

СОВРЕМЕННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ РАЗДЕЛЕНИЯ ИЗОТОПОВ ВОДОРОДА

Э. П. Магомедбеков, И. Л. Растунова, М. Б. Розенкевич

Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева
Москва, 125047, Миусская пл., 9,
e-mail: rozenkev@rctu.ru

В статье изложен основной материал, положенный в основу лекции, прочитанной для молодых ученых, принимавших участие в работе школы-конференции «Взаимодействие изотопов водорода с конструкционными материалами» в г. Звенигороде в 2011 году. Приводится обзор используемых в настоящее время в мире и России методов и технологий на их основе разделения изотопов водорода для бинарных (протий-дейтерий, протий-третий, дейтерий-третий) и тройных (протий-дейтерий-третий) изотопных смесей. Рассматриваются задачи как получения практически моноизотопных продуктов, так и имеющие экологическую направленность защиты окружающей среды от выбросов радиоактивного изотопа водорода – третия. Поскольку обзор касается только самых общих вопросов рассматриваемых технологий, многочисленные литературные источники, относящиеся к ним, в статье не указываются.

1. Введение

Практические задачи разделения изотопов водорода появились примерно 70 лет назад. Первоначально их появление была связано с рождением атомной эры и возникшей в связи с этим потребностью в тяжелой воде (D_2O). В этот период был разработан целый ряд технологий, некоторые из которых были реализованы в промышленных масштабах. Следует отметить, что среди всех технологий разделения изотопов легких элементов производство тяжелой воды является самым крупномасштабным. На пике потребности в ней объем годового мирового производства достигал нескольких тысяч тонн. Для сравнения отметим, что объем производства изотопов других легких элементов (бора, углерода, кислорода, азота) не превышает сотен кг/год. Необходимость в производстве большого количества тяжелой воды связана, в первую очередь, с широким использованием во многих странах мира энергетических ядерных реакторов типа CANDU, отличительными особенностями которых является то, что в них в качестве топлива используется уран природного изотопного состава, а тяжелая вода выполняет роль замедлителя нейтронов и теплоносителя. При этом для первоначальной загрузки реактора с электрической мощностью 750 МВт требуется около 350 т тяжелой воды. Следует отметить, что с практической точки зрения разница в объемах производства тяжелой воды и изотопов других легких элементов связана и с величиной однократного изо-

топного эффекта, достижимого в процессе разделения исходной смеси изотопов на обогащенную и обедненную целевым изотопом фазы. Эта величина, называемая коэффициентом разделения α , для изотопов водорода может достигать 3–5, в то время, как для других изотопов не превышает 1,1. Учитывая, что в процессе со значением $\alpha = 1$ разделения изотопов между фазами не происходит, разделительный эффект удобнее характеризовать величиной $(\alpha - 1)$, и это означает, что однократные эффекты в процессах разделения изотопов водорода в десятки и сотни раз выше.

С 80-х годов прошлого века в странах, использующих ядерные технологии, все более актуальной становилась задача разделения тритийсодержащих изотопных смесей. Радиоактивный изотоп водорода тритий, образующийся при эксплуатации всех ядерных реакторов, с точки зрения обращения с радиоактивными отходами (РАО) имеет свои особенности. В большинстве случаев в состав РАО он входит в химической форме воды или водорода, причем, в зависимости от источника возникновения отходов, его концентрация в них может колебаться на 5–7 порядков величины, а максимальная концентрация за редким исключением не превышает уровня ppm. Из-за близости химических свойств изотопозамещенных форм воды или водорода процесс разделения таких смесей является сложным. Поэтому на практике во всем мире до недавних пор тритийсодержащие отходы предпочитали направлять на долговременное хранение. Однако в последние годы в результате большого объема исследований, как в России, так и за рубежом, появились разработки, позволяющие достаточно эффективно решать ряд практических задач обращения и с тритийсодержащими отходами.

Таким образом, в настоящей работе будут рассмотрены основные технологии, использующиеся в настоящее время в мире для решения следующих задач:

1. производство тяжелой воды,
2. детритизация и депротизация тяжеловодных и тритийсодержащих водных отходов,
3. детритизация вентиляционных и технологических газовых потоков на предприятиях ядерной отрасли,
4. разделение бинарных и тройных газовых смесей изотопов водорода,
5. перевод газовых изотопных смесей водорода в жидкую фазу.

2. Технологии, используемые для разделения изотопов водорода при получении тяжелой воды

В табл. 1 приведены основные технологии, использующиеся в разное время для решения тех или иных задач разделения изотопов. Сокращения, содержащиеся в таблице: ХИО – химический изотопный обмен, ДТ – двухтемпературный процесс, ОТ – одготемпературный процесс. Пояснения, необходимые для понимания существа каждого процесса, будут приведены ниже.

