

НОВЫЕ МЕМБРАННЫЕ КОНТАКТНЫЕ УСТРОЙСТВА ДЛЯ ДЕТРИТИЗАЦИИ ВОДНЫХ ТРИТИЙСОДЕРЖАЩИХ ОТХОДОВ

И. Л. Растунова, А. Ю. Чеботов

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

Статья поступила в редакцию 24 ноября 2021 г.

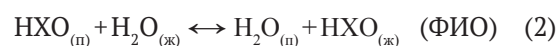
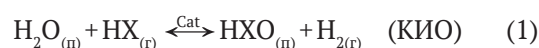
В статье представлены новые контактные устройства с мембраной типа Nafion для детритизации водных низкоактивных отходов методом изотопного обмена в системе вода – водород. Конструкция таких контактных устройств открывает перспективы для создания мобильных установок очистки от трития водных радиоактивных отходов, подлежащих длительному хранению, с одновременным уменьшением их объемов.

Ключевые слова: радиоактивные отходы, тритийсодержащие водные отходы, детритизация, мембранные контактные устройства, мембрана Nafion.

Среди проблем обращения с техногенными радионуклидами особое место занимает тритий (Т, ^3H) — радиоактивный изотоп водорода, мягкий β -излучатель с периодом полураспада 12,35 года. Выделение этой темы в качестве отдельного направления обусловлено специфическими особенностями трития, в первую очередь тем, что он в составе практически любых водородсодержащих веществ, главным образом воды, может, поступая из окружающей среды, оказывать повреждающее и мутагенное воздействие на организм человека. Образование техногенного трития происходит при эксплуатации ядерных установок гражданского и военного назначения, на предприятиях по производству ядерного оружия и переработке отработавшего ядерного топлива, а также в различных научных центрах, ведущих исследования в области радиохимии и радиационной химии. Для снижения дозовой нагрузки на персонал и минимизации экологического ущерба необходимо

проводить очистку от трития образующихся жидких радиоактивных отходов с использованием специальных физико-химических методов разделения изотопов водорода, одним из которых является химический изотопный обмен (ХИО) в системе вода – водород.

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 (ФИО) воды:



где Х — тяжелый изотоп водорода: дейтерий (D) или тритий (T).

Традиционные контактные устройства насадочного типа, применяемые в противоточных разделительных установках для изотопного обмена в системе вода — водород, представляют собой послойную загрузку или равномерную смесь гидрофобного катализатора и гидрофильной насадки. Для осуществления этого процесса в ряде стран мира (Канаде, Японии, России, Бельгии, Румынии и др.) были созданы платинированные гидрофобные катализаторы, не теряющие свою активность при контакте с жидкой водой [1–4]. Следует отметить, что такие контактные устройства вследствие гидрофобных свойств частиц катализатора обладают невысокой пропускной способностью, что ограничивает применение технологии ХИО относительно маломасштабными задачами разделения изотопов водорода, а также требуют вертикального расположения разделительных колонн высотой порядка десяти метров [1, 4].

В РХТУ им. Д. И. Менделеева в последние годы разрабатывается контактное устройство мембранного типа (КУМТ), в котором реализовано пространственное отделение катализатора, через который проходит парогазовый поток, от потока жидкой воды с помощью мембраны, проницаемой для молекул воды [5, 6]. При этом стадия КИО происходит в парогазовом пространстве, а ФИО — на поверхности мембраны. Такая конструкция позволяет повысить пропускную способность контактных устройств и не требует их вертикального расположения для организации противоточного процесса разделения.

На рис. 1 представлены принципиальные схемы контактных устройств с плоскими (рис. 1а) и трубчатыми (рис. 1б) мембранами.

