

ТЯЖЕЛАЯ ВОДА – СВОЙСТВА, ПОЛУЧЕНИЕ И ПРИМЕНЕНИЕ В ЯДЕРНОЙ ОТРАСЛИ

Э. П. Магомедбеков¹, С. В. Баранов², Д. Ю. Белкин², М. Б. Розенкевич¹,
И. Л. Растунова¹

¹ Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева, Москва,
² ФГУП «Производственное объединение "Маяк"», Озерск
eldar@rctu.ru

Тяжелой водой называют оксид дейтерия (D_2O) с природным содержанием изотопов кислорода. Практическое применение тяжелой воды обусловлено ее ядерно-физическими свойствами, такими как высокий коэффициент замедления и малое сечение захвата нейтронов. Следствием этого явилось применение тяжелой воды в качестве замедлителя нейтронов и теплоносителя в тяжеловодных реакторах. Представлен обзор основных способов разделения изотопов водорода (ректификация, химический изотопный обмен), анализ промышленных установок получения тяжелой воды из природного сырья и способы переработки тяжеловодных отходов в России и за рубежом.

История открытия дейтерия

Дейтерий, стабильный изотоп водорода, был открыт более 80 лет назад, однако еще в 1917 году немецкий ученый Шерингер выдвинул гипотезу о том, что водород состоит не только из протия (от греческого protos – первый), т. е. «легкого» водорода с атомной массой 1, а из разных изотопов водорода. В 1919 году Штерн и Фольмер пытались обнаружить присутствие более тяжелого изотопа в обычном водороде, используя для разделения изотопов водорода метод диффузии, с помощью которого Астону в 1913 году удалось доказать существование изотопов неона. Несмотря на то, что попытка окончилась неудачей, в 1920 году Резерфорд в своей лекции в Королевском обществе высказывался в пользу существования разновидности водорода с массой, примерно в 2 раза превышающей массу обычного водорода. [1]

В 1927 году Астон сообщил о том, что ему удалось определить изотопный состав водорода с помощью масс-спектрографа. По результатам измерения отношение масс атомов водорода и кислорода составило 1,00778:16,0000, что, казалось, находится в прекрасном соответствии с результатами самых точных измерений атомной массы водорода химическим путем, равными 1,00777:16,0000. Однако два года спустя американские ученые Джиок и Джонстон обнаружили, что кислород имеет три изотопа, откуда следовало, что атомные массы, полученные с помощью масс-спектрографа и химическими методами, совпадать не могут. Тогда результат, полученный Астоном, был переведен в химическую шкалу, при этом значение атомной массы водорода

оказалось равным 1,00751, что существенно отличалось от принятого значения, полученного химическими методами, причем данное различие лежало за пределами ошибок измерений. На основании этого Бардж и Мензел в 1931 году высказали предположение о том, что данное различие можно объяснить присутствием в обычном водороде примерно одной части тяжелого изотопа водорода на примерно 4500 частей обычного [1].

Основываясь на различии в атомных массах, а также на том факте, что существование изотопа водорода с атомной массой 2 вытекало из закономерностей расположения в периодической таблице известных изотопов, была предпринята новая попытка получения тяжелого изотопа водорода. В конце 1931 года группа американских физиков – Юри со своими учениками Брикведде и Мерфи, взяли 4 л жидкого водорода и подвергли его фракционной перегонке, получив в остатке всего 1 мл, т. е. уменьшив объем в 4 тысячи раз. Содержание дейтерия в остатке составляло только около 0,5 ат.%, однако это дало возможность обнаружить в спектре остатка новую линию. Статья, в которой сообщалось об открытии тяжелого изотопа водорода, была напечатана весной 1932 года, а в 1934 году за это открытие Юри была присуждена Нобелевская премия по химии [1, 2].

Вскоре после этого Юри совместно с Уошборном предположили, что частичное разделение изотопов можно проводить путем электролиза воды. Уже в 1933 году Льюис и Макдональд, подвергнув электролизу старые растворы щелочей в электролизерах, используемых для производства чистого водорода, получили 0,1 грамм воды, содержание тяжелого изотопа в которой составляло 67,5 ат.%. Эти работы явились началом производства тяжелой воды [1, 3].

