

емного сжатия (~22%) произошло за счет уменьшения межкристаллитной пористости, по-видимому, путем спрямления пачек графитоподобных слоев.

Заключение. Подтвержден эффект значительного радиационного сжатия образцов стеклоуглерода СУ-1300, СУ-2000, стабильно сохраняющегося при облучении до флюенса нейтронов $3,6 \cdot 10^{26} \text{ м}^{-2}$ при 360—400 °С. Показано, что радиационная усадка вызвана уплотнением пачек графитоподобных слоев и уменьшением молекулярной пористости. Установлено, что повышение температуры получения стеклоуглерода с 1300 до 2000 °С приводит к уменьшению графитируемости материала и соответственно усадки под действием облучения. Стеклоуглерод СУ-2000 можно рассматривать в качестве материала конвективных труб графитового расплавно-солевого реактора.

Наличие гомогенной, квазиаморфной структуры, молекулярной пористости дает основание предположить, что достигнутое состояние материала при нейтронном облучении может существовать неопределенно долго. Необходимы дальнейшие исследования.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Фялков А.С. Углерод, межслоевые соединения и композиты на его основе. М., Аспект-пресс, 1997. 718 с.
2. Белоусов И.Г. Высокотемпературный расплавно-солевой реактор в системе ядерного обеспечения технологических процессов. — В сб.: Атомно-водородная энергетика и технология, 1984, вып. 6, с. 128—185.
3. Виргильев Ю.С., Асатуров С.А., Куроленткин Е.И., Макаренченко В.Г. Изменение структуры стеклоуглерода при радиационном воздействии. — Химия твердого топлива, 1992, № 3, с. 106—112.
4. Воробьев С.А., Лебедев И.Г. Рентгеноструктурный анализ углеграфитовых материалов после реакторного облучения. — Труды ГНЦ РФ—НИИАР, Димитровград, 1998, вып. 4, с. 66—80.

Поступила в Редакцию 18.01.02

УДК 621.039.332

ДЕЗАКТИВАЦИЯ ВОД, СОДЕРЖАЩИХ ТРИТИЙ, РЕКТИФИКАЦИОННЫМИ МЕТОДАМИ

Егоров А.И., Тюнис В.М.

(Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова)

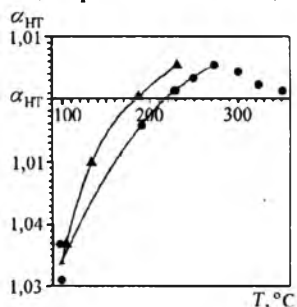
Тритий образуется в ядерных реакторах при тройном делении урана и плутония и взаимодействии нейтронов с ядрами дейтерия, лития и бора. В виде изотопной примеси он всегда присутствует в реакторных водах и технологических растворах от переработки ядерного топлива. Больше всего трития до 30 Ки/л содержит замедлитель и теплоноситель тяжеловодных реакторов [1], в воде легководных реакторов его содержание заметно ниже — 10^{-3} — 10^{-4} Ки/л, что тем не менее существенно выше нормы, которая установлена для вод, сбрасываемых в окружающую среду [2]. Из-за утечек вокруг АЭС и радиохимических заводов обычно образуются пятна тритиевой активности [3].

Естественная генерация трития в природе делает его постоянным компонентом биоты, и все живые организмы адаптированы к действию малой дозы низкоэнергетического излучения трития. Хранение тритиевых вод до распада в подходящих геологических формациях, разбавление и рассеяние в гидросфере Земли могли бы остаться основным способом детритизации вод на долгие годы. Однако с вводом в действие НРБ-99 резко с $2 \cdot 10^{-6}$ Ки/л до $2 \cdot 10^{-7}$ Ки/л понижено предельное содержание трития в водах, поступающих в окружающую среду. При дальнейшем ужесточении норм атомные предприятия будут вынуждены перейти от рассеяния трития к его выделению и

изоляции. Более всего для этой цели подходят ректификационные установки — они просты, надежны и хорошо вписываются в реакторное хозяйство.