В табл. 1 представлены сравнительные характеристики: объем КУМТ ($V_{\text{КУМТ}}$) и объем катализатора ($V_{\text{кат.}}$), число единиц переноса (ЧЕП, N_y) и коэффициент массопередачи (K_{oy}) контактных устройств с плоской (КУМТ) и трубчатой (КУМТ-ТМ) мембранами [7–8] в процессе изотопного обмена при атмосферном давлении и температуре 60 °С. В данной серии экспериментов использовали перфторированные сульфокатионитные мембраны МФ-4СК и ТФ-4СК [9], представляющие собой отечественный аналог мембраны Nafion [10], а также платинированный гидрофобный катализатор РХТУ-3СМ российского производства.

Таблица 1. Сравнение параметров контактных устройств с плоской и трубчатой мембраной

Параметр	$V_{\text{КУМТ}}, \text{см}^3$	$V_{\text{кат.}}, \text{см}^3$	N_y	$K_{\text{oy}} \cdot 10^3, \text{м}^2/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$
КУМТ, мембрана МФ-4СК: $\delta = 250 \text{ мкм}, S_M = 42 \text{ см}^2$	20,5	10	0,52	$4,3 \pm 0,2$
КУМТ-ТМ, мембрана ТФ-4СК: $\delta = 150 \text{ мкм}, S_M = 34 \text{ см}^2$	10,8	9	1,47	$15,0 \pm 0,3$

Как видно из таблицы, конструкция КУМТ-ТМ с трубчатыми мембранами позволяет повысить коэффициент массопередачи в 3,5 раза по сравнению с КУМТ, в которых применены плоские мембраны, при сокращении вдвое объема контактного устройства.

На рис. 1в представлен вид сборки противоточного разделительного модуля с КУМТ в составе экспериментальной установки детритизации воды с концентрирующей (6 КУМТ) и исчерпывающей (12 КУМТ) частями и электролизером в качестве нижнего узла обращения потоков.

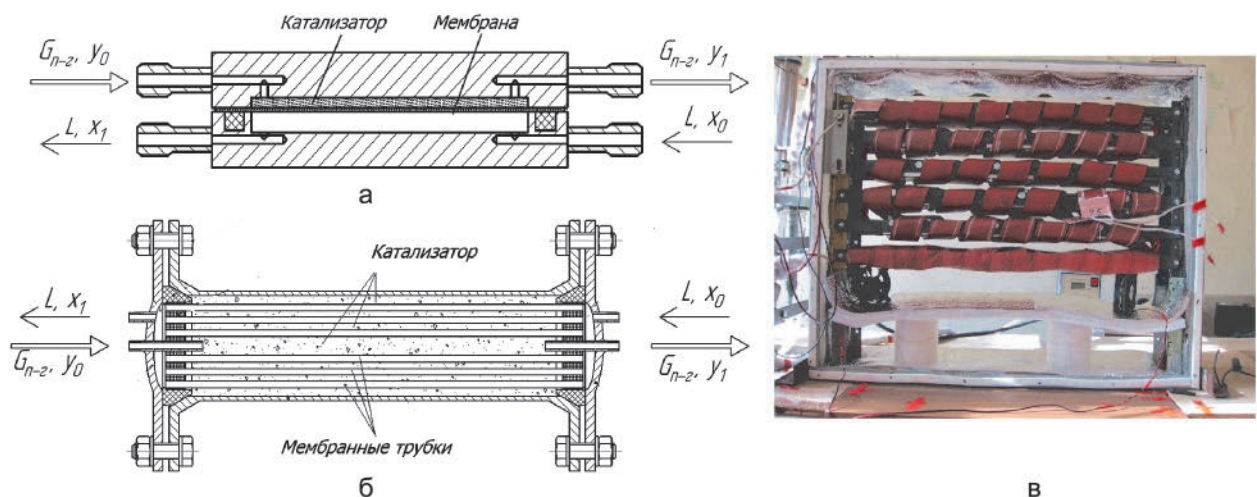


Рис. 1. Контактное устройство мембранного типа:
а — с плоской мембраной; б — с трубчатой мембраной; в — противоточный разделительный модуль с КУМТ

Таблица 2. Характеристики процесса детритизации в экспериментальной установке с КУМТ при $P=0,1$ МПа; $T=60$ °С

