



**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ  
УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ**  
**Институт физической химии и электрохимии  
им. А.Н.Фрумкина Российской академии наук  
(ИФХЭ РАН)**

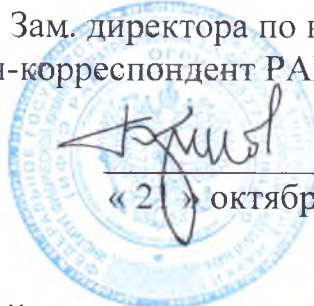
Ленинский проспект, 31, корп. 4, Москва, 119071. Тел. 955-46-01. Факс: 952-53-08. E-mail: tsiv@phyche.ac.ru.  
ОКПО 02699292, ОГРН 1037739294230, ИНН/КПП 7725046608/772501001

20.10.2014 № 12105-01-14/1153

На № 04/2203 от 16.09.2014 г.

**«УТВЕРЖДАЮ»**

Зам. директора по научной работе  
член-корреспондент РАН, д.х.н. Ершов Б.Г.



« 21 » октября 2014 г.

**ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ**

на диссертацию **БУКИНА АЛЕКСЕЯ НИКОЛАЕВИЧА**

**«ОПТИМИЗАЦИЯ ПРОЦЕССА ДЕТРИТИЗАЦИИ ГАЗОВ С  
ОТНОСИТЕЛЬНОЙ ВЛАЖНОСТЬЮ МЕНЬШЕ 100% МЕТОДОМ  
ФАЗОВОГО ИЗОТОПНОГО ОБМЕНА»,**

представленную на соискание ученой степени кандидата технических наук по  
специальности 05.17.02 – технология редких, рассеянных и радиоактивных  
элементов

Все перспективы развития термоядерной энергии в рамках проекта экспериментального реактора ITER полностью зависят от его безопасной эксплуатации. Основным источником опасности на термоядерных объектах являются возможные утечки в окружающую среду радиоактивного изотопа водорода (трития). Для безопасного обращения с тритием и его удержания в пределах производственного помещения реализуются многобарьерные системы, включающие в себя локальные системы извлечения трития на отдельных объектах, в которых проводятся работы с возможными источниками выделения трития (боксы, горячие камеры), и общую систему детритизации

газов, сбрасываемых в окружающую среду. Несмотря на широкое распространение технологии детритизации, основанной на каталитическом окислении тритированных водорода и органических соединений до воды с дальнейшим удалением паров воды адсорбцией на цеолитах, в последние годы в качестве альтернативы предложен метод фазового изотопного обмена (ФИО) между жидкой водой и парами тритированной воды в газе, протекающий в противоточных насадочных колоннах. К сожалению, данный метод исследован только для газовых потоков с относительной влажностью (RH), равной 100%, и совершенно не исследован для газовых потоков с  $RH < 100\%$ .

В связи с вышесказанным, *актуальность* темы диссертации А.Н. Букина определяется необходимостью оптимизации процесса детритизации газов с относительной влажностью меньше 100% методом фазового изотопного обмена.

*Цель диссертации* А.Н. Букина заключалась в выборе условий и оптимизации процесса детритизации газов с переменной влажностью методом фазового изотопного обмена воды в противоточной колонне, заполненной медной оксидированной насадкой Sulzer типа CY.

Успешное решение поставленных задач оказалось возможным благодаря использованию лабораторного комплекса, позволяющего проводить многосторонние исследования процессов детритизации газов, а также математических расчетов процессов массо- и теплопередачи.

*Научная новизна* диссертационной работы заключается в следующем:

1. Показано, что при детритизации газов с относительной влажностью  $RH < 100\%$  методом фазового изотопного обмена воды оптимальным с точки зрения достигаемой степени детритизации, энергозатрат и количества вторичных радиоактивных отходов является адиабатический режим работы колонны.
2. Найдено, что в диапазоне температур 6-20°C и RH газа, равном 100%, массообменные характеристики процесса ФИО – высота, эквивалентная теоретической ступени (ВЭТС) и высота единицы переноса (ВЕП) – не

зависят от температуры, а коэффициент массопередачи увеличивается пропорционально изменению давления насыщенных паров воды.

3. Показано, что для исследованной регулярной насадки Sulzer типа CY при фиксированном мольном соотношении потоков пара и жидкости  $\lambda$  и  $RH=100\%$  значения ВЭТС и ВЕП уменьшаются при уменьшении плотности орошения колонны вплоть до минимальной, *составляющей 0,5% от предельной*, что свидетельствует о сохранении развитой поверхности контакта фаз в этих условиях.
4. Найдено, что массообменные характеристики процесса ФИО при фиксированных удельных нагрузках колонны по потокам воды и газа не изменяются при изменении диаметра колонны ФИО в диапазоне 32-110 мм.