Основными параметрами ректификационного процесса служат коэффициент разделения α , предельный поток пара через единицу сечения колонны $Q_{пр}$ и высота эквивалентной теоретической тарелки. При создании крупномасштабного производства тяжелой воды были исследованы различные ректификационные процессы разделения водорода и дейтерия. Однако накопленных данных недостаточно для расчета и проектирования детритизационных установок. Это обусловлено тем, что из-за различия в межмолекулярном взаимодействии коэффициента разделения соединений водорода и трития заметно отличаются от коэффициентов разделения соединений водорода и дейтерия. Необходимо экспериментально определить коэффициенты α_{HT} для основных систем, используемых в ректификационных установках. Только на основе этих данных можно провести всестороннее сравнение разделительных процессов для детритизации реакторных, технологических и сбросных вод.

Ректификация воды. В настоящее время ректификация воды H_2O-D_2O стала основным методом промышленного производства тяжелой воды в Канаде [4]. После предварительного обогащения дейтерия двухтемпературным обменом D_2O доводят до реакторной чистоты (99,7%) в ректификационных колоннах при слегка пониженном давлении. Такая схема разделения позволяет производить тяжелую воду на АЭС за счет утилизации тепла пара низкого давления. Экспериментально измерено давление насыщенного пара над H_2O и D_2O в интервале 0—370 °C [5]. По этим данным можно рассчитывать коэффициент разделения α_{HD} во всей области существования жидкой воды (рис. 1). Наблюдается значительное расхождение экспериментальных и расчетных данных при давлении, превышающем 10 МПа [6].



Р и с. 1. Зависимость коэффициента разделения α от температуры в ректификационной колонне для системы H_2O-NTO (▲), H_2O-NDO (●)

Коэффициент разделения α_{HT} при ректификации воды H_2O-NTO измерен при давлении ≤ 100 кПа [7] и при 50—3000 кПа методом стандартной колонки [8]. При нормальном давлении усредненное значение $\alpha_{HT} = 1,028$. Из рис. 1 видно, что у смеси H_2O-NTO наблюдается инверсия коэффициента разделения — при низком давлении (< 1000 кПа) НТО концентрируется в кубе колонны, при высоком (> 2500 кПа) становится более летучей, чем H_2O , и тритий концентрируется в верхней части колонны.

Таким образом, ректификационные установки для разделения смеси H_2O-NTO могут быть, в принципе, низкого или высокого давления. При создании детритизационных установок низкого давления можно использовать опыт, накопленный при производстве тяжелой воды [9]. Детритизационная ректификационная колонна должна состоять из многих строго вертикальных обменных колонок, заполненных спирально-призматической насадкой. Проволочные спиральки такой насадки треугольного или овального сечения навивают и нарубают на быстроходных станках. Диаметр колонок не должен превышать 8—10 см. Колонки с насыпной насадкой обязательно должны содержать флегмораспределители через каждые 1,4—1,8 м высоты. В противном случае поток пара выдавит поток флегмы к стенкам колонки, и эффект разделения уменьшится. У правильно заполненных колонок высота эквивалентной теоретической тарелки не превышает 3—4 см, рабочий поток пара $Q_p \geq 0,2$ кг/см².

Нижние, свободные концы колонок, на внешней стороне которых конденсируется греющий пар, служат испарителями флегмы, верхние охлаждаются оборотной водой.

Питание в каждую колонку подается по капиллярам в виде пара, концентрат НТО отбирается из нижнего конца колонки. Питание и отбор проводятся отдельными порциями с помощью дозирующих устройств, управляемых процессором. Несмотря на грандиозность, детритизационные колонны этого типа нагреваются паром низкого давления — и в этом их главное и неоспоримое преимущество.