G_{H_2} , дм ³ /ч (н. у.)	Концентрирующая часть			Исчерпывающая часть			$K_{\text{суммарн}}$	$K_{\text{от}} \cdot 10^3$, м/с
	$K_{\text{конц}}$	$N_{\text{конц}}$	$N_{\text{у. конц}}$	$K_{\text{исч}}$	$N_{\text{исч}}$	$N_{\text{у. исч}}$		
60	1,51	0,62	1,24	24,10	9,49	10,81	36,40	4,05
100	1,25	0,33	0,68	13,05	7,69	8,76	10,95	5,13
150	1,05	0,07	0,15	7,95	6,18	7,04	7,36	6,08

Питание колонны осуществлялось водой с меткой трития, подаваемой в ее среднюю часть, а на орошение исчерпывающей части поступала вода природного изотопного состава. В табл. 2 представлены значения степеней разделения (K), числа теоретических ступеней разделения (ЧТСР, N), ЧЕП и коэффициента массопередачи для типичных экспериментов, в которых максимальная скорость пароводородного потока в слое катализатора достигала 2,0 м/с.

На основании полученных данных была проведена оценка габаритов мобильной установки детритизации небольших объемов водных радиоактивных отходов с содержанием трития $3,7 \cdot 10^6$ Бк/кг производительностью по очищаемой воде 18,4 м³/год при степенях очистки и концентрирования, равных 100. В результате работы установки количество жидких радиоактивных отходов составит не более 1% от перерабатываемого потока. Оценка показала, что для создания разделительного модуля с КУМТ потребуется 14 м² мембраны МФ-4СК и 20 дм³ катализатора РХТУ-3СМ, а также что весь разделительный комплекс, с учетом электролизного блока на базе щелочного электролизера производительностью 5 м³/ч (н. у.) (масса 2 т, размеры 1800 × 1100 × 2300 мм) в качестве нижнего узла обращения потоков, может быть размещен на автомобильной платформе грузоподъемностью не более 5 т.

В заключение следует отметить, что данный модуль детритизации может применяться в том числе и для переработки ЖРО в составе мобильного комплекса типа «Эко» ФГУП «Радон» [11], осуществляющего очистку жидких отходов с низким содержанием от различных радионуклидов, за исключением трития. Это позволит решить задачу комплексно и предотвратить попадание трития в окружающую среду при сбросе воды, очищенной от других радионуклидов.

Литература

1. Андреев Б. М., Магомедбеков Э. П., Розенкевич М. Б., Райтман А. А., Сахаровский Ю. А., Хорошилов А. В. Разделение изотопов биогенных

элементов в двухфазных системах. — М. : ИздАТ, 2003. 376 с.

2. Stevens W. H. Process and Catalyst for Enriching a Fluid with Hydrogen Isotopes: Canadian Patent No. 907.262, IC12CO1B5/02, August 15, 1972.

3. Способ приготовления платинового гидрофобного катализатора изотопного обмена водорода с водой: пат. 2307708 Российская Федерация / Сахаровский Ю. А., Никитин Д. М., Магомедбеков Э. П., Пак Ю. С., Асновский В. Н., Баранов С. В., Глазков С. П., Сулов А. П. ; патентообладатели ФГУП «ПО «Маяк», РХТУ им. Д. И. Менделеева. — № 2006102805/04; заявл. 31.01.2006; опубл. 10.10.2007. Бюл. № 28. 5 с.

4. 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.

5. Контактное устройство для изотопного обмена водорода или углекислого газа с водой: пат. 2375107 Российская Федерация / Розенкевич М. Б., Растунова И. Л.; патентообладатель РХТУ им. Д. И. Менделеева. — № 2008117569/12; заявл. 06.05.2008; опубл. 10.12.2009. Бюл. № 3. 7 с.

6. Контактное устройство для изотопного обмена газа с водой: пат. 186241 Российская Федерация / Розенкевич М. Б., Растунова И. Л., Чеботов А. Ю.; патентообладатель РХТУ им. Д. И. Менделеева. — № 2018120374; заявл. 01.06.2018; опубл. 14.01.2019. Бюл. № 2. 7 с.