*Практическая значимость* диссертационной работы заключается в том, что:

1. Разработан метод очистки газа от паров тритированной воды при любой его относительной влажности в колонне фазового изотопного обмена, работающей в адиабатических условиях.
2. Показано, что при линейной скорости газа в сечении колонны 1,1 м/с насыщение газа до RH, близкой к 100%, происходит на высоте колонны не более 1 м.
3. Полученная в работе база физико-химических и массообменных данных достаточна для проектирования новых установок для очистки газов от паров тритированной воды в широком диапазоне их производительности.

Диссертационная работа изложена на 159 страницах машинописного текста и состоит из введения, 5 глав, заключения, выводов и списка цитируемой литературы. Работа содержит 35 таблиц и 43 рисунка. Список литературы включает 97 ссылок на работы отечественных и зарубежных авторов.

Во введении отражены актуальность поставленной проблемы, цели и задачи работы, научная новизна, практическая значимость работы, положения, выносимые на защиту, а также апробация работы.

В главе I (литературном обзоре) рассмотрены литературные данные по

современным способам удержания трития, химическим формам трития в газовой фазе, методам детритизации различных видов радиоактивных отходов. Достаточно подробно проведен анализ литературы, касающейся детритизации газовых потоков, включая удаление паров тритированной воды. Анализ литературы показал, что большинство исследовательских работ посвящено детритизации газовых потоков с  $RH=100\%$  методом ФИО в равновесных условиях. Этот метод имеет целый ряд несомненных преимуществ по сравнению с адсорбцией на цеолитах с точки зрения энергетических затрат, объема аппаратуры и объема образующихся вторичных радиоактивных отходов. В то же время в литературе практически отсутствует информация о возможности применения метода ФИО к процессам детритизации газовых потоков с  $RH<100\%$ .

Исходя из анализа литературных источников, автором сформулирована цель настоящей работы и направления ее достижения.

В методической части работы (Глава II) представлена схема установки, на которой проводились основные тепловые и массообменные эксперименты по детритизации газовых потоков с переменной влажностью. Также в методической части приведено описание методик проведения тепловых и массообменных экспериментов с описанием расчетов ошибок, возникающих при определении мольного соотношения потоков и массообменных характеристик процесса. Кроме того, описана методика проведения изотопного анализа с оценкой возможных экспериментальных погрешностей при измерении трития.

Глава III посвящена предварительному исследованию теплового и гидродинамических режимов противоточной колонны, наполненной регулярной насадкой Sulzer типа CY. Автор провел многостороннее изучение различных факторов, влияющих на эффективность детритизации газовых потоков, содержащих пары тритированной воды.

Основное внимание было уделено проведению тепловых экспериментов, связанных с определением теплового баланса процесса, протекающего в

колонне. При этом автором была оценена роль толщины пленки воды на поверхности насадки на коэффициенты теплопередачи в процессе ФИО. В результате изучения двух режимов работы колонны автором установлено, что при появлении пленки воды на поверхности насадки происходит некоторое увеличение эффективности теплопереноса через эквивалентную площадь контакта. В то же время им показано, что с учетом относительной ошибки эксперимента при низкой плотности орошения насадки смоченная и сухая поверхность контактных элементов обладает одинаковыми характеристиками теплопереноса.

Помимо определения теплового баланса А.Н. Букин исследовал процесс насыщения воздуха парами воды и установил, что эффективность насыщения воздуха парами воды в колонне достаточно высокая и для насыщения воздуха до  $RH=100\%$  достаточно колонны, находящейся в адиабатических условиях, с слоем насадок высотой 0,96 м. Также им показана важность предварительного смачивания насадки с целью уменьшения времени накопления динамической задержки.

Особое место в работе занимает исследование возможных вариантов запуска колонны. При этом было выявлено влияние условий подачи воздушного и водного потоков в колонну, а также состояние насадки во время пуска потоков в колонну. Автор установил, что вариант одновременной подачи потоков воздуха и питающей воды в колонну, содержащую сухую насадку, не позволяет обеспечить требуемую степень детритизации газа из-за отсутствия полностью смоченной поверхности насадки и, следовательно, переменной поверхности контакта между водой и ее парами в газе. Вариант с полным затоплением колонны, содержащей сухую насадку, с последующим ее сливом и разделенной во времени последовательной подачей потоков воды и воздуха оказался оптимальным. Однако применение такого варианта запуска колонны приведет к образованию большого количества радиоактивных отходов, содержащих тритий, и, следовательно, к необходимости создания больших емкостей для их хранения или мощностей для их переработки. Наиболее



оптимальным и реализуемым оказался третий вариант, заключающийся в промачивании сухой насадки потоком питающей воды до установления равенства потоков на входе и выходе колонны и последующей подачей газа в колонну. При этом достигаются наилучшие массообменные характеристики процесса ФИО и коэффициент массопередачи увеличивается в 1.4 раза по сравнению с вариантами без предварительного затопления колонны водой. Одновременно увеличивается степень детритизации в 1.9 раза.