Ректификация аммиака. Разделение водорода и дейтерия при дистилляции смеси $\text{NH}_3\text{—ND}_3$ исследовано в работе [10]. Показано, что дейтерий концентрируется в жидкой фазе — коэффициент разделения при этом зависит как от давления, так и от изотопного состава смеси:

$$\ln \alpha_{\text{HD}} = 0,0395 - 0,0128(x - 0,424) - 0,0125 P/P_0,$$

где x — мольная доля ND_3 в смеси $\text{NH}_3\text{—ND}_3$; P — давление в системе; P_0 — нормальное давление.

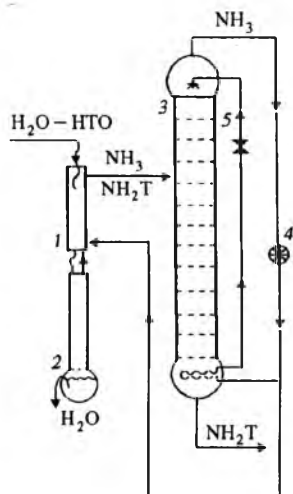
Из этой формулы следует, что эффект разделения водорода и дейтерия при ректификации аммиака близок к эффекту разделения при ректификации воды. При переходе к тритиевым системам ситуация меняется — ректификация аммиака значительно эффективнее, чем воды. Для определения коэффициента разделения α_{HT} была проведена серия перегонок смеси $\text{NH}_3\text{—NH}_2\text{T}$ при нормальном давлении. Исходная смесь содержала тритий в концентрации $6 \cdot 10^{-4}$ Ки/л. Концентрацию NH_2T во фракциях определяли сцинтилляционным методом. Измерения показали, что при дистилляции смеси $\text{NH}_3\text{—NH}_2\text{T}$ коэффициент разделения водорода и трития равен 1,05, т.е. заметно выше, чем при ректификации воды.

В полной мере преимущества ректификации аммиака проявляются при детритизации обмывочных, сбросных и им подобных вод, которые содержат неорганические примеси, органические загрязнения и моющие средства. Дистиллят таких вод пенится в колоннах для ректификации воды даже после предварительной очистки.

Для детритизации вод, содержащих примеси, можно рекомендовать процесс, основанный на извлечении трития в газообразный аммиак с последующей разгонкой изотопных форм аммиака в ректификационной колонне. На рис. 2 представлена схема такой установки. В обменной колонне 1 газообразный аммиак извлекает тритий из стекающей воды $\text{H}_2\text{O—НТО}$. Детритизованный водный раствор перетекает в горячую колонну 2, где встречный поток водяного пара отдувает увлеченный аммиак обратно в колонну 1. Детритизованная и разбавленная конденсатом пара вода сбрасывается в канализацию или используется для технических нужд.

Газообразная смесь $\text{NH}_3\text{—NH}_2\text{T}$, вышедшая из обменной колонны 1, после охлаждения и осушки вводится в точку питания аммиачной ректификационной колонны, где разгоняется на чистый NH_3 и концентрат NH_2T .

Энергетические затраты аммиачного детритизационного процесса можно существенно уменьшить, если ректификационная колонна будет работать с конверсией тепла, как холодильная машина. Для этого компрессор 4 должен отбирать детритизованный аммиак из головы колонны и сжимать его — сжатый и нагретый газ направляется в куб колонны, где охлаждается, отдавая тепло через стенки теплообменника кипящему аммиаку. Полученная флегма через дроссель 5 возвращается в ректификационную колонну для орошения насадки, часть аммиака направляется в обменную колонну 1 для извлечения трития из радиоактивной воды. Тритиевый



Р и с. 2. Схема установки для аммиачной детритизации воды

концентрат отбирается из куба ректификационной колонны 3 и после дополнительного обогащения в малой колонке переводится в тритиевую воду или гидрид титана для хранения.

