.
155. Zhou J., Liu Y., Wang Ch. Dynamic equations of tritium concentration during wastewater (light water) containing tritium electrolysis // *International Journal of Hydrogen Energy*. 2016. V. 41. P. 16014-16018.
156. Иванчук О.М. Разработка контактного устройства мембранного типа для химического изотопного обмена в системе вода-водород.: Дис. ... канд. техн. наук. М., 2001. 123 с.
157. Iwai Y., Yamanishi T., Isobe K., Nishi M., Yagi T., Tamada M. Distinctive radiation durability of an ion exchange membrane in the SPE water electrolyser for the ITER water detritiation system // *Fusion Engineering and Design*. 2006. V. 81. P. 815-820.
158. 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. V. 67. No. 2. P. 588-591.
159. Iwai Y., Sato K., Yamanishi T. Investigation on degradation mechanism of ion exchange membrane immersed in highly concentrated tritiated water under the Broader Approach Activities // *Fusion Engineering and Design*. 2014. V. 89. P. 1534-1538.
160. Iwai Y., Kubo H., Ohshima Y., Noguchi H., Taniuchi J. Recent activities on water detritiation technology in JAEA // *Fusion Engineering and Design*. 2016. V. 109-111. P. 1447-1451.
161. 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. V. 54. No. 2. P. 458-461.

162. Matei L., Postolache C., Cristescu I., Brad S. Behavior of Nafion Perfluorosulfonate Ionomer Membranes in Presence of Tritiated Water // Fusion Science and Technology. 2008. V. 54. No. 2. P. 475-478.
163. Isobe K., Yamanishi T. Development of High Efficiency Electrode for Highly Tritiated Water Processing // Fusion Science and Technology. 2011. V. 60. No. 4. P. 1387-1390.
164. Tanaka M., Asakura Y., Uda T. Experimental Study on Electrochemical Hydrogen Pump of SrZrO₃-Based Oxide // Fusion Science and Technology. 2008. V. 54. No. 2. P. 479-482.
165. Зельвенский Я.Д. Разделение изотопов низкотемпературной ректификацией: учебное пособие для вузов. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 1998. 208 с.
166. Малков М.П., Зельдович А.Г., Фрадков А.Б., Денисов И.Б. Выделение дейтерия из водорода методом глубокого охлаждения. М.: Атомиздат. 1960. 151 с.
167. Sazonov A.B., Magomedbekov E.P. Hydrogen isotope equilibration induced by tritium radiation - ab initio approach to reaction kinetics // Fusion Science and Technology. 2011. V. 60. No 4. P. 1383-1386.
168. Pautrot G.P. The Tritium Extraction Facility at the Institute Laue-Langevin Experience of Operation with Tritium // Fusion Technology. 1988. V.14. No. 2. P. 480-483.
169. 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.
170. 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 3 Interfaces // Fusion Science and Technology. 2008. No.2. V. 54. P. 440-445.
171. Cristescu I., Cristescu I.R., Dörr L., Glugla M., Hellriegel G., Kveton O., Murdoch D., Schäfer P., Welte S. TRENTA Facility for Trade-Off Studies

- Between Combined Electrolysis Catalytic Exchange and Cryogenic Distillation Processes // Fusion Science and Technology. 2005. V 48. No.1. P. 97-101.
172. 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 // Fusion Science and Technology. 2008. No.2. Vol. 54. P. 407-410.
173. Sazonov A.V., Kagramanov Z.G., Magomedbekov E.P. Kinetic Method for Hydrogen-Deuterium-Tritium Mixture Distillation Simulation // Fusion Science and Technology. 2005. V. 48. No. 1. P. 167-170.
174. Niculescu A., Constantin T., Ana G., Draghia M. Dynamic simulation of a multicomponent distillation column for D-T separation // Fusion Engineering and Design. 2017. V. 124. P. 752-756
175. Каграманов З.Г., Сазонов А.Б., Магомедбеков Э.П. Моделирование периодического режима работы ректификационных колонн разделения изотопных смесей водорода // Атомная энергия. 2003. Т. 94. № 3. С. 236-239.
176. Сазонов А.Б., Каграманов З.Г., Магомедбеков Э.П. Моделирование пускового периода работы ректификационных колонн по разделению изотопных смесей водорода // Атомная энергия. 2003. Т. 94. № 2. С. 138-147.
177. Alekseev I., Arkhipov E., Bondarenko S., Fedorchenko O., Ganzha V., Ivshin K., Kravtsov P., Trofimov V., Vasilyev A., Vasyanina T., Vorobyov A., Vznuzdaev M., Kammel P., Petitjean C. Cryogenic distillation facility for isotopic purification of protium and deuterium // Review of Scientific Instruments. 2015. T. 86. № 12. C. 125102.
178. Новоселов В.Н., Носач Ю.Ф., Ентяков Б.Н. Атомное сердце России. Челябинск; Автограф. 2014. 528 с.
179. 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. Сб. докл. М.:

- ЦНИИАтомнинформ. 2002. С. 267-272.
180. 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. Сб. докл. М.: ЦНИИАтомнинформ. 2002. С. 325-328.
181. Андреев Б.М., Селиваненко И.Л. Каскад ректификационных колонн для получения $H_2^{18}O$ и воды, обедненной тяжелыми изотопами. // 9-я Всероссийская (Международная) научная конференция «Физико-химические процессы при селекции атомов и молекул», Звенигород, 4 – 8.10.2004 г. Сб докладов. М.: ЦНИИАтомнинформ. 2004. С. 233-236.
182. Уборский В.В., Алексеев И.А. Производство тяжелой воды в зарубежных странах // Новости ФИС. Информ. бюллетень. Спец. выпуск. Тяжелая вода. М.: ЦНИИАТОМИНФОРМ. 2006. С. 11-13.
183. Александров И.А., Ефремов Г.И., Брюзгинов Е.В. Применение теплового насоса в процессах ректификации // Энергосбережение и водоподготовка. 2007. № 1(45). С. 33-36.
184. Носов Г.А., Михайлов М.В. Перспективы применения тепловых насосов при проведении комбинированных массообменных процессов // Тонкие химические технологии. 2018. Т. 13. № 1. С. 55-65.
185. Хоменков А.С., Ильина С.И. Энергосбережение в процессах ректификации с применением тепловых насосов // Успехи в химии и химической технологии. 2017. Т. 31. № 5 (186). С. 17-19.
186. Жучков А.В., Шахов С.В., Чернопятова С.А. Математическая модель работы ректификационной установки с тепловым насосом // Вестник Воронежского государственного университета инженерных технологий. 2013. № 1 (55). С. 49-56.
187. Лебедев Ю.Н., Александров И.А., Зайцева Т.М. Ректификация смесей близкикопящих компонентов с использованием тепловых насосов // Химия и технология топлив и масел. 2010. № 4 (560). С. 10-13.

188. 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.
189. Разумовский Г.Н., Селиваненко И.Л. Применение компрессионного теплового насоса для рекуперации энергии в процессе ректификации воды под вакуумом // Химическая промышленность сегодня. 2017. № 2. С. 17-26.
190. Костылев А.И., Ледовской И.С., Магомедбеков Э.П., Розенкевич М.Б., Сахаровский Ю.А., Селиваненко И.Л., Соболев А.И., Флоря С.Н. Техно-экономические характеристики технологий очистки воды от трития методом химического изотопного обмена в системе вода-водород. // Радиохимия. 2014. Т. 56. № 5. С. 450-454.
191. 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 Российская Федерация. № 2011134366/05; заявл. 6.08.2011; опубл. 27.01.2012; Бюл. № 3.
192. 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.
193. Bonnett I.R., Busigin A. Process for tritium removal from light water: United State Patent No. 7470350 B2, 30.12.2008.
194. Розен А.М. Производство тяжелой воды методом ректификации аммиака с тепловым насосом. Опыт пуска промышленной установки // Химическая промышленность. 1995. № 4. С. 207-216.
195. Андреев Б.М. Химический изотопный обмен – современный способ производства тяжелой воды // Химическая промышленность. 1999. № 4. С. 219-224.
196. Сахаровский Ю.А., Слинко М.Г. Каталитические методы разделения изотопов водорода // Химическая промышленность. 1999. № 4. С. 224-228.
197. Andreev B. Separation of Hydrogen Isotopes in H₂O - H₂S System. // Separation Science and Technology, 2001. Vol. 36. № 8-9. P.1945–1985.

198. 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.
199. 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. 2006. С. 240-242.
200. Thayer V. Heavy Water at Aswan // IAEA Bulletin. Jan. 1959. P. 20-21. [электронный ресурс]. URL: <http://www.iaea.org/Publications/Magazines/Bulletin/Bull000/00005882021.pdf>.
201. Stevens W.H. Process and Catalyst for Enriching a Fluid with Hydrogen Isotopes: Canadian Patent No. 907.262, IC12CO1B5/02; August 15. 1972. 19 p.
202. Ionita G., Peculea M. Preparation of Hydrophobic Platinum Catalyst: Romanian Patent No. 107842. 1991.
203. Izawa H., Isomura S., Nakane R. Gaseous Exchange Reaction of Deuterium between Hydrogen and Water on Hydrophobic Catalyst Supporting Platinum. // Journal of Nuclear Science and Technology. 1979. V. 16. P. 741-749.
204. 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 на изобретение 2060801 РФ. № 94009122/26, заявл. 17.03.1994; опубл. 27.05.1996. Бюл. № 15.
205. 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.