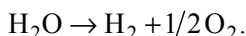
Таблица 1

Используемые технологии разделения изотопов водорода

Метод	Рабочая температура, К	α_{HD}	α_{HT}	Используется для:
Электролиз воды	313–333	1,5–10	2–15	Производство D ₂ O
ДТ-ХИО Система H ₂ S–H ₂ O	303/403	2,34/1,82	3,34/2,36	Производство D ₂ O
ДТ-ХИО Система NH ₃ –H ₂ *	248/338	5,16/2,87	–	Производство D ₂ O
ДТ-ХИО Система CH ₃ NH ₂ –H ₂ *	248/333	6,12/3,12	–	Производство D ₂ O
Ректификация H ₂ *	23	1,47	1,90	Производство D ₂ O Детритизация потоков
Ректификация NH ₃	253	1,036	–	Производство D ₂ O
Ректификация H ₂ O	333	1,047	1,055	Производство D ₂ O
ОТ-ХИО Система H ₂ O–H ₂ *	328	3,22	5,40	Переработка отходов Детритизация воды

* – системы, требующие использования катализаторов активации водорода.

Электролиз воды исторически был первым методом получения тяжелой воды. В его основе лежит изотопный эффект разделения, имеющий место при разложении воды на водород и кислород под действием электрического тока:



Однократный эффект разделения повторяется в последовательно соединенных электролизерах, в каждый следующий из которых подается электролит с увеличенной концентрацией дейтерия из предыдущего, в то время, как образующийся обедненный по дейтерию водород после превращения его в воду подается в один из предыдущих электролизеров (рис. 1).

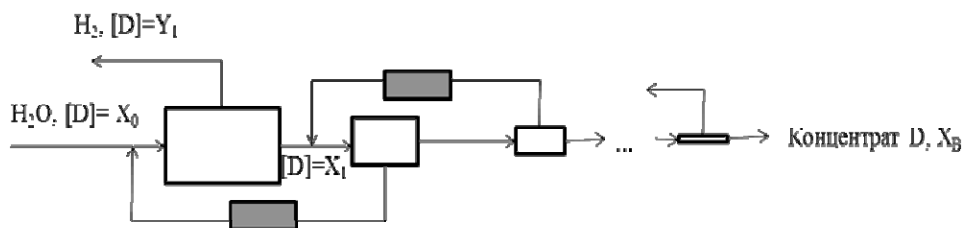


Рис. 1. Принципиальная схема электролитического каскада получения тяжелой воды.
 X_i – концентрации дейтерия, ат. доли

Закономерности работы каждого электролизера и каскада в целом характеризуются следующими уравнениями:

$$\alpha_i = X_i(1 - Y_i) / [Y_i(1 - X_i)] - \text{коэффициент разделения при электролизе}$$

воды;

$K_i = X_i(1 - X_{i-1}) / [X_{i-1}(1 - X_i)]$, $K_\Sigma = K_i^n$ – степень разделения изотопов в электролизере и каскаде в целом;

$\Gamma_i = L_i X_1 / L_0 X_0$, $\Gamma_\Sigma = L_B X_B / L_0 X_0 = \Gamma_i^n$ – степень извлечения дейтерия в отдельном электролизере и каскаде в целом.

В качестве примера приведем расчет расхода электроэнергии для получения 1 кг тяжелой воды этим методом при следующих условиях: $X_0 = 0,015$ ат. % (концентрация дейтерия в природной воде), $X_B = 99,75$ ат. %, $\alpha_i = 5$, $K_i = \alpha_i^{0,5} = 2,24$, $K_\Sigma = 2,66 \cdot 10^6$. Для этого необходимо повторить процесс электролиза 18,3 раза при величинах $\Gamma_i = 0,692$, $\Gamma_\Sigma = 0,0012$. Следовательно, для получения 1 кг/ч D_2O нужно разложить 5540 т/ч воды. Учитывая, что для электролиза 1 кг воды тратится 5–6 кВт·ч электроэнергии, требуемая электрическая мощность составляет 28–30 МВт.

Как видно из приведенных цифр, электролитический метод получения тяжелой воды является чрезвычайно энергозатратным. Поэтому он использовался только на начальном этапе производства D_2O , когда в период разработки ядерного оружия потребность в ней была очень острой, техника электролиза воды для производства водорода была уже развита, а других технологий разделения изотопов водорода пока не существовало. Отметим, однако, что и в настоящее время процесс электролиза используется в целях разделения изотопов водорода, но уже как вспомогательный в составе других технологий.

Другим методом, который был применен для концентрирования дейтерия, был хорошо известный процесс ректификации. Принцип этого метода разделения иллюстрирует рис. 2.