Опытная установка для аммиачной детритизации воды испытана в Петербургском институте ядерной физики. Радиоактивные сбросные воды содержали соли, моющие средства и органические загрязнения и складывались из технологических стоков реактора ВВР-М и радиохимических лабораторий. Предварительная очистка сбросов включала операции фосфатного умягчения и перегонки воды в вертикальном выпарном аппарате.

На протяжении нескольких месяцев дезактивировали пробы реального дистиллята сбросных вод. Обменные и ректификационные колонки были заполнены спирально-призматической насадкой треугольного сечения $3 \times 3 \times 0,25$ см из стали 12X18XН10ХТ. Высота слоя насадки в колонке 1 — 50 см, в колонке 2 — 40 см. Средняя концентрация трития на входе в колонку 1 10^{-4} Ки/л, на выходе $\leq 2,5 \cdot 10^{-6}$ Ки/л. Кислотность дистиллята сбросных вод находилась в интервале pH 5—5,5, дезактивированной воды на выходе — pH 7,5—7,8. Скорость обмена атомов водорода в системе $\text{NH}_3\text{—H}_2\text{O}$ была высокой — на 10 обменных ступенях эквимольный поток аммиака извлекал из воды не менее 98% трития. Кипение аммиака в ректификационной колонке протекало устойчиво, пенообразования не наблюдалось ни в одном эксперименте. Высота эквивалентной теоретической тарелки колонки диаметром 3,2 см равнялась 4,5 см, т.е. была примерно в 2 раза больше, чем при ректификации воды.

Аммиак как рабочее вещество детритизационной установки выгодно отличается своими свойствами — для него характерны высокое атомное содержание водорода и низкая коррозионная активность. Для аммиака разработана техника тепловой конверсии, которая позволяет уменьшить энергетические затраты на разделительный процесс. И, наконец, что имеет немаловажное значение, все необходимые узлы аммиачных холодильных машин нужной мощности производятся промышленностью.

Ректификация азеотропной смеси $\text{H}_2\text{O—HNO}_3$. Ректификация азеотропной смеси воды и азотной кислоты сопровождается значительным эффектом разделения изотопов водорода, пар при этом аномально обогащается самыми тяжелыми молекулами.

Азеотропная смесь 1 М H_2O и 0,64 М HNO_3 кипит при 121 °С, азеотропная смесь 1 М D_2O и 0,613 М DNO_3 — при более низкой температуре 118,2 °С [11]. Серия перегонок азеотропной смеси $\text{H}_2\text{O—H}_2\text{O—HNO}_3$ показала, что тритий концентрируется в летучей фракции с коэффициентом разделения 1,098, при ректификации азеотропной смеси $\text{D}_2\text{O—D}_2\text{O—DNO}_3$ коэффициент разделения равен 1,039. Изотопное равновесие по водороду в системе вода—азотная кислота устанавливается мгновенно.

Многолетние испытания лабораторных устройств показали, что есть материалы, предельно стойкие к действию горячих растворов азотной кислоты, в частности, к ним относится реакторный сплав циркония с 2,5% ниобия. Смеси $\text{H}_2\text{O—HNO}_3$ устойчивы к действию излучения трития. Наконец, можно так организовать процесс разделения, что детритизационная установка будет запитываться водой и выдавать продукты разделения в виде воды.

На рис. 3 приведена схема такой установки. Она состоит из обменной колонны 1, ректификационной колонны 2 и колонны 3 для глубокой очистки H_2O от следов HNO_3 . Исходная смесь $\text{H}_2\text{O—H}_2\text{O}$ или $\text{H}_2\text{O—HNO}_3\text{—H}_2\text{O}$ поступает в колонну 1 в виде перегретого пара при 120 °С. Сверху в колонну подается детритизованный азеотроп $\text{H}_2\text{O—HNO}_3$, взятый из куба ректификационной колонны 2. Стекающий азеотроп извлекает тритий из перегретого водяного пара, горячий азеотроп, насыщенный тритием, вводится в точку питания ректификационной колонны. Небольшой избыток