206. Moseeva V.S., Bukin A.N., Pak Yu.S., Marunich S.A., Orlov M.O. Development of a hydrophobic catalyst for the CECE process // XVI International Scientific Conference and School of Young Scholars “Physical and Chemical Processes in Atomic Systems”. Moscow: MEPhI. 2017. P. 53.
207. Bruggeman A.E., Leysen R.F.R., Vermeiren P., Monsecour M. A process for the preparation of a catalyst for an isotopic exchange column, and thus prepared catalyst. Belgian Patent No. 893715; Filed 01.07.1982, Publ. 03.11.1982.
208. 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. V. 60. No. 4. P. 1359-1362.
209. Matei L., Postolache C., Tuta C., Brad S. Facility for Endurance Testing of Hydrophobic Isotope Exchange Catalysts // Fusion Science and Technology. 2011. V. 60. No. 4. P. 1419-1422.
210. Ionita G., Bucur C., Spiridon I., Stefanescu I. An assessment on hydrogen isotopes separation by liquid phase catalytic exchange process // Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. 2015. V. 305. P. 117-126.
211. 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.
212. Алексеев И.А., Архипов Е.А., Бондаренко С.Д., Васянина Т.В., Воронина Т.В., Коноплев К.А., Федорченко О.А., Уборский В.В. Опытнo-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.
213. 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.
214. Fedorchenko 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.
215. 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. V. 87. P. 1118– 1122.
216. 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. V. 48. No. 1. P. 124-127.
217. 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 3 т.т. 2016. С. 418-420.
218. Букин А.Н., Иванова Н.А., Марунич С.А., Пак Ю.С., Розенкевич М.Б. Способ приготовления термостойкого гидрофобного платинового катализатора для реакции окисления водорода. Пат. 2641113 Рос. Федерация. № 2017107090; заявл. 03.03.2017; опубл. 16.01.2018, Бюл. № 2.
219. Ломазов А.В., Сахаровский Ю.А., Шкуренко Д.Ю. Низкотемпературное окисление водорода на гидрофобных платиновых и палладиевых катализаторах // Химическая промышленность сегодня. 2009. № 12. С. 5-9.
220. Yang Y., Peng S., Wang H., Du Y., Li J. Preparation of alveolate hydrophobic catalyst for tritium waste gastreatment // Fusion Engineering and Design. 2016. V. 113. P. 184-189

221. Edao Y., Iwai Y., Sato K., Hayashi T. Performance of tritium analysis system using inorganic-based hydrophobic platinum catalyst // Fusion Engineering and Design. 2017. V. 124. P. 818-821
222. Iwai Y., Edao Y., Sato K., Kondo A., Asahara H., Inomiya H. Experimental evaluation of tritium oxidation efficiency in the room temperature recombiner // Fusion Engineering and Design. 2018. V. 136. P. 120-124.
223. Edao Y., Sato K., Asahara H., Inomiya H., Iwai Y. Tritium oxidation test by platinum-alumina catalyst under moisture and hydrocarbons atmosphere // Fusion Engineering and Design. 2018. V. 136. P. 319–323.
224. Ye L, Luo D., Tang T., Yang W., Yang Y. Hydrogen isotope separation in hydrophobic catalysts between hydrogen and liquid water // Fusion Engineering and Design. 2015. V. 100. P. 576-580/
225. 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.
226. Andreev B.M., Sakharovsky Y.A., Rozenkevich M.B., Magomedbekov E.P., Park Y.S., Uborskiy V.V., Trenin V.D., Alekseev I.A., Fedorchenko O.A., Karpov S.P., Konoplev K.A. Installations for separation of hydrogen isotopes by the method of chemical isotopic exchange in the “water –hydrogen” system // Fusion Technology. 1995. Vol. 28. № 3. Part 1. P. 515-518.
227. Андреев Б.М., Магомедбеков Э.П., Пак Ю.С., Розенкевич М.Б., Сахаровский Ю.А., Селиваненко И.Л. Детритизация водных потоков и концентрирование трития изотопным обменом в системах с молекулярным водородом (H_2-H_2O , H_2-Pd) // Радиохимия. 1999. Т. 41. № 2. С. 131-135.
228. Андреев Б.М., Зельвенский Я.Д. Кафедра технологии изотопов и особо чистых веществ в решении больших задач «Малой химии» // Химическая промышленность. 1999. № 4. С. 208-216.
229. Сахаровский Ю.А., Розенкевич М.Б., Андреев Б.М., Магомедбеков Э.П., Пак Ю.С., Никитин Д.М., Хайруллин И.Х., Уборский В.В. Очистка водных потоков от трития методом химического изотопного обмена водорода с водой // Атомная энергия. 1998. Т. 85. № 1. С. 35-40.

230. Магомедбеков Э.П., Пак Ю.С., Плюхов А.Д., Шкурыгин Д.М. Модернизация установки по термическому разложению дейтерида лития с целью получения тяжеловодного конденсата и газообразного дейтерия // Перспективные материалы. 2011. № 10. С. 242-246.
231. Шапкин Г.Н., Ганжа В.А., Марков А.А., Мисько Ю.С., Семенчук Г.Г., Сорока М.А. Способ получения дейтероводорода: Пат. 2104919 Рос. Федерация. № 96119830/25; заявл. 01.10.1996; опубл. 20.02.1998.
232. Wang R., Xin F., Chen X., Xia X. Simulation of the catalyzed isotopic exchange between hydrogen and water in a trickle bed reactor // Chemical Engineering Science. 2017. V. 171. P. 179-188
233. Graham W.R.C. Heavy water production and apparatus: United State Patent No. 6858190 B2, Publ. 22.02.2005.
234. Sugiyama N., Takada A., Morita Y., Kotoh K., Munakata K., Taguchi A., Kawano T., Tanaka M., Akata N. Dual temperature dual pressure water-hydrogen chemical exchange for water detritiation // Fusion Engineering and Design. 2015. V. 98–99. P. 1876–1879.
235. 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.
236. Zamfirache M., Stefan L., Bornea A., Stefanescu I. Acquired Experience Resulting from Transforming a Chemical Installation to a Nuclear // Fusion Science and Technology. 2015. V. 67. P. 677-680.
237. Журба А. М., Гринев П. А., Данилов А.В. Колонна ректификационная с колпачковыми тарелками: патент 2472565 С2 Рос. Федерация. № 2011113263/05; заявл. 06.04.2011; опубл. 20.01.2013, Бюл. № 2. 7 с.
238. Лаптев А.Г., Крылова А.Н., Фарахов М.М. Структурированная контактная газожидкостная тарелка: патент 116064 U1 Рос. Федерация. № 2011151350/05; заявл. 15.12.2011; опубл. 20.05.2012, Бюл. № 14.

239. Кормильцин Г.С., Борщев В.Я. Клапанная тарелка : патент 104859 U1 Рос. Федерация. № 2010140617/05; заявл. 04.10.2010; опубл. 27.05.2011, Бюл. № 15.
240. Бальчугов А.В., Бадеников А.В., Кузора И.Е. 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.
241. Тютюник Г.Г., Прусаченко С.Н., Литвиненко А.В., Аджиев А.Ю., Бойко С. И. Струйная тарелка: патент 94162 U1 Рос. Федерация. № 2009149085/22; заявл. 28.12.2009; опубл. 20.05.2010, Бюл. № 14.
242. 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.
243. Тараненко Г.В. Гидродинамическое моделирование режимов работы тарелок провального типа, установленных в колоннах различного диаметра // Scientific Journal «ScienceRise». 2017. Т. 35. № 6. С. 34-38.
244. Земцов Д.А., Земцова И.В., Иванова Ю.А., Войнов Н.А. Исследование термической ректификации на вихревой ступени // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Химическая технология и биотехнология. 2018. № 2. С. 146-156.
245. Белкин Д.Ю. Изотопная очистка теплоносителя промышленного тяжеловодного реактора ЛФ-2. Дис. ... канд. техн. наук. М. 2017. 151 с.
246. Музафарова А.Р., Емельянычева Е.А. Классификация, основные требования и конструктивные особенности современных насадочных контактных устройств // Вестник технологического университета. 2016. Т. 19. № 2. С. 63-67.
247. Каган А. М., Пальмов А., Пушнов А. С., Юдина Л.А., Куксо В. М. Насадка для проведения тепло- и массообменных процессов: авторское свидетельство 1797991 A1 СССР № 4916259/26; заявл. 21.01.91; опубл. 28.02.93, Бюл. № 8.