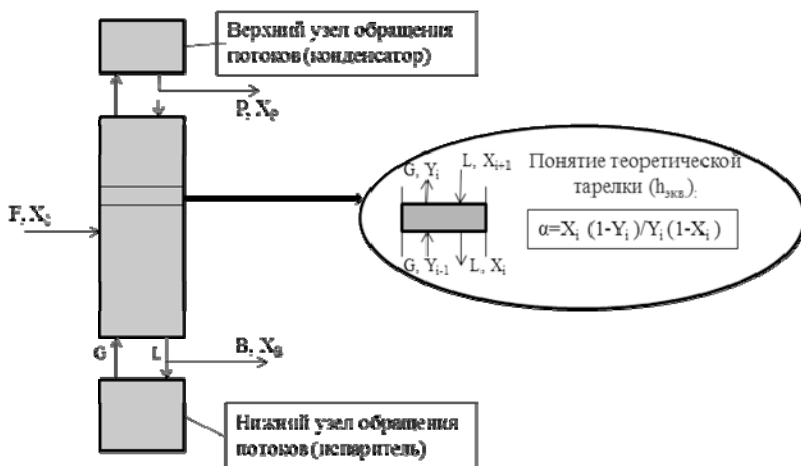


Рис. 2. Принципиальная схема процесса ректификации и понятие теоретической тарелки

Как видно из табл. 1, в качестве рабочих веществ при этом используют водород, вода и аммиак. Процесс разделения основан на протекании изо-

топного обмена между различными фазами рабочего вещества, например, в случае воды:



Для всех трех рабочих веществ тяжелый изотоп водорода концентрируется в жидкой фазе, а равновесная разница в концентрациях характеризуется значением коэффициента разделения α . Из рис. 2 следует, что чем больше величина α , тем меньшее количество теоретических ступеней разделения n , и, как следствие высоты колонны, требуется для получения продукта В с заданной концентрацией X_B : $H_{\text{кол.}} = nh_{\text{эКВ}}$. (для справки, в колоннах с насыпной насадкой величина $h_{\text{эКВ}}$ лежит в пределах 2–20 см). Для повышения степени извлечения тяжелого изотопа из исходного сырья обычно колонна ректификации состоит из двух частей: концентрирующей (ниже точки ввода питания F) и исчерпывающей (выше точки ввода питания). Закономерности работы колонны характеризуются очевидными уравнениями:

$F = P + B$ и $FX_0 = BX_B + PX_P$ – уравнения материального баланса;

$K_{\text{конц.}} = X_B(1 - X_0) / [X_0(1 - X_B)]$ – степень разделения в концентрирующей части колонны;

$K_{\text{исч.}} = X_0(1 - X_P) / [X_P(1 - X_0)]$ – степень разделения в исчерпывающей части колонны.

При этом минимально необходимое количество ступеней можно рассчитать по уравнению Фенске: $K_{i,\text{lim}} = \alpha^n$, справедливое при условии $F, P, B = 0$ (безотборный режим). Как видно из табл. 1, наибольшее значение α наблюдается при ректификации водорода. Однако этот процесс требует для своего осуществления низких температур (температура кипения жидкого водорода при атмосферном давлении – около 23 К) и использования катализатора для осуществления реакции $\text{H}_2 + \text{D}_2 \leftrightarrow 2\text{HD}$ (реакция гомомолекулярного изотопного обмена).

Кроме того, исходный водород требует очень глубокой степени очистки от примесей, особенно, примесей кислорода, наличие которого делает процесс чрезвычайно взрывоопасным. Тем не менее, несмотря на такие жесткие технологические требования, метод разделения изотопов водорода низкотемпературной ректификацией водорода достаточно широко используется и в настоящее время. Заметим, что первая в мире промышленная установка, основанная на этом процессе, была пущена уже в 1957 году в СССР.

Крупная установка получения тяжелой воды методом ректификации аммиака была построена во второй половине 20-го века в СССР. Расход энергии на получение тяжелой воды при этом составлял около 5 МВт/кг D_2O , т. е. примерно в 6 раз меньше, чем в электролитическом методе. Однако в связи с последующим появлением более эффективных методов разделения, технология, основанная на ректификации аммиака, в дальнейшем не использовалась.

Что касается ректификации воды, то вследствие своей простоты эта технология широко используется и в настоящее время как для получения тяжелой

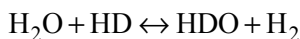
воды, так и для решения различных задач детритизации водных потоков. Ограничения на ее применение связано с большой теплотой испарения воды и, следовательно, больших энергетических затратах в нижнем узле обращения потоков (см. рис. 2). Поэтому применительно к производству тяжелой воды этот метод используется на стадии ее конечного концентрирования (начиная с 10–15 ат.%).

В основе метода химического изотопного обмена лежит различие в энергии нулевых колебательных уровней изотопнозамещенных молекул одного и того же вещества:

$$E_{\text{кол},0} = hc\nu_e/2 \quad \text{и} \quad \nu_e = 1/2\pi(K/\mu)^{0,5},$$

где h – постоянная Планка; c – скорость света; ν_e – собственная частота колебания молекулы; K – ее силовая постоянная; μ – приведенная масса (для двухатомной молекулы $\mu = (m_1 m_2)/(m_1 + m_2)$, m_1 и m_2 – массы атомов в составе молекулы). Для изотопнозамещенных молекул, содержащих водород, разница в величинах μ велика (например, для молекул H_2 и HD $\mu_{\text{HD}}/\mu_{\text{H}_2} = 1,33$).