H_2O , попавший в азеотроп, выносится в голову колонны, поэтому в дефлегматоре концентрируется смесь H_2O —НТО, которая представляет собой обогащенный тритием продукт разделения. Обедненный тритием пар H_2O поступает в колонну 3, где стекающая сверху флегма увлекает следовые количества азотной кислоты в обменную колонну 2. Детритизованный пар, вышедший из колонны 3, используется для технических нужд или конденсируется в детритизованную воду. В тех случаях, когда исходная вода содержит примесь азотной кислоты, детритизованная 14 М HNO_3 отбирается непосредственно из куба ректификационной колонны.

Ректификация молекулярного водорода. Ректификация молекулярного водорода — это наиболее эффективный метод ректификационного разделения изотопов водорода. Его используют для производства дейтерия и детритизации тяжелой воды [12].

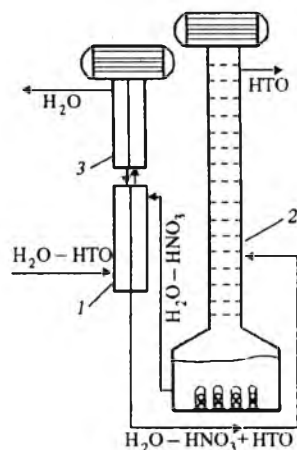
При нормальном давлении коэффициент разделения смеси H_2 —НТ составляет 1,65, для смеси D_2 —ДТ — 1,16. Технологическая схема процесса разделения смесей H_2 —НД и H_2 —НТ строится с использованием конверсии тепла, аналогично схеме рис. 2. Для разделения смеси D_2 —ДТ применяют более сложную схему с гелиевым охлаждением дефлегматора.

Высокий коэффициент разделения по существу единственное преимущество ректификации жидкого водорода. Молекулярный водород не вступает в реакцию изотопного обмена с водой без подходящего катализатора. Для извлечения трития из воды приходится выводить часть холодного водорода из ректификационной колонны, нагревать и пропускать противотоком к потоку тритированной воды в присутствии катализатора. После обмена с водой и насыщения тритием водород необходимо очистить от примеси водяного пара, азота и особенно кислорода, снова охладить до -252°C и только потом ввести в ректификационную колонну. В качестве альтернативного метода получения смеси H_2 —НТ можно использовать электролиз воды в диафрагменном электролизере.

Трудности ректификации жидкого водорода связаны с крайне низкой плотностью водородной флегмы (0,07 г/л), что налагает ограничения на конструкцию и режим работы ректификационной колонны. С этой точки зрения процесс ректификации жидкого дейтерия существенно проще. Наконец, следует остановиться на особенностях требований технической безопасности: помещение для размещения водородной детритизационной установки должно отвечать сразу двум достаточно противоречивым условиям — взрывобезопасности и герметичности после взрыва.

Заключение. Анализ процессов детритизации показывает, что разделение водорода и трития не отличается от разделения двух химических элементов-аналогов и возможно с помощью простейших ректификационных устройств. Энергетические ядерные реакторы, которые являются мощным и стабильным источником пара, целесообразно снабжать колоннами для ректификации воды H_2O —НТО. Для детритизации технологических вод радиохимических заводов можно использовать ректификацию азеотропной смеси H_2O —НТО— HNO_3 . Воды, содержащие органические и неорганические примеси и моющие средства, можно детритизовать с помощью процесса, включающего извлечение трития в аммиак и ректификацию смеси NH_3 — NH_2T .

Для детритизации тяжелой воды можно использовать низкотемпературную ректификацию смеси D_2 —ДТ или азеотропную ректификацию D_2O —ДТО— DNO_3 .