248. Голованчиков А.Б., Меренцов Н.А., Топилин М.В., Персидский А.В. Динамическая насадка для тепло- и массообменных процессов // Вестник Технологического университета. 2018. Т. 21. № 9. С. 50-53.
249. Асибаков Л.И., Бурмистров Д.А., Кузнецов В.А., Фарахов М.М., Шигапов И.М., Шигапов И.М. Элемент насыпной насадки для массообменных аппаратов: патент 102200 U1 Рос. Федерация. № 2010135271/05; заявл. 23.08.2010; опубл. 20.02.2011, Бюл. № 5.
250. Фарахов М.М., Фарахов Т.М., Лаптев А.Г. Гидравлические характеристики хаотичной насадки «Инжехим» для контакта газа и жидкости // Фундаментальные исследования. 2018. № 3. С. 24-28.
251. Магомедбеков Э.П., Селиваненко И.Л., Селиваненко О.И. Насыпная насадка для массообменных колонн: патент 2641920 C1 Рос. Федерация. № 2016143439; заявл. 07.11.2016; опубл. 23.01.2018, Бюл. № 3.
252. Магомедбеков Э.П., Селиваненко И.Л., Селиваненко О.И. Насыпная насадка для массообменных колонн: патент 2642572 C1 Рос. Федерация. № 2016143440; заявл. 07.11.2016; опубл. 25.01.2018, Бюл. № 3.
253. Отряскина Т.А., Нужных П.Н. Интенсификация процесса ректификации за счет совершенствования конструкции насадки Палля // Ученые записки Комсомольского-на-Амуре государственного технического университета. 2017. Т. 1. № 2 (30). С. 50-53.
254. Каган А.М., Юдина Л.А., Пушнов А.С. Активная поверхность элементов нерегулярных тепло- массообменных насадок // Теоретические основы химической технологии. 2012. Т. 46. № 2. С. 199-206.
255. Крылова А.Н., Башаров М.М. Сравнительные массообменногидравлические характеристики контактных устройств насадочных аппаратов // Известия высших учебных заведений. Проблемы энергетики. 2010. № 11-12. С. 134-137.
256. Каган А.М., Пушнов А.С. Сравнительные характеристики промышленных нерегулярных насадок из полимерного материала для осуществления процессов абсорбции и ректификации // Химическая промышленность сегодня. 2006. № 11. С. 30-36.

257. Фарахов Т.М., Фарахов М.М. Обобщенные гидравлические и массообменные характеристики новых контактных насадок колонных аппаратов // Химическая промышленность сегодня. 2016. № 2. С. 50-56.
258. Тхет Мьйо Аунг, Селиваненко И.Л. Эффективность разделения изотопов водорода ректификацией воды в колоннах с пленочным и затопленным режимах работы насадки // Химическая промышленность сегодня. 2017. № 2. С. 3-10.
259. Разумовский Г.Н., Селиваненко И.Л. Масштабный фактор при разделении изотопов методом ректификации воды в колоннах диаметром до 300 мм // Успехи в химии и химической технологии. 2017. Т. 31. № 10. С. 94-96.
260. Тхет Мьйо Аунг, Мосеев П.С. Ректификация воды в затопленном слое нерегулярных и регулярных насадок // Успехи в химии и химической технологии. 2016. Т. 30. № 6. С. 74-76.
261. Марунич С.А. Фазовый изотопный обмен как метод очистки воздуха от паров тритированной воды. Дис. ... канд. техн. наук. М. 2012. 115 с.
262. Овчаров А.В. Расчет установок детритизации на основе изучения эффективности химического изотопного обмена водорода с водой.: Дис. ... канд. техн. наук. М., 2005. 169 с.
263. Сахаровский Ю.А. Массопередача и гидродинамика в колоннах с высокоэффективной насадкой: учеб. пособие. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева. 2010. 68 с.
264. Сахаровский Ю.А., Розенкевич М.Б., Коригодский А.Р., Хайруллин И.Х., Растунова И. Л., Иванчук О.М. Исследование эффективности фазовой составляющей изотопного обмена водорода с водой в контактных устройствах различного типа. // Химическая промышленность. 1999. № 4. С. 251-255.
265. 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.
266. Леонтьев В.С. Инновации в области разработки высокоинтенсивных массообменных устройств для модернизации ректификационных комплексов // Электронный научный журнал «Нефтегазовое дело». 2012.

- № 1. С. 178-186. [Электронный ресурс]: <http://www.ogbus.ru>.
267. Официальный сайт компании «Koch-Glitsch» [электронный ресурс]. URL: <http://www.koch-glitsch.com/> (дата обращения 12.12.2018).
268. Бальчугов А.В., Скачков И. В., Кузора И.Е. 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.
269. Чуракова С.К., Нестеров И.Д., Богатых К.Ф. Техничко-эксплуатационные характеристики вакуумных колонн, оборудованных регулярными насадками различных типов. // Нефтепереработка и нефтехимия. 2013. № 4. С. 51-56.
270. Пушнов А.С., Петрашова Е. Н., Лагуткин М. Г. Способ регулярной укладки кольцевой насадки: патент 2440843 С2 Рос. Федерация. № 2010108213/05; заявл. 09.03.2010; опубл. 27.01.2012, Бюл. № 3. 7 с.
271. Пушнов А.С., Беренгартен М.Г., Рябушенко А.С. Регулярная структурированная насадка для тепло- и массообменных аппаратов: патент 2338586 С1 Рос. Федерация. № 2007121573/15; заявл. 09.06.2007; опубл. 20.11.2008, Бюл. № 32. 7 с.
272. Бессет Р., Момю Ж.-П. Конструкция наполнителя для обменной колонны и способ её изготовления: патент 2397806 С2 Рос. Федерация. № 2006123519/15; заявл. 03.07.2006; конв. приоритет 28.10.2005, FR 0511051; опубл. 20.01.2008, Бюл. № 24. 22 с.
273. Официальный сайт компании «Sulzer» [электронный ресурс]. URL: <https://www.sulzer.com/ru> (дата обращения 14.12.2018).
274. Селиваненко И.Л., Суворкин К.Д. Регулярная рулонная ленточно-винтовая насадка: патент 2424052 С2 Рос. Федерация. № 2009135461/05, заявл. 24.09.2009, опубл. 20.07.2011 Бюл. № 20. 6 с.
275. Селиваненко И.Л., Суворкин К.Д. Регулярная ленточно-винтовая насадка: патент 139117 U1 Рос. Федерация. № 2012149534/05, заявл. 21.11.2012, опубл. 10.04.2014 Бюл. № 10.
276. Spiegel L. A new method to assess liquid distributor quality // Chemical Engineering and Processing. 2006. V. 45. P. 1011-1017.

277. Селиваненко И.Л., Суворкин К.Д. Распределитель жидкости для ректификационных колонн: патент 104865 U1 Рос. Федерация. № 2009146116/05; заявл. 14.12.2009; опубл. 27.05.11, Бюл. № 15.
- 278 Селиваненко И.Л., Суворкин К.Д. Опорная решетка-капельница для ректификационных колонн: патент 2424842 C1 Рос. Федерация. № 2009146117/05; заявл. 14.12.2009; опубл. 27.07.2011, Бюл. № 21.
279. 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/dokument/21-1.pdf>. (дата обращения 10.11.2015).
280. 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. (дата обращения 10.11.2015).
281. Fukada S., Mihoa Y., Katayama K. Tritium separation performance of adsorption/exchange distillation tower packed with structured packing // Fusion Engineering and Design . 2018. V. 133. P. 64-69.
282. 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.
283. 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.

284. Букин А.Н., Сумченко А.С., Розенкевич М.Б. Разработка оптимальных режимов работы установки детритизации воздуха методом фазового изотопного обмена при его относительной влажности от 0 до 100% // Успехи в химии и химической технологии. 2012. Т. 26. № 11. С. 11-15.
285. Gogoleva T.E., Sakharovsky Yu.A. Stability and Catalytic Activity of Various Cobalt(II)-Cyanide Complexes in Water-Monoethanolamine Solutions // Reaction Kinetics and Catalysis Letters. 1985. V. 29. No. 1. P.115-120.
286. Rolston J.H., Stevens W.H., Denhartog J., Butler J.P. Process for the exchange of hydrogen isotopes between streams of gaseous hydrogen and liquid water: US Patent No. 4025560: Appl. No. 05/424,172; Filed 12.12.1973; Publ. 24.05.1977.
287. Butler J.P. Hydrogen Isotope Separation by Catalyzed Exchange between Hydrogen and Liquid Water // Separation Science and Technology. 1980. Vol. 15. No. 3. P. 371-396.
288. Bruggeman A.E., Leysen R.F.R., Vermeiren P., Monsecour M. Method for preparing a catalyst for an isotopic exchange column: US Patent No. 4376066; Filed 21.07.1981; Publ. 08.03.1983.
289. Ionita G., Stefanescu I. The Separation of Deuterium and Tritium on Pt/SDB/PS and Pt/C/PTFE Hydrophobe Catalysts.// Fusion Technology. 1995. V. 28. P. 641- 46.
290. Popescu I., Ionita Gh., Stefanescu I., Kitamoto A. A New Hydrophobic Catalyst for Tritium Separation from Nuclear Effluents. // Fusion Science and Technology. 2005. V. 48. No. 1 P. 108-111.
291. Cristescu I., Cristescu I.-R., Tamm U., Penzhorn R.-D., Caldwell-Nichols C. J. Investigation of Separation Performances of Various Isotope Exchange Catalysts for the Deuterium-Hydrogen System // Fusion Science and Technology. 2002. V. 41. No. 3. P2. P. 1087-1091.
292. Fiek H.J., Romaker J., Schindewolf U. Tritium-Anreicherung durch Isotopen-Austausch zwischen Wasserstoff und Wasser mittels hydrophoben Katalysators fur die Kernbrennstoff-Wiederaufbereitung. // Chemie Ingenieur Technik. 1980. V. 52. No. 11. P. 892-895.