В химической реакции, например,



равновесие устанавливается при достижении минимума суммы энергий всех реагирующих веществ. При этом для написанной реакции константа равновесия, равная коэффициенту разделения, при температуре 328 К $\alpha = 3,22$. Такая большая величина коэффициентов разделения в реакциях с участием различных водородсодержащих веществ стала причиной того, что процессы ХИО стали основными в современных технологиях получения тяжелой воды.

Для реализации процесса ХИО используются две основные технологические схемы (рис. 3). Первая из них – так называемый одностепенный процесс (рис. 3,а). Как видно из рисунка, принципиальная схема процесса ничем не отличается от схемы, приведенной на рис. 2. Однако, принципы работы узлов обращения потоков в последней схеме совершенно иные. Задача нижнего узла – количественный перевод всего потока жидкости, выходящего из колонны, в поток газообразного рабочего вещества химобменной системы (воды в водород для реакции выше). В верхнем узле этот процесс необходимо провести в обратном направлении (водород в воду).

В схеме двухтемпературного процесса узлы обращения потоков отсутствуют (рис. 3,б). Разделительная установка состоит из двух колонн, работающих при разных температурах – низкой $T_{\text{хол.}}$ и высокой $T_{\text{гор.}}$. Значение коэффициента разделения зависит от температуры, причем $\alpha_{T_{\text{хол.}}} > \alpha_{T_{\text{гор.}}}$. Поэтому направления переноса тяжелого изотопа в колоннах различны: в холодной колонне – из газа в жидкость, в горячей колонне – из жидкости в газ, причем концентрация тяжелого изотопа X_p меньше, чем X_0 . Таким образом, горячая колонна выполняет роль, аналогичную нижнему узлу обращения потоков в схеме на рис. 3,а.

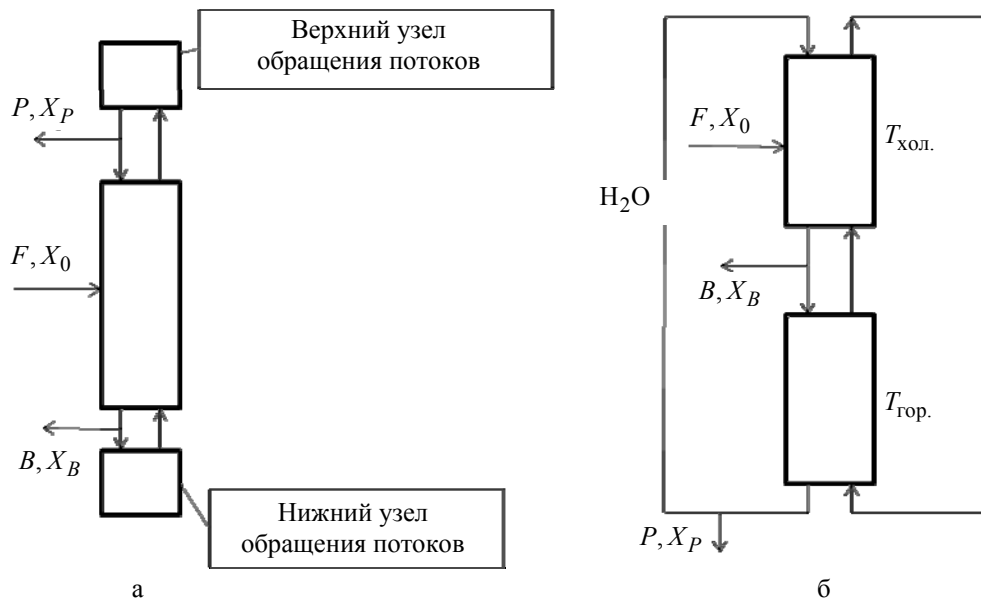


Рис. 3. Схема одно- (а) и двухтемпературного (б) процесса ХИО

Из сравнения схем ясно, что двухтемпературный процесс имеет преимущества по сравнению с однотемпературным, т. к. не требует затрат энергии на обращение потоков. Однако, он не свободен и от недостатков. Максимальная степень извлечения тяжелого изотопа из сырья для однотемпературного процесса выражается следующим уравнением:

$$\Gamma_{1,\max} = (\alpha - 1) / \alpha,$$

а для двухтемпературного – уравнением

$$\Gamma_{2,\max} = 1 - \alpha_{T_{\text{гор.}}} / \alpha_{T_{\text{хол.}}}.$$

Например, величины $\Gamma_{1,\max}$ и $\Gamma_{2,\max}$ для системы «аммиак-водород» с использованием коэффициентов разделения, приведенные в табл. 1, составляют 0,81 и 0,51 соответственно. Это означает, что при одинаковой производительности количество исходного сырья, которое нужно переработать в двухтемпературном процессе, как минимум в 1,6 раза больше. Не вдаваясь в подробности теории двухтемпературного процесса, добавим, что различие в степени извлечения не является единственной причиной, приводящей к необходимости увеличения размера двухтемпературной разделительной установки, и в конечном итоге ее размеры при решении одинаковых задач превышают размеры однотемпературной как минимум на порядок.