Поскольку атомные массы изотопов водорода относятся приблизительно как 2:1, что значительно превосходит соответствующее отношение для изотопов других элементов, то и различия в физических и химических свойствах для них оказываются наиболее выраженными. Вследствие этого, было предложено назвать тяжелый изотоп водорода дейтерием (от греческого deuterus – второй), и это название и обозначающий его символ D стали общепринятыми.

Свойства тяжелой воды

Тяжелой водой называют оксид дейтерия D_2O с природным содержанием изотопов кислорода. Дейтерий в природной воде находится в форме молекул HDO. Природное содержание дейтерия в воде достаточно сильно колеблется: так, в поверхностных водах отношение $D/(D + H) = (132-151) \cdot 10^{-6}$, в прибрежной морской воде $D/(D + H) = (155-156) \cdot 10^{-6}$. По международному стандарту SMOW $D/H = 155,76 \cdot 10^{-6}$. В большинстве случаев содержание дейтерия в воде ниже этого стандарта: так, для природных вод России характерны главным образом минусовые отклонения от SMOW на $(10-15) \cdot 10^{-6}$, а в отдельных случаях – и до $(60-67) \cdot 10^{-6}$, при этом встречаются и положительные отклонения до $20 \cdot 10^{-6}$. Среднее принятое значение содержания дейтерия в воде составляет 0,0145–0,0146 ат.% или массовое содержание 0,0160–0,0162 масс.% в условном пересчете на D_2O [4, 5].

Химические реакции в среде тяжелой воды проходят несколько медленнее, по сравнению с обычной водой, водородные связи с участием дейтерия несколько сильнее обычных. Тяжелая вода замедляет биологические процессы, действует угнетающе на живые организмы. Протолитические реакции и биохимические процессы в D_2O значительно замедлены. Однако существуют и такие реакции, скорость которых в тяжелой воде выше, чем в H_2O . В основном это реакции, катализируемые ионами D^+ и H^+ или OD^- и OH^- [4, 5].

В табл. 1 представлено сравнение некоторых свойств тяжелой и природной воды.

Таблица 1

Некоторые физические свойства тяжелой и природной воды

Свойство	D_2O	H_2O
Молекулярная масса, а.е.м.	20,02942	18,016
Плотность при 298,16 К, г/мл	1,10449	0,99707
Температура плавления при $P = 0,1$ МПа, К	276,973	273,16
Нормальная температура кипения, К	374,59	373,16
Критическая температура, К	644,66	647,31
Критическое давление, МПа	21,8	22,13
Теплота испарения при 298,16 К, Дж/моль	45391±36	44007±13
Теплота плавления, кДж/моль	6,01	6,35
Коэффициент замедления нейтронов	5700	61
Удельная теплоемкость при 293 К, кДж/кг·К	4,201	4,184
Эффективное сечение захвата тепловых нейтронов, 10^{-28} м^2	0,0046	0,33

Тяжелая вода, характеризуясь высокой теплоемкостью, являясь аprotонным растворителем, обладает низким сечением захвата тепловых нейтронов. По замедляющей способности в отношении нейтронов D_2O в 3–4 раза эффективнее графита, чем обусловлено использование тяжелой воды в ядерной энергетике, в ЯМР-спектроскопии, в фундаментальных научных исследованиях, связанных с изучением структуры атомного ядра [4–7].

Тяжелая вода, как и дейтерий, широко используется также для производства детерийсодержащих меченых химических соединений, применяющихся в медицине, биологии, в различных отраслях химии и ядерной физики. В виде дейтерида лития дейтерий входит в состав компонентов термоядерного оружия, а в будущем, по мнению ряда специалистов, наряду с тритием станет одним из компонентов топлива энергетических термоядерных реакторов [6].

На сегодняшний день основное потребление тяжелой воды обусловлено ее использованием в качестве замедлителя нейтронов и теплоносителя в энергетических и исследовательских ядерных реакторах. В табл. 2 представлены свойства тяжелой воды в сравнении с другими замедлителями, используемыми в ядерных реакторах [8].

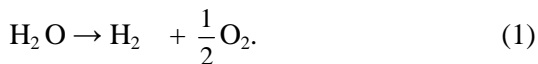
Таким образом, вследствие появления потребности ядерной отрасли в тяжелой воде практически сразу после открытия дейтерия встала задача организации промышленного производства тяжелой воды с концентрацией дейтерия не менее 99,81 ат.%.