293. Gupta N.M., Belapurkar A.D., Iyer R.M. Development of Hydrophobic Catalysts for Deuterium Exchange between Hydrogen and Water // Proceeding of Second National Symposium on Heavy Water Technology. Bombay, 1989. Preprint volume 9700548. P. 7.
294. Huang F. Effects of various factors on the hydrogen isotope separation efficiency of a novel hydrophobic platinum-polytetrafluoroethylene catalyst // International Journal of Hydrogen Energy. 2018. V. 43. P. 1718-1724.
295. Hu S., Xiong L., Ren X., Wang C., Luo Y. Pt-Ir binary hydrophobic catalysts: Effects of Ir content and particle size on catalytic performance for liquid phase catalytic exchange // International Journal of Hydrogen Energy. 2009. V. 34. No. 20. P. 8723-8732.
296. He J., Wang H., Xiao C., Li J., Chen P., Hou J. Preparation and performance of Pt/PTFE/Foam SiC as a hydrophobic catalyst for LPCE // Fusion Engineering and Design. 2016. V. 113. P. 269-274.
297. Shimizu M., Kitamoto A., Takashima Y. New proposition on performances evaluation of hydrophobic Pt catalyst packed in trickle bed // Journal of Nuclear Science and Technology. 1983. V. 20. P. 36-47.
298. Iwai Y. Upgrade in catalytic activity of hydrophobic platinum catalysts by irradiation with electron beams // Fusion Engineering and Design. 2015. V. 98-99. P. 1796-1799
299. Perevezentsev A., Bell A., Andreev B.M., Magomedbekov E.P., Pak Yu.S., Rozenkevich M.B., Sakharovskii Yu.A. Measurement of Pressure Drop and HETP in Columns Packed with Different Hydrophobic Catalysts for Tritium Isotopic Exchange between Water and Hydrogen. // Fusion Science and Technology. 2002. V. 41. No. 3P2. P. 1102-1106.
300. Fedorchenko O.A., Alekseev I.A., Bondarenko S.D., Vasyanina T.V. Light water detritiation // Fusion Science and Technology. 2015. V. 67. P. 332-335.
301. Bornea A., Zamfirache M., Stefanescu I. Theoretical Analysis for Setting Up a Catalyst-Packing Mixture that Equips a Catalytic Isotopic Exchange Column // Fusion Science and Technology. 2017. V. 71. P. 532-536
302. Ovcharov A.V. More Precise Values of Separation Factors in Water-Hydrogen Isotopic Exchange for Modeling of Combined Electrolysis and Catalytic

- Exchange Process // Fusion Science and Technology. 2017. V. 71. No. 3. P. 333-338
303. Perevezentsev A., Andreev B.M., Magomedbekov E.P., Pak Yu.S., Rozenkevich M.B., Sakharovskii Yu.A. Difference in HETP and HTU for Isotopic Mixtures of Protium-Tritium and Protium Deuterium in Isotopic Exchange Between Water and Hydrogen on Hydrophobic Catalyst // Fusion Science and Technology, 2002. V. 41. No. 3P2. P. 1107-1111.
304. 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. № 10. С. 247-252.
305. Butler J.P., Hartog J., Molson F. W.R. Process for the Exchange of Hydrogen Isotopes Using a Catalyst Packed Bed Assembly.: US Patent No. 4126667; Filed 18.10.1976; Publ. 21.11.1978.
306. Hartog J., Butler J.P., Molson F. W.R., Ordered bed packing module: US Patent No. 4471014. Filed 29.03.1982. Publ. 11.09.1984.
307. Yamanishi T., Okuno K Separation characteristics of Multistage Water/Hydrogen Exchange Column for Water Detritiation in Fusion Reactors. // Fusion Technology. 1995. V. 28. P. 1597-1602.
308. Asakura Y. Numerical Analysis of Hydrogen Isotope Separation Characteristics in Improved Dual Temperature Exchange Reaction System between Water and Hydrogen Gas. // Journal of Nuclear Science and Technoljgy. 1983. Vol. 20. № 5. P. 422-432.
309. Kinoshita M. Simulation Procedure for Multistage Water/Hydrogen Exchange Column for Heavy Water Enrichment Accounting for Catalytic and Scrubbing Efficiencies. // Journal of Nuclear Science and Technoljgy. 1985. V. 22. P. 398 - 405.
310. Морозов А.В. Разделение изотопов водорода изотопным обменом водород-вода в мембранных устройствах с твердым полимерным электролитом. Дис. ... канд. хим. наук. М, 1993. 121 с.

311. Морозов А.В., Розенкевич М.Б. Изотопные эффекты при электропереносе водорода в электрохимической ячейке с твердополимерным электролитом. // Журнал физической химии. 1990. Т. 64. № 8. С. 2153-2156.
312. Морозов А.В., Порембский В.И., Розенкевич М.Б., Фатеев В.Н. Электроперенос водорода в ячейке с твердополимерным электро-литом. // Журнал физической химии. 1990. Т. 64. № 11. С. 3075-3080.
313. Bekriaev A.V., Markov A.B., Ivanchuk O.M., Rozenkevich M.B. The Development of a Combined Type Contact Devices to Perform a Reaction of Catalytic Isotope Exchange between Liquid Water and Hydrogen // Annual Meeting of Nuclear Technoljgy. Munchen, 1998. P. 337-339.
314. Прокунин С.В. Детритизация воды методом химического изотопного обмена водорода с водой в контактных устройствах мембранного типа: Дис. ... канд. техн. наук. М., 2010. 125 с.
315. Растунова И.Л. Изотопный обмен между водой и водородом в контактных устройствах мембранного типа. Дис. ... канд. техн. наук. М., 2001. 163 с.
316. Варлаков А.П. Научное обоснование унифицированной технологии цементирования радиоактивных отходов. Дис. ... докт. техн. наук. М., 2011. 325 с.
317. Долгих В.П. Разработка технологических подходов обращения с радиоактивными отходами в зависимости от периода потенциальной опасности. Дис. ... канд. техн. наук. М., 2017. 167 с.
318. Масанов О.Л., Растунов Л.Н., Устинов О.А. Обращение с радиоактивными отходами на АЭС. Глава 5.10 // Машиностроение. Энциклопедия. Машиностроение ядерной техники. Т. IV-25. В 2-х кн. Кн. 2. / Под общ. Ред. Е.О. Адамова. М., Машиностроение. 2005. с. 412 – 425.
319. Обзор зарубежных практик захоронения ОЯТ и РАО . М.: Изд-во «Комтехпринт». 2015. 208 с.
320. ГОСТ Р 51883–2002. Отходы радиоактивные цементированные. Общие технические требования. М.: Изд.-во стандартов. 2002. 7с.
321. Балугев А. В., Галкин Б. Я., Митяхина В. С. Отходы переработки ядерных материалов и вещества-матрицы для их иммобилизации (аналитический обзор). // Радиохимия. 2000. № 4. С. 302-308.