Тем не менее, примерно 90 % мирового производства тяжелой воды было осуществлено по технологии двухтемпературного ХИО в системе «вода-сероводород». Причиной этого является большой выигрыш в энергетических затратах, а также сложность осуществления процесса обращения потоков

в этой системе, т. к. превращение воды в сероводород и обратно связано с дополнительным использованием химических реактивов.

Для системы «вода-водород» узлы обращения потоков значительно проще (электролиз для нижнего узла и сжигание или каталитическое окисление водорода в верхнем). Однако недостатком этой системы является необходимость использования катализатора активации водорода, способного эффективно работать в системе с жидкой водой. Такой катализатор, обладающий свойством гидрофобности, впервые был разработан только в семидесятых годах 20-века в Канаде (вслед за этим в России, Японии, Бельгии, Румынии и ряде других стран), когда острая потребность в производстве тяжелой воды уже была решена за счет строительства крупных производств, работающих по технологии двухтемпературного ХИО в системе «вода-сероводород». Поэтому эта система начала находить свое промышленное применение для решения различных задач разделения тритийсодержащих изотопных смесей.

Что касается процесса ХИО в системах «аммиак-водород» и «метиламин-водород», то наряду с их достоинством, связанным с большими значениями коэффициента разделения, обе они требуют использования катализатора, в качестве которого предложено применять амид или метиламид калия. В присутствии таких катализаторов процесс становится чрезвычайно взрывоопасным. Поэтому их использование на сегодняшний день ограничено созданием лишь небольших опытных установок, большинство из которых после непродолжительной эксплуатации были закрыты.

3. Использование методов разделения изотопов водорода для решения других задач

3.1. Детритизация тяжеловодных и легководных тритийсодержащих отходов, кондиционирование тяжелой воды

Выше уже отмечалось, что длительная эксплуатация ядерных объектов привела к появлению большого количества различных тритийсодержащих водных отходов. Их наличие в технологических циклах, во-первых, увеличивает дозовую нагрузку на обслуживающий персонал, а, во-вторых, приводит к значительным затратам, связанным с долговременным хранением больших объемов отходов. Поэтому в последние годы все более широкое применение для снижения концентрации трития и уменьшения количества отходов начал находить процесс ХИО в системе «вода-водород» в однотемпературном варианте. На рис. 4 приведены принципиальные схемы установок, целью использования которых является либо снижение концентрации трития в тяжелой воде (рис. 4,а), либо уменьшение количества тритийсодержащих отходов за счет получения тритиевых концентратов.

Отличие этих схем заключается в том, что в первом случае целевой продукт – тяжелая вода с пониженным содержанием трития – отбирается из верхнего узла обращения потоков, а во втором – концентрат трития в легкой воде – из нижнего узла обращения потоков. В обоих случаях в качестве нижнего узла обращения потоков используется электролизер.

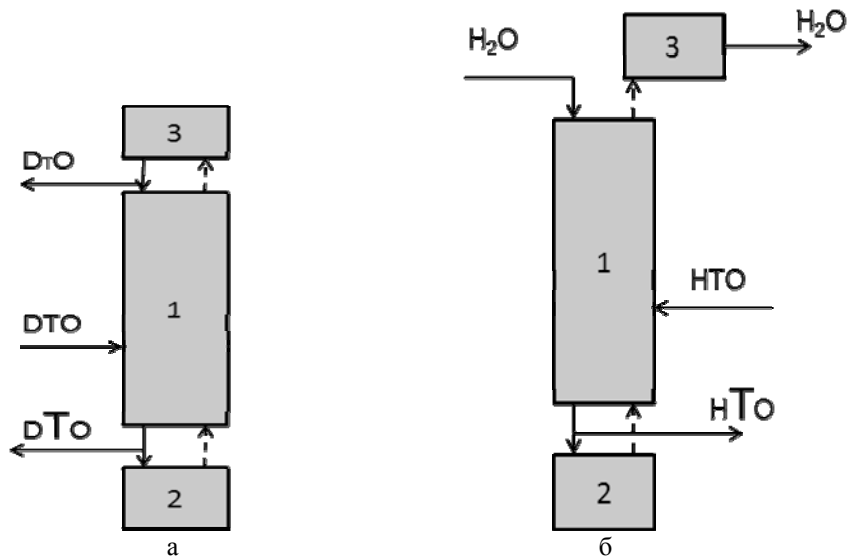


Рис. 4. Схемы установок детритизации тяжелой воды (а) и получения легководных тритиевых концентратов (б): 1 – колонна ХИО; 2 – электролизер; 3 – узел окисления водорода

Процесс по схеме 4,а в настоящее время реализован в Канаде, Корее, России. Особенно большое внимание ему уделяется в Канаде, т. к. предполагается использовать его как штатный для детритизации тяжеловодного теплоносителя реакторов CANDU. Использование процесса по схеме 4,б планируется в Канаде, Великобритании и Франции для переработки отходов тритированной воды, возникающих при эксплуатации бассейна выдержки ТВЭЛ ядерного реактора (Канада) или опытных термоядерных реакторов – существующего реактора JET (Великобритания) и проектируемого ITER (Франция).