7. Растунова И. Л. Детритизация и иммобилизация низкоактивных тритийсодержащих водных отходов: дисс. ... докт. техн. наук. — Москва, 2019. 330 с.

8. Растунова И. Л., Розенкевич М. Б., Чеботов А. Ю. Новые мембранные контактные устройства для разделения изотопов водорода методом химического изотопного обмена в системе вода-водород // Успехи в химии и химической технологии. 2019. Т. XXXIII. № 1 (211). С. 97—99.

9. Акционерное общество «Пластполимер». Отдел политетрафторэтилена и перфторированных ионообменных мембран [официальный сайт]. URL: <http://www.plastpolymer.com/structure/otdelpolitetraftorjetilena-i-perftorirovannyh-ionoobmennyyh-membran> (дата обращения 01.06.2021).

10. Nafion Membranes. Fuel Cell Store. Education, Research, and Fun since 1999. URL: <https://www.fuelcellstore.com/fuel-cellcomponents/membranes/nafion> (дата обращения 01.06.2021).

11. 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.

Информация об авторах

Растунова Ирина Леонидовна, доктор технических наук, доцент, заведующая кафедрой технологии изотопов и водородной энергетики, Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева (125047, Москва, Миусская пл., д. 9), e-mail: rastunova.i.l@muctr.ru.

Чеботов Александр Юрьевич, ассистент кафедры технологии изотопов и водородной энергетики, Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева (125047, Москва, Миусская пл., д. 9), e-mail: chebotov.a.i@muctr.ru.

Библиографическое описание статьи

Растунова И. Л., Чеботов А. Ю. Новые мембранные контактные устройства для детритизации водных тритийсодержащих отходов // Радиоактивные отходы. 2022. № 1 (18). С. 38–42. DOI: 10.25283/2587-9707-2022-1-38-42.

NEW MEMBRANE CONTACT DEVICES FOR AQUEOUS TRITIUM-CONTAINING WASTE DETRITIATION

Rastunova I. L., Chebotov A. Yu.

Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

Article received on November 24, 2021

The article presents new membrane contact devices with a Nafion-type membrane designed for tritium-containing aqueous waste detritiation via isotope exchange method in a water-hydrogen system. The designs of such contact devices open up relevant prospects for the development of mobile units providing aqueous radioactive waste treatment from tritium while reducing the waste inventory intended for storage.

Keywords: radioactive waste, tritium-containing aqueous waste, detritiation, membrane contact devices, Nafion membrane.

References

1. Andreev B. M., Magomedbekov E. P., Rozenkevich M. B., Raitman A. A., Sakharovskiy Yu. A., Khoroshilov A. V. *Razdeleniye izotopov biogennykh elementov v dvukhfaznykh sistemakh* [Separation of Biogenic Element Isotopes in Two-Phase Systems]. Moscow, IzdAT Publ., 2003. 376 p.

2. Stevens W. H. Process and Catalyst for Enriching a Fluid with Hydrogen Isotopes: Canadian Patent No. 907.262, IC12CO1B5/02, August 15, 1972.

3. *Sposob prigotovleniya platinovogo gidrofobnogo katalizatora izotopnogo obmena vodoroda s vodoy* [Method Used to Produce Platinum Hydrophobic Catalyst for Isotopic Hydrogen Exchange with Water]: Pat. No. 2307708 Russian Federation. Sakharovskiy Yu. A., Nikitin D. M., Magomedbekov E. P., Pak Yu. S., Asnovskiy V. N., Baranov S. V., Glazkov S. P., Suslov A. P. Patentee FSUE PA Mayak, Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, no. 2006102805/04; application date 31.01.2006; publication date 10.10.2007. Bul. No. 28. 5 p.