322. Huang F. H., Mitchel D. E., Conner J. M. Low-level radioactive Hanford waster immobilized by cement-based grouts // Nuclear Engineering International. 1994. V. 107. No. 3. P. 254–271.
323. Соболев И.А., Хомчик Л.М. Обезвреживание радиоактивных отходов на централизованных пунктах. М.: Энергоатомиздат, 1983. 128 с.
324. Бломк Д. Обращение с радиоактивными отходами // Безопасность ядерной энергетики. М. 1980. С. 97-106.
325. Шульга Н.А. Обращение с различными типами радиоактивных отходов: обзор // Атомная техника за рубежом. 2002. № 8. С. 3-10.
326. Слюнчев О.М., Ремизова В.А., Гришанова Н.В. Переработка жидких радиоактивных отходов радиоизотопного производства «ПО «МАЯК». Часть 2. Отверждение концентратов радиоизотопного производства // Вопросы радиационной безопасности. 2015. № 2 (78). С. 53-59.
327. Лебедева А.В., Суханов Л.П., Устинов О.А. Разработка матричной композиции для цементирования нетехнологических отходов в рамках создания опытно-демонстрационного центра по переработке ОЯТ при ФГУП «ГХК» // Экология и промышленность России. 2013. № 2. С. 26-29.
328. Ястребинский Р.Н., Павленко В.И., Черкашина Н.И. Выщелачиваемость радионуклидов из цементных компаундов с радиоактивными отходами // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. 2015. № 12-7. С. 1195-1198.
329. Каморный Д.А., Тюпина Е.А., Сафонов А.В., Герман К.Э. Материалы цементного компаунда для пертехнетат-содержащих РАО // Успехи в химии и химической технологии. 2017. Т. 31. № 10 (191). С. 22-24.
330. Качан П.П., Краснов И.М., Стахив М.Р. Опыт эксплуатации комплекса переработки радиоактивных отходов на Смоленской АЭС // Радиоактивные отходы. 2018. № 1 (2). С. 34-41.
331. Kotatkova J., Zatloukal J., Reiterman P., Kolar K. Concrete and cement composites used for radioactive waste deposition // Journal of Environmental Radioactivity. 2017. V. 178-179. P. 147-155.
332. Ferreira E.G.A. , Yokaichiya F., Marumo J.T. , Vicente R., Garcia-Moreno F., Kamm P.H., Klaus M., Russina M., Gunther G., Jimenez C.E. , Franco

- M.K.K.D. Influence of the irradiation in cement for the Brazilian radioactive waste repositories: Characterization via X-ray diffraction, X-ray tomography and quasielastic neutron scattering // *Physica B: Condensed Matter*. 2018. V. 551. P. 256-261.
333. Abdel Rahman R.O., Zaki A.A., El-Kamash A.M. Modeling the long-term leaching behavior of ^{137}Cs , ^{60}Co , and $^{152,154}\text{Eu}$ radionuclides from cement–clay matrices // *Journal of Hazardous Materials*. 2007. Vol. 145. No. 3. P. 372-380.
334. Putero S.H., Rosita W., Santosa H.B., Budiarto R. The performance of various pozzolanic materials in improving quality of strontium liquid waste cementation // *Procedia Environmental Sciences*. 2013. V. 17. P. 703-710.
335. Collier N.C., Milestone N.B., Gordon L.E., Ko S.-C. The suitability of a supersulfated cement for nuclear waste immobilisation // *Journal of Nuclear Materials*. 2014. V. 452. P. 457-464
336. Eskander S.B., Abdel Aziz S.M., El-Didamony H., Sayed M.I. Immobilization of low and intermediate level of organic radioactive wastes in cement matrices // *Journal of Hazardous Materials*. 2011. V. 190. P. 969-979.
337. García-Gutiérrez M., Missana T., Mingarro M., Morejón J., Cormenzana J.L. Cesium diffusion in mortars from different cements used in radioactive waste repositories // *Applied Geochemistry*. 2018. V. 98. P. 10-16.
338. Abdel Rahman R.O., Zin El Abidin D.H.A., Abou-Shady H. Assessment of strontium immobilization in cement–bentonite matrices // *Chemical Engineering Journal*. 2013. Vol. 228. P. 772–780/
339. Невилль А.М. Свойства бетона / Пер. с англ. В.Д. Парфенова и Т.Ю. Якуб. М.: Стройиздат, 1972. 344 с.
340. Дуда В. Цемент. Пер. с нем. Е.Ш. Фельдмана. Под ред. Б.Э. Юдовича. М.: Стройиздат, 1981. 464 с.
341. Баженов Ю.М. Технология бетона. М.: Высшая школа. 1987. 415 с.
342. Savoyea S., Rajyaguru A., Macéa N., Lefèvre S., Spira G., Robinet J.C. How mobile is tritiated water through unsaturated cement-based materials? New insights from two complementary approaches // *Applied Radiation and Isotopes*. 2018. V. 139. P. 98–106.

343. Bajja Z., Dridi W., Darquennes A., Bennacer R. , Le Bescop P. , Rahim M. Influence of slurried silica fume on microstructure and tritiated water diffusivity of cement pastes // *Construction and Building Materials*. 2017. Vol. 132. P. 85–93.
344. ГОСТ 29114-91. Отходы радиоактивные. Метод измерения химической устойчивости отвержденных радиоактивных отходов посредством длительного выщелачивания. М.: Изд-во стандартов. 1992. 9 с.
345. Очкин А.В., Бабаев Н.С., Магомедбеков Э.П. Введение в радиозкологию. Учеб. пособие для вузов. М.: ИздАТ. 2003. 200 с.
346. Chemical Durability and Related Properties of Solidified High-Level Waste Forms. // *Technical Report Series No. 257*. 1985. Vienna. IAEA. 168 p.
347. Materials Characterization Center Workshop on Compositional and Microstructural Analysis of Nuclear Waste Materials. // *Summary Report*. Battelle. USA. PNL-3832 UC-70.
348. Strachan D.M. Resultes from Long-Term Use of the MCC-1 Static Leach test method. // *Nuclear and Chemical Waste Management*. 1983. V. 4. N. 2. P. 177-189.
349. Measurement of the Leachability of Solidified Low-Level Radioactive Wastes by a Short-Term Test Procedure: an American National Standard. ANSI/ANS-16.1-2003: American National Society. La Grande Park. IL. 2003. 40 p.
350. ГОСТ Р 52126-2003. Отходы радиоактивные. Определение химической устойчивости отвержденных высокоактивных отходов методом длительного выщелачивания. М.: Госстандарт России. 2003. 8 с.
351. Conditioning of low– and intermediate–level radioactive wastes // *Technical reports series No. 222*. 1983. Vienna, IAEA. 194 p.
352. Епимахов В.Н., Олейник М.С. Способ отверждения жидких радиоактивных отходов: пат. 2115963 С1 Рос. Федерация. № 97115162/25; заявл. 10.09.97; опубл. 20.07.98, Бюл. № 20.
353. Варлаков А.П., Горбунова О.А., Баринов А.С. Модифицирующие комплексные добавки в технологиях цементирования радиоактивных отходов // *Медицина труда и промышленная экология*. 2006. № 2. С. 29-34.

354. Bajja Z., Dridi W., Darquennes A., Bennacer R., Le Bescop P. Effect of aggregates on the diffusion properties and microstructure of cement with slurried silica fume based materials // *Cement and Concrete Composites*. 2016. Vol. 70. P. 86-97.
355. Горбунова О.А., Камаева Т.С. Физические и химические способы регулирования свойств цементных компаундов с борсодержащими жидкими радиоактивными отходами // *Физика и химия обработки материалов*. 2013. №1. С.69-76
356. Donato A. Incorporation of radioactive wastes in polymer impregnated cement // In: *Management of radioactive wastes from the Nuclear Fuel Cycle*. Vienna. IAEA. 1976. P. 143–153.
357. Wattez T., Duhart-Barone A., Lorente S. Tritium through-diffusion test in non steady state: Can the effective diffusion coefficient be determined? // *Construction and Building Materials*. 2015. V. 93. P. 121-129.
358. Rosendorf T., Hofmanová E., Vopálka D., Vetešník A., Červinka R. Comparative study of HTO diffusion on individual and coupled systems of compacted bentonite and fresh ordinary Portland cement paste//*Applied Geochemistry*. 2018. V. 97. P. 102–108.
359. Fukada S., Katayama K., Takeishi T., Edao Y., Kawamura Y., Hayashi T., Yamanishi T. Correlation of rates of tritium migration through porous concrete // *Fusion Science and Technology*. 2015. Vol. 67. P. 339-342.
360. Ono F., Tanaka S., Yamawaki M. Tritium sorption by cement and subsequent release // *Fusion Engineering and Design* 1995. V. 28. P. 378–385.
361. Fleury M., Berthe G., Chevalier Th. Diffusion of water in industrial cement and concrete // *Magnetic Resonance Imaging*. 2019. V.56. P. 32–36
362. Zhang M., Ye G., Breugel K. Microstructure-based modeling of water diffusivity in cement paste // *Construction and Building Materials*. 2001. V. 25. P. 2046–2052/
363. Винокуров С.Е., Куляко Ю.М., Мясоедов Б.Ф., Самсонов М.Д. Способ стабилизации жидких высокосолевых высокоактивных отходов: пат. 2381580 С1 Рос. Федерация. № 2008140293/06; заявл. 13.10.2008; опубл. 10.02.2010, Бюл. № 4.