В России в течение уже 15 лет в ПИЯФ им. Б. Константинова (г. Гатчина) работает установка кондиционирования тяжеловодных отходов, работающая по схемам 4,а и 4,б. Для получения тяжелой воды с концентрацией 99,8–99,9 ат.% используются отходы, содержащие не ниже 40 ат.% дейтерия. Первоначально из сырья извлекается протий (схема 4,б), а затем – тритий (схема 4,а).

Следует отметить, что при разделении трехкомпонентной изотопной смеси (протий-дейтерий-тритий) необходимо принимать во внимание концентрационную зависимость коэффициентов разделения, особенно резкую для процесса детритизации (табл. 2).

Как видно из таблицы, если в области малых концентраций дейтерия коэффициент разделения для смеси протий-тритий значительно больше, чем для смеси протий-дейтерий, то в области высоких концентраций дейтерия картина обратная. Отсюда следует, что с термодинамической точки зрения процесс ХИО в системе «вода-водород» особенно выгоден в случае детритизации легкой воды.

Таблица 2

Зависимость коэффициентов разделения в трехкомпонентных изотопных смесях от концентрации дейтерия. $T = 328 \text{ K}$

D , ат.%	0	10	50	99,9
α_{HD}	3,22	3,07	2,84	2,78
α_{T}	5,40	5,01	3,40	1,57

Ранее уже отмечалось, что процесс ХИО в этой системе является каталитическим и использует гетерогенный гидрофобный катализатор. По существу процесс изотопного обмена между жидкой водой и водородом проходит в две стадии (X – D или T):

$\text{H}_2\text{O}_{\text{пар}} + \text{HX}_{\text{газ}} \leftrightarrow \text{HXO}_{\text{пар}} + \text{H}_{2,\text{газ}}$ – каталитический изотопный обмен (КИО),

$\text{HXO}_{\text{пар}} + \text{H}_2\text{O}_{\text{ж}} \leftrightarrow \text{H}_2\text{O}_{\text{пар}} + \text{HTO}_{\text{ж}}$ – фазовый изотопный обмен (ФИО).

Для реализации такого двухстадийного процесса колонны изотопного обмена заполняются смесью гидрофобного катализатора и металлической гидрофильной насадки, имеющей развитую поверхность контакта между жидкой водой и ее паром. При этом наличие гидрофобных элементов в колонне приводит к нарушению гидродинамического режима при противоточном движении парогазовой смеси и жидкой воды, что приводит к уменьшению пропускной способности колонны (площадь сечения колонны должна быть увеличена как минимум вдвое по сравнению с заполнением колонны только гидрофильной насадкой).

В связи с этим в России проводится разработка контактных устройств принципиально другого типа, в которых парогазовый и жидкий поток физически разделены (рис. 5). В этом контактном устройстве процесс ФИО проходит через проницаемую для паров

воды, но непроницаемую для водорода мембрану, а реакция КИО протекает на катализаторе, который в таком устройстве может быть и гидрофильным.

Разделительные установки, использующие такие контактные устройства, пока не выходят за рамки укрупненных лабораторных.

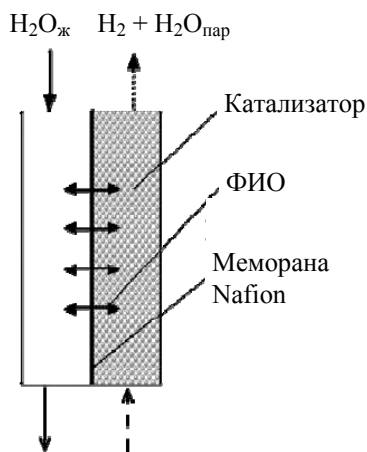


Рис. 5. Принципиальная схема контактного устройства мембранного типа

3.2. Детритизация вентиляционных и технологических газовых потоков

На сегодняшний день на крупных объектах, имеющих дело с большим количеством трития, реализуется комплексная схема детритизации газовых потоков, приведенная на рис. 6.