Важным выводом, полученным в работе, является установление факта, что способ запуска колонны влияет на эффективность процесса детритизации воздуха аналогичным образом как для детритизации насыщенного газа, так и для ненасыщенного, хотя для газа с  $RH < 100\%$  это влияние более выражено.

Сравнение поверхности проволоки для различных типов насадок Sulzer типа СУ, изготовленных из оксидированной меди и нержавеющей стали, показало, что проволока из оксидированной меди имеет более развитую поверхность с большим количеством углублений и наростов. Это приводит к тому, что при смачивании ее водой происходит образование большого количества пузырьков газа, т.е. при запуске колонны жидкость течет по воздушной подушке, а не по поверхности проволоки. В результате наблюдается увеличение скорости движения жидкости в колонне и, следовательно, к уменьшению времени контакта жидкой и газовой фазы. В отличие от проволоки из оксидированной меди на проволоке из нержавеющей стали пузырьков практически не образуется, поскольку она не обладает развитой поверхностью и имеет четко выраженные продольные углубления. Именно неразвитая структура поверхности приводит к быстрому стеканию жидкости и, следовательно, к уменьшению времени контакта между жидкой и газовой фазами. В результате падает степень детритизации газа. Анализ структуры проволоки позволил автору прийти к выводу, что наиболее оптимальным является использование насадки из оксидированной меди, но с ее предварительным смачиванием.

Одним из критериев, влияющих на процесс ФИО, является динамическая

задержка воды в колонне. Анализ экспериментальных данных позволил автору сделать заключение, что единственным фактором, влияющим на величину динамической задержки воды в колонне, является плотность орошения ее питающей водой. При этом полученные выводы совпадают с литературными данными, установленными для ректификационных колонн. Совпадение данных при ректификации и при ФИО подтвердило принцип сохранения закона смачивания насадки при уменьшении плотности орошения в 570 раз.

В главе IV представлены результаты исследования детритизации воздуха с  $RH < 100\%$  методом ФИО. Анализ литературных данных показал, что при детритизации газа с  $RH = 100\%$  перенос трития по всей высоте колонны происходит из парогазовой смеси в жидкость. В то же время автором установлено, что при детритизации газов с  $RH < 100\%$  в нижней части колонны наблюдается обратное направление переноса. В результате образуется циркулирующий поток трития, который приводит к потере эффективности разделения на колонне. Для оптимизации процесса автором были проведены сравнительные исследования трех вариантов процесса детритизации газа с  $RH < 100\%$ : адиабатический режим работы колонны, сопровождающийся снижением ее рабочей температуры, и два режима с компенсацией тепла на испарение воды при насыщении газа в колонне - нагреванием внешней рубашки колонны и предварительным нагревом газа, поступающего в колонну. Эксперименты с различными вариантами проведения процесса детритизации показали, что наиболее оптимальным является вариант работы колонны в адиабатическом режиме, т.е. в режиме без подвода тепла из внешних источников к колонне с целью компенсации затрат энергии на испарение воды. При этом эффективность детритизации очень резко зависит от величины соотношения водного и газового потоков.

Глава V посвящена изучению влияния различных факторов на эффективность детритизации газа с  $RH < 100\%$  методом ФИО. Автором было исследовано влияние температуры, объемного соотношения потоков, объема газового потока и диаметра колонны на процесс детритизации газов методов

ФИО.

Анализ литературы показал, что проведение процесса выше  $25^{\circ}\text{C}$  нецелесообразно. Поэтому в работе процесс проводили при температуре колонны от  $6^{\circ}\text{C}$  до  $25^{\circ}\text{C}$ . В результате установлено, что при понижении температуры колонны увеличивается фактор очистки газового потока от трития. Наблюдаемая зависимость фактора очистки от температуры объяснена автором наличием двух независимых друг от друга, но зависящих от температуры факторов: коэффициента массопередачи и парциального давления паров воды в очищаемом газе. Анализ этих факторов показал, что тенденция увеличения фактора очистки с уменьшением температуры в основном определяется ростом коэффициента массопередачи.