364. Pet'kov V., Asabina E., Loshkarev V., Sukhanov M. Systematic investigation of the strontium zirconium phosphate ceramic form for nuclear waste immobilization // *Journal of Nuclear Materials*. 2016. V. 471 P. 122-128.
365. Colorado H.A., Singh D. High-sodium waste streams stabilized with inorganic acid–base phosphate ceramics fabricated at room temperature // *Ceramics International*. 2014. V. 40. No. 7. Part B. P. 10621-10631.
366. Metcalfe B.L., Donald I.W., Fong S.K., Gerrard L.A., Strachan D.M., Scheele R.D. Ageing of a phosphate ceramic used to immobilize chloride contaminated actinide waste // *Journal of Nuclear Materials*. V. 385 No. 2. P. 485-488.
367. Vinokurov S. E., Kulikova S. A., Krupskaya V. V., Myasoedov B. F. Magnesium Potassium Phosphate Compound for Radioactive Waste Immobilization: Phase Composition, Structure, and Physicochemical and Hydrolytic Durability // *Radiochemistry*. 2018. V. 60. No. 1. P. 70–78.
368. Vinokurov S. E., Kulikova S. A., Myasoedov B. F. Solidification of high level waste using magnesium potassium phosphate compound // *Nuclear Engineering and Technology*. 2019. V. 51. P. 755-760
369. Винокуров С.Е. Магний-калий-фосфатная матрица для отверждения радиоактивных отходов: от научных исследований до практического использования // *Успехи в химии и химической технологии*. 2019. Т. 33. № 1. С. 22-24.
370. Борзунов А.И., Дьяков С.В., Полуэктов П.П. Фиксация радиоактивных отходов путем включения в фосфатную керамику // *Атомная энергия*. 2004. т. 96. № 2. С. 133-137.
371. Zhenyu L., Hongtao W., Yang H., Tao Y., Zhongyuan L., Shuzhen L., Haibin Z. Rapid solidification of Highly Loaded High - Level Liquid Wastes with magnesium phosphate cement // *Ceramics International*. 2019. V. 45. No. 4. P. 5050-5057.
372. Судакас Л.Г. Фосфатные вяжущие системы. С.Пб.: РИА «Квинтет». 2008. 260 с.
373. Колупаев Д.Н., Слюнчев О.М., Ремизова В.А., Бобров П.А., Орлова В.А., Винокуров С.Е., Куликова С.А., Мясоедов Б.Ф. Кондиционирование жидких среднеактивных отходов сложного химического состава с использованием

- низкотемпературной фосфатной матрицы // Вопросы радиационной безопасности. 2018. № 1 (89). С. 3-11.
374. Белова К.Ю., Куликова С.А., Винокуров С.Е., Тюпина Е.А. Иммобилизация хлоридных отходов от пирохимической переработки с использованием магний-калий-фосфатной матрицы // Успехи в химии и химической технологии. 2019. Т. 33. № 1. С. 36-37.
375. Choi J., Um W., Choung S. Development of iron phosphate ceramic waste form to immobilize radioactive waste solution // Journal of Nuclear Materials. 2014. V. 452. No. 1–3. P. 16-23
376. Fixation of tritium in a highly stable polymer form. / Steinberg M., Colombo P., Pruzansky J. US Patent № 4020 003: Filed 24.02.1976. Published 26.04.1977. 3 pp.
377. Colombo P., Neilson R. Jr., Steinberg M. The fixation of aqueous tritiated waste in polymer impregnated concrete and in polyacetylene // The International Conference on Radiation Effects and Tritium Technology for Fusion Reactors, Gatlinburg, Tennessee, October 1-3, 1975. 21 pp. [электронный ресурс]. URL: <https://www.osti.gov/servlets/purl/4096104> (дата обращения 02.02.2019).
378. Immobilization of Low and Intermediate Level Radioactive Wastes with y Polymers. // Technical Report Series No. 289. IAEA. Vienna. 1988. 115 p.
379. Орлова Э.К. Ядерная энергетика и окружающая среда. Вып. 2. Удержание трития при переработке облученного топлива за рубежом. Обзорная информация. АИНФ 540. М.: ЦНИИАтоминформ. 1981. 32 с.
380. Nishioka M., Yamasaki N., Amano H., Higuchi M. Immobilization of tritiated water by hydrothermal hot-pressing // Waste Management. 1992. V. 12. No. 4. P. 373-378.
381. Хейн Т.А., Мью М.Т., Варежкин А.В. Очистка воды от микропримесей мышьяка методом испарения через мембрану // Успехи в химии и химической технологии. 2011. Т. 25. № 7 (123). С. 79-84.
382. Хейн Т.А., Панюшкин В.Н., Варежкин А.В. Очистка воды от микропримесей мышьяка методом испарения через мембрану // Химическая технология. 2012. Т. 13. № 10. С. 618-622.

383. Бильдюкевич А.В., Плиско Т.В., Усоский В.В., Овчарова А.А., Волков В.В. Гидрофобизация полуволоконных мембран из полисульфона // Мембраны и мембранные технологии. 2018. Т. 8. № 2. С. 75-84.
384. Рудобашта С.П., Махмуд С. Мембранная дистилляция морской воды и установка для ее проведения // Повышение эффективности процессов и аппаратов в химической и смежных отраслях промышленности: сб. науч. тр. Международной научно-технической конференции, посвящённой 105-летию со дня рождения А.Н. Плановского. Т. 1. М.: 2016. С. 392-396.
385. Honma I., Nakajima H., Nomura S. High temperature proton conducting hybrid polymer electrolyte membranes // Solid State Ionics. 2002. V. 154– 155. P. 707-712.
386. Detallante V., Langevin D, Chappey C., Metayer M., Mercier R., Pineri M. Kinetics of water vapor sorption in sulfonated polyimide membranes // Desalination. 2002. V. 148. P. 333-339.
387. Иванчев С.С., Мякин С.В. Полимерные мембраны для топливных элементов: получение, структура, модифицирование, свойства // Успехи химии. 2010. Т. 79. № 2. С. 117-134.
388. Добровольский Ю.А., Джаннаш П., Лаффит Б., Беломоина Н.М., Русанов А.Л., Лихачев Д.Ю. Успехи в области протонпроводящих полимерных электролитных мембран // Электрохимия. 2007. Т. 43. № 5. С. 515-527.
389. Гостев Б.В., Островский В.Е. Калориметрическое и сорбционное изучение поглощения воды перфторированными мембранными материалами // Журнал физической химии. 1993. Т. 67. № 6. С. 1255-1261.
390. Тимонов А.М. Твердые полимерные электролиты: структура, свойства, применение. // Соросовский образовательный журнал, 2000. Т.6. № 8. С. 69-75.
391. Hsu W.Y., Gierke T.D. Ion Transport and Clustering in Nafion Perfluorinated Membranes // Journal of Membrane Science. 1983. V. 13. P. 307-326.
392. Li J.Y., Nemat-Nasser S. Micromechanical analysis of ionic clustering in Nafon perfluorinated membrane // Mechanics of Materials. 2000. V. 32. P. 303-314.

393. James P.J., McMaster T.J., Newton J.M., Miles M.J. In situ rehydration of perfluorosulphonate ion-exchange membrane studied by AFM // *Polymer*. 2000. V. 41. P. 4223-4231.
394. Nafion Membranes. Fuel Cell Store. Education, Research, and Fun since 1999. [Электронный ресурс] <https://www.fuelcellstore.com/fuel-cell-components/membranes/nafion> (Дата обращения 12.12.2018).
395. Sakai T., Takanaka H., Torikai E. Gas Diffusion in the Dried and Hydrated Nafions // *Journal of the Electrochemical Society*. 1986. V. 133. No. 1. P. 88-92.
396. Verbrugge M.W., Hill R.F. Transport phenomena in perfluorosulfonic acid membranes during the passage of current // *Journal of the Electrochemical Society*. 1990. V. 137. No. 4. P. 1131-1138.
397. Maurits K.A., Hora C.J., Hopfinger A.J. Theoretical Model for the Structures of Ionomers: Application to Nafion Materials // *Advances in Chemistry Series*, 1980. Vol. 187. Ions in Polymers. Chapter 8. P. 123-144.
398. Legras M., Hirata Y., Nguyen Q.T., Langevin D., Métayer M. Sorption and diffusion behaviors of water in Nafion 117 membranes with different counter ions // *Desalination*. 2002. V. 147. P. 351-357.
399. Kawano Y., Wang Y., Palmer R.A., Aubuchon S.R. Stress-strain curves of nafion membranes in acid and salt forms // *Polímeros: Ciência e Tecnologia*. 2002. V. 12. No. 2. P. 96-101.
400. Haubold H-G., Vad Th., Jungbluth H., Hiller P. Nano structure of NAFION: a SAXS study // *Electrochimica Acta*. 2001. Vol. 46. P. 1559–1563.
401. Ludvigsson M., Lindgren J., Tegenfeldt J. FTIR study of water in cast Nafion films // *Electrochimica Acta*. 2000. V. 45. P. 2267–2271.
402. Rubatat L., Gebel G., Diat O. Fibrillar Structure of Nafion: Matching Fourier and Real Space Studies of Corresponding Films and Solutions. // *Journal Macromolecules*. 2004. V. 37. P. 7772-7783.
403. Лопатина А.С., Молчанов И.И. Лазерная диагностика фазовых состояний ионных растворов вблизи набухающих полимерных мембран // *European Science*. 2016. № 6 (16). С. 6-11.
404. Иванова А.Г., Ильин П.А., Дмитриева А.А., Загребельный О.А., Грузинов А.Ю., Капица Г.П., Кручинина И.Ю., Шилова О.А. Структура и протонная