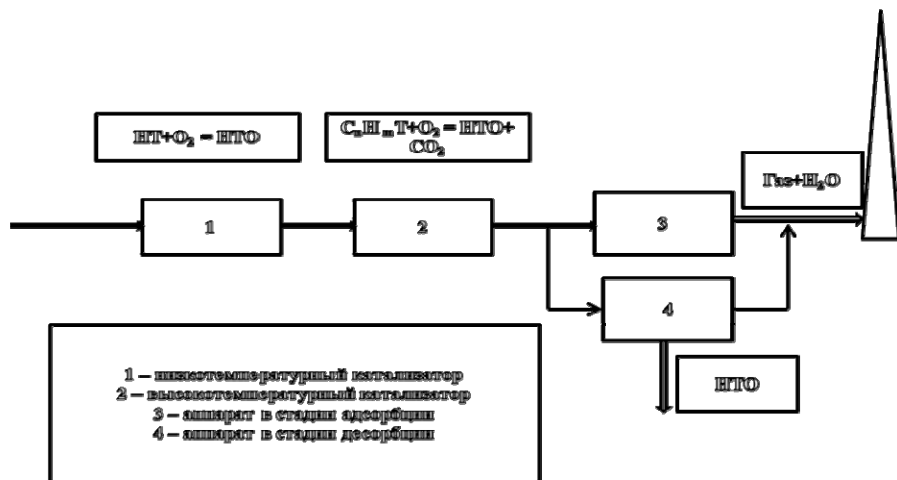


Рис. 6. Комплексная схема детритизации газов

Эта схема предусматривает первоначальное каталитическое окисление тритированных водорода и органических соединений до воды (реакторы 1 и 2) с последующим удалением паров тритированной воды методом адсорбции на молекулярных ситах (адсорберы 3 и 4). Очищенный таким образом газ либо возвращается в технологический цикл, либо сбрасывается в атмосферу.

Однако процесс детритизации газов адсорбционным методом имеет ряд недостатков, связанных, прежде всего, со значительными затратами энергии на стадию десорбции воды из адсорбента. В России, начиная с 2000 года, разрабатывается альтернативная технология удаления тритированных паров из газов. Эта технология основана на процессе фазового изотопного обмена воды (рис. 7).

Достоинство этого метода заключается, в частности, в том, что процесс ФИО сопровождается изотопным эффектом, при котором равновесная концентрация трития в воде выше, чем в паре (при $T = 298 \text{ K}$ $\alpha = 1,09$). Это означает, что принципиально при его использовании количество образующихся вторичных радиоактивных отходов может быть даже меньше, чем количество тритированных паров воды в очищаемом газе:

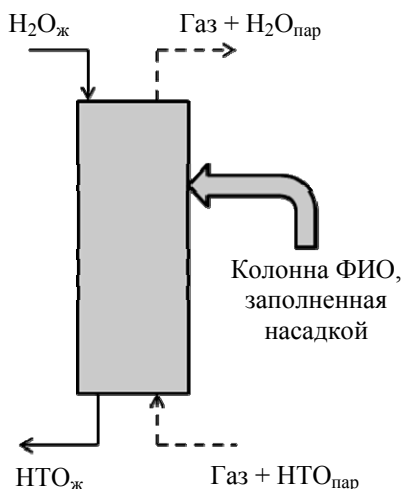


Рис. 7. Схема процесса удаления паров тритированной воды из газов методом ФИО

даже меньше, чем количество тритированных паров воды в очищаемом газе:

$$G_{\text{НТО,пар}} = G_{\text{газ}} \left[\frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{(P_{\text{атм}} - P_{\text{H}_2\text{O}})} \right],$$

$$L_{\text{НТО,min}} \text{ ФИО} = G_{\text{НТО,пар}} / \alpha_t \leq (L_{\text{НТО,min}})_{\text{адсорб.}}$$

Проведенные исследования показали, что процесс ФИО эффективно проходит при температуре, не выше комнатной, следовательно он практически не требует энергетических затрат, а степень очистки газа может быть получена любой за счет изменения высоты колонны. На рис. 8 приведена расчетная зависимость степени очистки газа ($DF = [T]_{\text{исх.}} / [T]_{\text{кон.}}$) от отношения потоков пара в газе и потока жидкой воды на орошение колонны $\lambda = G_{\text{НТО,пар.}} / L_{\text{H}_2\text{O}}$, построенная на основе экспериментальных данных по эффективности массообмена в колонне ФИО. Расчетное уравнение приведено ниже:

$$DF = \left[\frac{\lambda}{(\alpha - \lambda)} \right] \left[(\alpha/\lambda)^n - 1 \right].$$

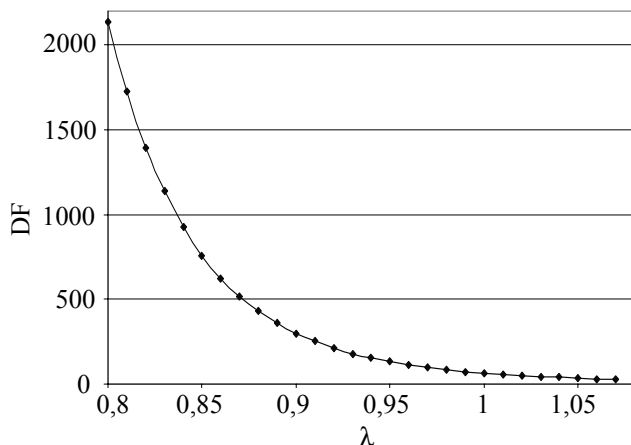


Рис. 8. Зависимость степени очистки газа от отношения потоков пара и воды.
 $T_{\text{кол.}} = 20 \text{ }^\circ\text{C}$, $H_{\text{кол.}} = 2$

В табл. 3 проведено сравнение метода ФИО с адсорбционной очисткой газов.