Одним из факторов, влияющих на эффективность процесса детритизации, является соотношение водного и газового потоков. Изучение данного параметра показало, что для минимизации вторичных радиоактивных отходов при сохранении высоких значений фактора очистки необходимо, чтобы соотношение водного и газового потоков равнялось 1 в расчете на количество пара на выходе из колонны.

Исследование влияния диаметра колонны на эффективность процесса детритизации показало, что высота эквивалентной теоретической ступени не зависит от диаметра, хотя коэффициент массопередачи несколько возрастает при увеличении диаметра колонны.

В заключении работы сделан вывод о том, что изученные закономерности изменения массообменных характеристик процесса детритизации при варьировании различных параметров составляют базу физико-химических данных, достаточных для проектирования установок в широком диапазоне их производительности.

Диссертационная работа А.Н. Букина написана хорошим научным языком, материал изложен логично и последовательно. Сделанные выводы научно и экспериментально обоснованы и логически вытекают из представленного материала. Достоверность полученных в работе результатов не вызывает



сомнений. Диссертационная работа выполнена на высоком теоретическом и экспериментальном уровне с использованием современных методов исследований.

Основное содержание диссертации в полной мере соответствует ее автореферату.

Полученные в диссертационной работе результаты могут быть использованы на радиохимических предприятиях и в научно-исследовательских центрах, занимающихся исследованиями в области радиохимии, радиоэкологии и термоядерной энергетики, например, в проекте экспериментального реактора ITER (г. Кадараш, Франция).

По диссертационной работе А.Н. Букина имеется ряд замечаний:

1. В подписях к схеме установки, приведенной на рис. 2.1, автор приводит различную нумерацию для однотипных элементов установки (например, теплообменник проходит под номером 11 и 15). Кроме того, описание функционирования установки в тексте не всегда совпадает со схемой. Так, непонятно, почему на схеме поток после электронагревателя 7 (а не теплообменника, как указано в тексте) поступает снова в насытительную колонку, а не в теплообменник, как отмечено в тексте. Также на схеме 2.1 не отмечено, что колонна наполнена регулярной насадкой Sulzer типа СУ.
2. Из схемы, приведенной на рис. 2.1, неясно, идет ли прогрев трубопроводов между теплообменником 15 и колонной. Отсутствие нагрева может сказываться на результатах расчета теплового и массообменного баланса.
3. В работе отсутствуют данные по оценке толщины пленки воды на насадке Sulzer типа СУ в процессе детритизации газов методом ФИО.
4. Очистка газового потока проводится только от тритированной воды. Каким образом проводилась очистка газа от других газообразных форм трития, например  ${}^3\text{T}_2$  или  ${}^3\text{ТН}$ ?
5. Поскольку все исследования проводились в воздушном потоке, то требует ответа вопрос - влияет ли воздух на эффективность детритизации из-за перераспределения трития между тритированной водой и газовой фазой?

6. В работе встречаются опечатки и орфографические ошибки.

Важно подчеркнуть, что цель работы, намеченная соискателем, была достигнута, и высказанные замечания не снижают общей положительной оценки и ценности полученных результатов.

Диссертационная работа А.Н. Букина представляет собой научно-квалификационную работу, содержащую научно-обоснованные решения, направленные на выбор условий и оптимизацию процесса детритизации газов с относительной влажностью меньше 100% методом фазового изотопного обмена.

Диссертационная работа А.Н. Букина полностью отвечает требованиям «Положения о порядке присуждения ученых степеней» (Постановление Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 года) с учетом соответствия паспорту специальности 05.17.02 – технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов в части Формулы специальности "Создание и совершенствование технологических схем, ресурсо-, энергосбережения, охраны окружающей природной среды в технологии редких и радиоактивных элементов" и Области исследования "Способы утилизации техногенного и вторичного сырья", а ее автор Букин Алексей Николаевич заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата технических наук.

Отзыв обсужден и одобрен на заседании секции при Ученом совете ИФХЭ РАН «Химия и технология радиоактивных элементов, радиоэкология» (протокол № 231 от 15.10.2014 г.).

Заведующий лабораторией  
Федерального государственного бюджетного  
учреждения науки Институт физической  
химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина  
Российской академии наук (ИФХЭ РАН),  
доктор химических наук



Сергей Алексеевич Кулюхин

119071, Москва, Ленинский проспект, д. 31, корп. 4, ИФХЭ РАН  
тел.: +7 (495)333-85-01  
e-mail: kulyukhin@ips.rssi.ru