- проводимость гидратированной мембраны Нафион-115 // Физика и химия стекла. 2016. Т. 42. № 6. С. 828-830.
405. Официальный сайт Акционерное общество «Пластполимер». Отдел политетрафторэтилена и перфторированных ионообменных мембран [электронный ресурс]. URL: <http://www.plastpolymer.com/structure/otdel-politetraftorjetilena-i-perftorirovannyh-ionoobmennyyh-membran> (дата обращения 08.02.2018).
406. Демина О.А., Березина Н.П., Анникова Л.А., Демин А.В., Тимофеев С.В. Влияние армирующей ткани на элетротранспортные свойства перфторированных мембран нафион и МФ-4СК // Серия Критические технологии. Мембраны. 2007. № 3(35). С. 11-18.
407. Катализаторы. Редкинский катализаторный завод. [Электронный ресурс]. URL: <http://www.recatalys.ru/katalizatory> (дата обращения 01.11.2018).
408. Физико-химические методы анализа изотопов и особо чистых веществ. Лабораторный практикум: учеб. пособие / Жаворонкова К.Н., Магомедбеков Э.П., Розенкевич М.Б., Растунова И.Л., Чередниченко С.А. // М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева. 2015. 198 с.
409. Шатенштейн А.И., Варшавский Я.М., Дыхно Н.М., Звягинцев Е.Н., Израилевич Е.А., Калиначенко В.Р., Яковлева Е.А. Изотопный анализ воды. М.: Изд-во АН СССР, 1957. 236 с.
410. Мюллер Г., Майерсбергер К., Шпринц Х. Специальные методы анализа стабильных изотопов. М.: Атомиздат, 1974. 416 с.
411. Klika V., Kubant J., Pavelka M., Benziger J.B. Non-equilibrium thermodynamic model of water sorption in Nafion membranes // Journal of Membrane Science. 2017. V. 540. P. 35-49.
412. Duan Q., Wang H., Benziger J. Transport of liquid water through Nafion membranes // Journal of Membrane Science. 2012. V. 392-393. P. 88-94.
413. Naudy S., Collette F., ThomINETTE F., Gebel G., Espuche E. Influence of hygrothermal aging on the gas and water transport properties of Nafion® membranes // Journal of Membrane Science. 2014. V. 451. P. 293-304.

414. Majsztzik P.W., Satterfield M.B., Bocarsly A.B., Benziger J.B. Water sorption, desorption and transport in Nafion membranes // *Journal of Membrane Science*. 2007. V. 301. No. 1–2. P. 93-106.
415. Didierjean S., Perrin J.C., Xu F., Maranzana G., Klein M., Mainka J., Lottin O. Theoretical evidence of the difference in kinetics of water sorption and desorption in Nafion® membrane and experimental validation // *Journal of Power Sources*. 2015. V. 300. P. 50-56.
416. Watari T., Wang H., Kuwahara K., Tanaka K., Kita H., Okamoto K. Water vapor sorption and diffusion properties of sulfonated polyimide membranes // *Journal of Membrane Science*. 2003. V. 219. P. 137-147.
417. Ye X., LeVan M.D. Water transport properties of Nafion membranes. Part I. Single-tube membrane module for air drying // *Journal of Membrane Science*. 2003. V. 221. P. 147–161.
418. Каюмов Р.Р., Шмыглева Л.В., Добровольский Ю.А. Проводимость мембран Нафион®115, допированных неорганическими кислотами // *Электрохимия*. 2015. Т. 51. № 6. С. 636–640.
419. Физические величины. Справочник. / Под ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова. М.: Энергоатомиздат, 1991. 1232 с.
420. Сахаровский Ю.А., Чередниченко С.А., Розенкевич М.Б. Теоретические основы процессов тонкого разделения смесей // М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева. 2016. 112 с.
421. Справочник химика / Под ред. Б.П. Никольского. 2-е изд. Т. 1. М.: Химия. 1966. 1072 с.
422. Рид Р., Праусниц Дж., Шервуд Т. Свойства газов и жидкостей. Справочное пособие. 3-е изд. Л.: Химия, 1982. 592 с.
423. Дытнерский Ю.И. Процессы и аппараты химической технологии. Учебник для вузов. в 2-х кн. Ч. 2, Массообменные процессы и аппараты. М.: Химия. 1995. 368 с.
424. Артемов Н.С., Симаненков Э.И., Артемов В.Н., Кочетыгов С.М. Мембранный модуль: патент 2050956 Рос. Федерация. № 93056032/26; заявл. 21.12.1993; опубл. 27.12.1995. [электронный ресурс]. URL: http://www1.fips.ru/registers-doc-view/fips_servlet (дата обращения

05.09.2015).

425. Козлов М.П., Дубяга В.П., Бон А.И. Мембранный трубчатый модуль: патент 2314148 Рос. Федерация. № 2006102914/15; заявл. 02.02.2006; опубл. 10.08.2007, Бюл. №1. 7 с.
426. Van Hook W.A. Vapor pressures of the isotopic waters and ices // The Journal of Physical Chemistry. 1968. V. 72. No. 2. P. 1234-1244.
427. Вертузаев Е.Д. Расчет коэффициента масштабного перехода в промышленных насадочных ректификационных и абсорбционных колоннах // Химическая промышленность. 1982. № 8. С. 458-460.
428. Райхель В., Конрад Д. Бетон. В 2-х ч. Ч. 1. Свойства. Проектирование. Испытание. Пер. с нем. М.: Стройиздат, 1979. 111 с.
429. Винницкий В.А., Нечаев А.Ф., Чугунов А.С. Причины и ожидаемые следствия изменения парадигмы обращения с эксплуатационными отходами АЭС // Вестник российской академии естественных наук. 2017. № 2. С. 7-11.
430. Гупало В.С., Фещенко А.И. Технико-экономическое обоснование региональных производственно-логистических инфраструктур обращения с радиоактивными отходами в ЕГСО РАО // Вестник российской академии естественных наук. 2017. № 2. С. 30-34.
431. Касаткин А.В., Василенко Е.М., Касаткин В.В., Самородова Т.С., Седов Н.С. Концепция обращения с особыми радиоактивными отходами – мирными ядерными взрывами // Вестник российской академии естественных наук. 2017. № 2. С. 39-42.
432. Дорофеев А.Н., Савельева Е.А., Уткин С.С., Позин А. В., Шарафутдинов Р. Б., Кудрявцев Е.Г., Пронь И.А., Коновалов В.Ю. Эволюция обоснования долговременной безопасности ПГЗ ЖРО // Радиоактивные отходы. 2017. № 1. С. 55-64.
433. Волков А.С., Наливайко Е.М. Обращение с радиоактивными отходами на блоке № 1 Нововоронежской АЭС-2 проекта АЭС-2006 // Известия вузов. Сер.: Ядерная энергетика. 2017. № 3. С. 183-194.
434. Шарапута М.К., Чулков Н.В. Гидрогеологическое прогнозирование при захоронении жидких радиоактивных отходов и нерадиоактивных

промстоков в глубокие горизонты // Вестник российской академии естественных наук. 2017. № 2. С. 24-29.

435. Обращение с радиоактивными отходами и отработавшим ядерным топливом в России. Взгляд международной сети ДЕКОМИССИЯ. Сосновый бор – Мурманск – Челябинск. 2017. [Электронный ресурс]. URL : http://greenworld.org.ru/sites/default/greenfiles/RAO&OYAT_rus.pdf. Дата обращения 20.04.2019.

ПРИЛОЖЕНИЯ



ПРЕДПРИЯТИЕ ГОСКОРПОРАЦИИ «РОСАТОМ»

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ
УНИТАРНОЕ ПРЕДПРИЯТИЕ
«ПРОИЗВОДСТВЕННОЕ
ОБЪЕДИНЕНИЕ
«МАЯК»
ФГУП «ПО «МАЯК»

Завод 23

ОТЧЁТ

19.05.2015 № 2.1.23/2030

На № _____ от _____

О результатах испытаний
установки переработки слабых
сливов на базе колонны
ROA6200

УТВЕРЖДАЮ

Главный инженер

Д.Ю. Белкин
2015

В период с 01.04-03.04.2015 года персоналом завода 23 при непосредственном участии представителей РХТУ им. Д.И. Менделеева проводились испытания установки переработки слабых тяжеловодных сливов на базе ректификационной колонны ROA6200 с регулярной рулонной ленточно-винтовой насадкой. Испытания проводились в соответствии с рабочей программой № 2.1.23/1253 от 30.03.2015.

Аппаратурное оформление установки включает в себя следующие основные элементы:

- ректификационная колонна ROA6200, заполненная рулонной ленточно-винтовой насадкой (РЛВН). Колонна имеет две врезки для подачи питания в царгу 3 и царгу 8 в свободное пространство под опорной решёткой;
- куб-испаритель ROT6200 с обогревом греющим паром и/или электрообогревом;
- бак ROE6201 для подачи в установку исходного продукта на переработку;
- бак ROM0400 для сбора отвального потока;
- бак ROE6203 и бак П для сбора концентрата из колонны ROA6200;
- бак ROM0200;
- контрольные ёмкости ЕК;
- промежуточные ёмкости ЕП1-ЕП4;
- датчики температуры, давления, расхода и уровня жидкости;
- трубопроводы и запорная арматура.