4. Magomedbekov E. P., Rastunova I. L., Rozenkevich M. B. Sovremennyye tekhnologii razdeleniya izotopov vodoroda [Modern Hydrogen Isotope Separation Methods]. *Voprosy atomnoy nauki i tekhniki. Seriya: Materialovedeniye i novyye materialy — Problems of Atomic Science and Technology. Series: Materials Science and New Materials*, 2014, no. 3 (78), pp. 70–86.
5. Kontaktnoye ustroystvo dlya izotopnogo obmena vodoroda ili uglekislogo gaza s vodoy [Contact Device for Hydrogen or Carbon Dioxide Isotopic Exchange with Water]: Pat. No. 2375107 Russian Federation. Rozenkevich M. B., Rastunova I. L. Patentee Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, no. 2008117569/12; application date 06.05.2008; publication date 10.12.2009. Bul. No. 3. 7 p.
6. Kontaktnoye ustroystvo dlya izotopnogo obmena gaza s vodoy [Contact Device for Isotopic Exchange of Gas with Water]: Pat. No. 186241 Russian Federation. Rozenkevich M. B., Rastunova I. L., Chebotov A. Yu. Patentee Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, no. 2018120374; application date 01.06.2018; publication date 14.01.2019. Bul. No. 2. 7 p.
7. Rastunova I. L. *Detritizatsiya i immobilizatsiya nizkoaktivnykh tritiysoderzhashchikh vodnykh otkhodov* [Detritiation and Immobilization of Low-level Tritium-Containing Aqueous Waste]: diss.... doct. tech. sciences. Moscow, 2019. 330 p.
8. Rastunova I. L., Rozenkevich M. B., Chebotov A. Yu. Novyye membrannyye kontaktnyye ustroystva dlya razdeleniya izotopov vodoroda metodom khimicheskogo izotopnogo obmena v sisteme voda-vodorod [New Membrane Contact Devices for Hydrogen Isotope Separation via Chemical Isotope Exchange in the Water-Hydrogen System]. *Uspekhi v khimii i khimicheskoy tekhnologii — Advances in Chemistry and Chemical Technology*, 2019, vol. XXXIII, no. 1 (211), pp. 97–99.
9. *Ofitsial'nyy sayt Aktsionernoye obshchestvo «Plastpolimer»*. Otdel politetraftoretilena i perflorirovannykh ionoobmennyykh membrane [Official Web-site of the Joint Stock Company Plastpolymer. Department of Polytetrafluoroethylene and Perfluorinated Ion-Exchange Membranes]. URL: <https://www.fuelcellstore.com/fuel-cellcomponents/membranes/nafion> (accessed on 01.06.2021).
10. Nafion Membranes. Fuel Cell Store. Education, Research, and Fun since 1999. URL: <https://www.fuelcellstore.com/fuel-cellcomponents/membranes/nafion> (accessed on 01.06.2021).
11. Lifanov F. A., Karlina O. K. Opyt i perspektivy razvitiya tekhnologiy obrashcheniya s RAO na GUP MosNPO «Radon» [Development Radioactive Waste Management Technologies at the State Unitary Enterprise MosNPO Radon: Experience and Prospects]. *Bezopasnost' yadernykh tekhnologiy i okruzhayushchey sredy — Safety of Nuclear Technologies and the Environment*, 2012, no. 2, pp. 122–132.

Information about the authors

Rastunova Irina Leonidovna, Doctor of Technical Sciences, Associate Professor, Head of the Department of Isotope Technology and Hydrogen Energy, Mendeleev University of Chemical Technology of Russia (9, Miusskaya square, Moscow, 125047, Russia), e-mail: rastunova.i.l@muctr.ru.

Chebotov Alexander Yurievich, Assistant of the Department of Isotope Technology and Hydrogen Energy, Mendeleev University of Chemical Technology of Russia (9, Miusskaya square, Moscow, 125047, Russia), e-mail: chebotov.a.i@muctr.ru.

Bibliographic description

Rastunova I. L., Chebotov A. Yu. New New Membrane Contact Devices for Aqueous Tritium-Containing Waste Detritiation. *Radioactive Waste*, 2022, no. 1 (18), pp. 38–42. DOI: 10.25283/2587-9707-2022-1-38-42. (In Russian).