Таблица 3

Сравнение методов удаления паров тритированной воды из газов

	Адсорбция	ФИО
Рабочий режим	Периодический	Непрерывный
Технологическая схема	Сложная	простая
Затраты энергии	Большие (десорбция воды проводится при температуре около $350 \text{ }^\circ\text{C}$)	Незначительные (рабочая температура – комнатная)
Количество вторичных РАО	$= G_{\text{НТО,газ}}$	$< G_{\text{НТО,газ}}$

Учитывая несомненные преимущества метода ФИО по сравнению с адсорбционным, в настоящее время этот процесс принят для проектирования системы очистки вентиляционных газов реактора ITER.

3.3. Разделение двойных и тройных газовых смесей изотопов водорода

Для решения разнообразных задач разделения газовых изотопных смесей водорода для случаев переработки больших потоков чаще всего используется уже рассмотренный выше метод криогенной ректификации водорода. В настоящее время совершенствование этой технологии ведется по пути решения ряда инженерных задач и разработки компьютерных программ для управления процессом разделения многокомпонентных изотопных смесей и его оптимизации.

При малых перерабатываемых потоках используются также методы хроматографии и термодиффузии. Первый из них основан на различной адсорбционной способности изотопнозамещенных молекул водорода на различных адсорбентах (цеолитах, углях, специально синтезированных сорбентах), второй – на различной скорости диффузии молекул в градиентном температурном поле. Следует также упомянуть реализованный в 80–90 годах в России метод, основанный на противоточном процессе разделения в системе «гидрид металла (например, палладия) – водород». Его оригинальность заключается в том, что в разделительной установке реализован псевдо противоток фаз: твердая фаза остается неподвижной, а зоны сорбции-десорбции водорода перемещаются относительно нее.

3.4. Перевод газовых изотопных смесей водорода в жидкую фазу

Задачи перевода газообразного водорода в воду возникают при необходимости утилизации газообразных дейтерийсодержащих отходов с целью сокращения их объема или последующего разделения методом, в котором сырьем является вода. Для осуществления этого процесса в России разработан каталитический конвертор, использующий отечественный гидрофобный катализатор. Схема конвертора приведена на рис. 9.

В реактор 1 загружена смесь катализатора и гидрофильной насадки. Насосом 2 из емкости в реактор подается вода. Газовая изотопная смесь подается в реактор в его средней части, а сверху в реактор вводится окислитель (кислород или воздух). На катализаторе осуществляется реакция окисления водорода, причем все тепло этой реакции снимается циркулирующей через реактор водой. Температура в реакторе поддерживается за счет передачи тепла реакции, охлаждающей воду в теплообменнике 3. Вода, образовавшаяся при окислении водорода, накапливается в емкости.

Созданный в РХТУ реактор с производительностью по водороду $3,5 \text{ м}^3/\text{ч}$ прошел опытно-промышленные испытания и продемонстрировал надежность своей работы. Помимо задачи перевода газовых изотопных смесей водорода в воду, реактор рекомендуется для использования в качестве верхнего узла обращения потоков в установках, работающих по технологии ХИО в системе вода-водород (рис. 4,а и б), а также как высокоэффективного источ-

ника низкопотенциального тепла (температура воды в реакторе может изменяться в диапазоне 50–90 °С).

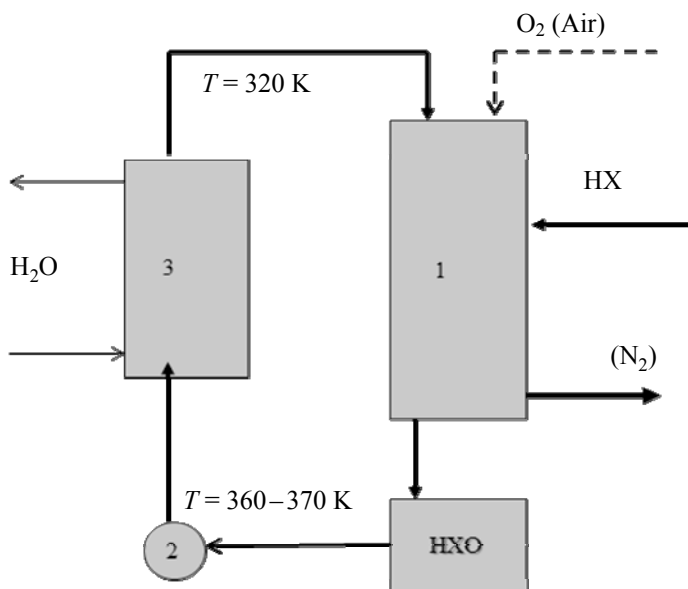


Рис. 9. Схема низкотемпературного каталитического конвертора водорода в воду

4. Заключение

Таким образом, спектр проблем, связанных с разделением изотопов водорода, связан не только с современным этапом развития ядерной энергетики, но и с перспективами освоения управляемого термоядерного синтеза. При этом задача как получения дейтерия, так и извлечения и концентрирования трития может быть решена только с использованием технологий, основанных на физико-химических методах разделения. В настоящее время в мире продолжают работы, направленные на создание новых и совершенствование существующих технологий разделения, и Россия сегодня располагает современными технологиями, позволяющими проводить работы по разделению изотопов водорода для решения широкого круга практических задач.