Целью проведения испытаний была отработка режима пуска-остановка колонны, проверка стабильности потоков греющего пара и воды, определение пропускной способности рулонной ленточно-винтовой насадки и высоты эквивалентной теоретической ступени разделения. Испытания проводились с использованием дистиллированной воды природного изотопного состава.

- провести индивидуальные линии подачи охлаждающей воды на конденсатор, ПК для сброса охлаждающей воды после дефлегматора и слива конденсата;
- увеличить поверхность теплообмена для конденсации пара в голове колонны.

4. Рекомендуется предусмотреть систему учёта потока жидкости по колонне ROA6200, врезанную в линию слива жидкости из колонны в испаритель ROT6200.

5. Перед следующим запуском установки рекомендуется промыть коммуникации датчиков уровнемеров в голове колонны и испарителе с целью исключения загрязнения дистиллята тяжелыми изотопами.

6. Предлагается рассмотреть необходимость и возможность доработки установки в соответствии с перечисленными выше рекомендациями.

7. По результатам анализа о необходимости доработки установки внести конструктивные изменения в существующую схему.

8. Предлагается осуществить повторный запуск установки на дистиллированной воде с целью достижения стационарного режима работы колонны ROA6200 и корректного определения высоты эквивалентной теоретической ступени разделения. Рекомендуемое время работы установки при подаче максимально возможно количества греющего пара на испаритель и мощности ТЭНов 14,4 кВт составляет 72 часа.

От завода 23:

Главный инженер

Н.Н. Ромадов

Главный приборист

И.А. Морев

Заместитель главного механика

И.В. Рыболовлев

Заместитель главного инженера
по производству (начальник РУ Л

Р.А. Молоков

Начальник КБ завода

В.В. Боронин

Заместитель начальника ПТО

В.В. Бахарев

Инженер-технолог РДУ

Е.М. Кашин

Инженер-технолог ПТО

Т.С. Контуганова

От РХТУ им. Д.И. Менделеева:
Директор ИМСЭН-ИФХ

Э.П. Магомедбеков

Доцент

И.Л. Растунова

Ведущий научный сотрудник

И.Л. Селиваненко



ПРЕДПРИЯТИЕ ГОСКОРПОРАЦИИ «РОСАТОМ»
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ
УНИТАРНОЕ ПРЕДПРИЯТИЕ
«ПРОИЗВОДИТЕЛЬНОЕ
ОБЪЕДИНЕНИЕ
«МАЯК»
ФГУП «ПО «МАЯК»

Завод 23

АКТ

31.03.2019 № 193-2.3/366

На № _____ от _____

об изготовлении и монтаже
колонны R0A4/5000

Основание: план работ по договору «Разработка и создание эффективных аппаратов-разделителей для получения кондиционной тяжёлой воды на ФГУП «ПО «Маяк» от 14.11.2014 № 13.2-21-001-14/16.

Составлен комиссией в составе:

Председатель	заместитель главного инженера – начальник РЦ	В.А. Ерофеев
Члены комиссии:	главный механик	И.В. Рыболовлев
	главный приборист	И.А. Морев
	главный энергетик	М.Р. Ерёмин
	начальник КГ	М.Д. Стесин

Комиссия 23.11.2018 провела проверку выполнения работ персоналом завода 23 по монтажу ректификационной колонны R0A4/5000.

1. Комиссии были представлены следующие документы:

1.1. Договор «Разработка и создание эффективных аппаратов-разделителей для получения кондиционной тяжёлой воды на ФГУП «ПО «Маяк» от 14.11.2014 № 13.2-21-001-14/16.

1.2. Протокол о проведении монтажных работ по сборке царг колонны R0A4/5000 от 30.11.2018 № 193-2.3/4593.

1.3. Проект Ф23.Л.06.12780.000 «Колонна R0A4/5000».

1.4. Проект Ф23Л.16.12802-ТХ «Здание 401. Установка колонны R0A4/5000».

1.5. Проект Ф23.Л.16.12802-ЭМ «Установка колонны R0A4/5000».

1.6. Акт выполненных работ по монтажу электрооборудования колонны R0A4/5000 регенерационной установки КПРУ ЛФ-2 в зд. 401 от 21.12.2016 № Э-461.

УТВЕРЖДАЮ

Директор завода

М.А. Ядрышников
2019

2. Комиссия установила:

2.1. В период с 25.06.2018 по 29.06.2018 года персоналом завода 23 в присутствии представителей РХТУ им. Д.И. Менделеева была осуществлена сборка царги колонны R0A4/5000.

2.2. В период с 02.07.2018 по 16.11.2018 персоналом завода 23 проведены работы по сборке и монтажу испарителя, конденсатора, ректификационной колонны R0A4/5000 с рулонной ленточно-винтовой насадкой в качестве контактного устройства и сопутствующей обвязки (подача охлаждающей воды, подача греющего пара, отвод обратной воды в ПК, отвод конденсата пара, вакуумная линия, контрольно-измерительная аппаратура).

2.3. В период с 19.11.2018 по 23.11.2018 персоналом завода 23 проведены испытания вновь смонтированного оборудования на прочность и герметичность.

3. Комиссия РЕШИЛА:

3.1. Признать результаты работ по сборке и монтажу ректификационной колонны R0A4/5000 удовлетворительными.

3.2. Провести в присутствии специалистов РХТУ им. Д.И. Менделеева пуско-наладочные работы.

Председатель

В.А. Ерофеев

Члены комиссии

И.В. Рыболовлев

И.А. Морев

М.Р. Ерёмин

М.Д. Стесин

Контуганова Татьяна Станиславовна

3 20 91



ПРЕДПРИЯТИЕ ГОСКОРПОРАЦИИ «РОСАТОМ»
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ
УНИТАРНОЕ ПРЕДПРИЯТИЕ
«ПРОИЗВОДСТВЕННОЕ
ОБЪЕДИНЕНИЕ
«МАЯК»
ФГУП «ПО «МАЯК»

Завод 23

АКТ

01.02.2019 № 193-2.3/364

На № _____ от _____

пуско-наладочных работ на
колонне R0A4/5000

Составлен комиссией в составе:

Председатель	заместитель главного инженера – начальник РЦ	В.А. Ерофеев
Члены комиссии:	главный механик	И.В. Рыболовлев
	инженер по КИПиА ОГП	В.И. Зазулин
	инженер по КИПиА ОГП	А.Б. Зубрицкий
	инженер-технолог РЦ	Т.С. Контуганова
	заместитель директора по научной работе ИМСЭН-ИФХ, доцент кафедры технологии изотопов и водородной энергетики РХТУ им. Д.И. Менделеева	И.Л. Растунова
	ведущий научный сотрудник кафедры технологии изотопов и водородной энергетики РХТУ им. Д.И. Менделеева	И.Л. Селиваненко

Комиссия в период с 26.11.2018 по 30.11.2018 провела пуско-наладочные работы на ректификационной колонне R0A4/5000 с целью отработки режима пуска колонны.

1. Комиссии были представлены следующие документы:

1.1 Протокол о проведении монтажных работ по сборке царг колонны R0A4/5000 от 30.11.2018 № 193-2.3/4593.

1.2 Проект Ф23.Л.06.12780.000 «Колонна R0A4/5000».

1.3 Проект Ф23Л.16.12802-ТХ «Здание 401. Установка колонны R0A4/5000».

1.4 Акт об изготовлении и монтаже колонны R0A4/5000 от 01.02.2019 № 193-2.3/366.

2. Комиссия установила:

2.1. Ректификационная колонна R0A4/5000 представлена к проведению пуско-наладочных работ в полной комплектности.

2.2. Произведен пуск колонны R0A4/5000 с использованием дистиллированной воды при атмосферном давлении. Максимальный поток пара по колонне при подаче греющего пара на испаритель 200 кг/ч составил ~500 кг/ч, при этом захлебывание колонны достигнуто не было; пропускная способность насадки составила не менее 8000 кг/(ч·м²).

2.3. Для нормальной работы конденсатора необходимо подавать охлаждающую воду с давлением не менее 5,7 атм.

2.4. Отобраны пробы исходной дистиллированной воды, воды из конденсатора и низа колонны после 20 часов работы колонны для проведения изотопного анализа в РХТУ им. Д.И. Менделеева.

3. Комиссия РЕШИЛА:

Признать пуско-наладочные работы на колонне R0A4/5000 завершёнными.

Председатель

✓ В.А. Ерофеев

Члены комиссии

✓ И.В. Рыболовлев

В.И. Зазулин

✓ А.Б. Зубрицкий

Т.С. Контуганова

И.Л. Растунова

И.Л. Селиваненко