Р и с. 3. Схема установки для азеотропной детритизации воды

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке губернатора Ленинградской области.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Holtslander W., Harrison T., Goyette V., Miller Y. Recovery and packaging of tritium from Canadian heavy water reactors. — *Fus. Technol.*, 1985, v. 8, № 2, p. 2473—2477.
2. Ионизирующее излучение, радиационная безопасность (НРБ-99), СП 2.6.1.758-99. М., Минздрав России, 1999.
3. Носов А.В., Мартынова А.М., Шабанов В.Ф. и др. Исследование выноса трития водотоками с территории Красноярского ГХК. — *Атомная энергия*, 2001, т. 90, вып. 1, с. 77—80.
4. Galley M., Bancroft A. Canadian Heavy Water Production from 1970 to 1980—1981. Atomic Energy of Canada Limited, AECL-7429, 1982.
5. Казавчинский Я.З., Кессельман П.М., Кириллин В.А. и др. Тяжелая вода (теплофизические свойства). М.—Л.: Энергия, 1965.
6. Производство тяжелой воды в капиталистических странах. АИНФ 115(ОБ). М., ЦНИИатоминформ, 1971, с. 70—71.
7. Тритий. АИНФ 149(П). М., ЦНИИатоминформ, 1971, с. 8.
8. Зельвенский Я.Д., Коваленко А.Е., Тимашев А.П., Егурнов В.А. Коэффициент разделения жидкость—пар разбавленных растворов DTO в D₂O. — *Атомная энергия*, 1974, т. 36, вып. 5, с. 396—397.
9. Research and Development in Engineering. Atomic Energy of Canada Limited, AECL-5828, 1978.
10. Petersen G., Benedict M. Deuterium enrichment in the distillation of ammonia. — *Nucl. Sci. Engng*, 1963, v. 15, p. 90—97.
11. Holmberg K. Physical properties of isotopic forms of some inorganic acid-water azeotropes. — *Acta Chemica Scandinavica*, 1960, v. 14, p. 1660—1666.
12. Андреев Б.М., Зельвенский Я.Д., Катальников С.Г. Тяжелые изотопы водорода в ядерной технике. М.: ИздАт, 2000. 302 с.

Поступила в Редакцию 12.10.01

УДК 621.039.31

УТОЧНЕННОЕ УРАВНЕНИЕ ДЛЯ АНАЛИЗА РАЗДЕЛЕНИЯ БИНАРНОЙ СМЕСИ ИЗОТОПОВ В ГАЗОВОЙ ЦЕНТРИФУГЕ МЕТОДОМ УСРЕДНЕНИЯ ПО РАДИУСУ

Токманцев В.И. (Уральский гос. техн. ун-т)

В настоящее время основным методом аналитического описания центробежного разделения изотопов при известном поле гидродинамических параметров является метод усреднения по радиусу [1—9]. Однако, несмотря на многочисленные модификации, до сих пор не ясны пределы его применения, в особенности по отношению к размеру потока питания и интенсивности радиальных конвективных потоков, что не позволяет уверенно использовать классические модели [1—5] при решении оптимизационных задач на современном уровне [9].

В классической теории Онзагера—Козна [1—3] при упрощении уравнения диффузии удерживают малые бародиффузионные слагаемые, но пренебрегают радиальным различием концентрации и осевым диффузионным потоком того же порядка малости. Такой приближенный подход не позволяет выявить все аспекты влияния конвективных потоков на разделение и приводит к нарушению граничных условий для радиального компонента диффузионного потока. Указанные граничные условия могут быть удовлетворены путем учета осевого компонента диффузионного потока [4, 5]. Однако при этом в исследованиях [1—4] предполагается малость потока питания, а приближение [5] справедливо только для длинных центрифуг.

Во всех вариантах теории, как правило, пренебрегают вкладом в перенос изотопа радиальных конвективных потоков [1—5]. В работе [6] сделана попытка обосновать метод усреднения по радиусу для произвольных радиальных потоков массы путем раз-