Некоторые свойства теплоносителей

Теплоноситель	Температура плавления, К	Температура кипения, К	Плотность, кг/м ³	Теплопроводность, Вт/(м·К)	Удельная теплоемкость, кДж/(кг·К)	Сечение захвата тепловых нейтронов, 10 ⁻²⁸ м ²
H ₂ O	273	373	998 (293 К)	0,67 (353 К)	4,184 (293 К)	0,6
D ₂ O	276,82	374,43	1106	0,67 (353 К)	4,201 (293 К)	0,009
Na	370,8	1156	930 (<i>t_{пл}</i>)	76,76 (573К) 67,45 (773 К)	1,285 (573К) 1,276 (773 К)	0,52
Na–K (22–78 %)	260,5	1057±2	870±5 (<i>t_{пл}</i>)	23,7 (400К)	0,89±0,05 (573К) 0,905±0,001 (770 К)	~0,4
Pb–Bi (56,5 % Bi)	398	1943	10400 (<i>t_{пл}</i>)	11,32 (673 К)	0,146 (673 К)	–
CO ₂	–	194,65	0,8 (673 К)	0,046 (673 К)	1,096 (673 К)	0,005
He	–	4,23	0,07 (673 К)	0,273 (673 К)	5,193 (273–773 К)	0,001
Li ⁷ Li + ¹ 0n	453,67	1616	531 (293 К)	262,67 (300 К)	0,7 (295 К)	3,85·10 ⁻⁵

Промышленные методы получения тяжелой воды *Электролиз воды*

Электролиз воды является исторически первым методом получения тяжелой воды, что обусловлено рядом причин. Во-первых, как уже указывалось ранее, первые опыты Юри по выделению дейтерия осуществлялись именно методом электролиза, второй важной причиной явились высокие значения коэффициента разделения. В основе электролитического метода лежит изотопный эффект разделения, имеющий место при разложении воды на водород и кислород под действием электрического тока [4, 6]:



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).

Закономерности работы каждого электролизера и каскада в целом характеризуются следующими уравнениями (X_i – концентрации дейтерия в воде, ат. доли; Y_i – концентрация дейтерия в водороде, ат. доли, i – номер ступени (электролизера) в каскаде; L_1 – поток электролита на выходе из 1 ступени электролиза; L_0, L_B – потоки питания и продукта соответственно) [4, 6]:

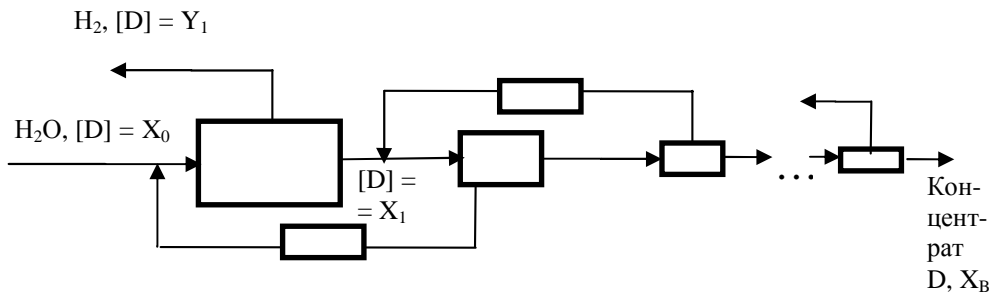


Рис. 1. Принципиальная схема электролитического каскада получения тяжелой воды

– коэффициент разделения при электролизе воды на i -й ступени каскада:

$$\alpha_i = \frac{X_i(1-Y_i)}{Y_i(1-X_i)}, \quad (2)$$

– степень разделения изотопов в i -м электролизере и каскаде в целом:

$$K_i = \frac{X_i(1-X_{i-1})}{X_{i-1}(1-X_i)}, \quad (3)$$

$$K_\Sigma = K_i^n, \quad (4)$$

– степень извлечения дейтерия в отдельном электролизере и каскаде в целом:

$$\Gamma_i = \frac{L_1 X_1}{L_0 X_0}, \quad (5)$$

$$\Gamma_\Sigma = \frac{L_B X_B}{L_0 X_0} = \Gamma_i^n. \quad (6)$$

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 [4, 9].

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 D_2O , эта задача была успешно решена, благодаря имевшимся научно-техническим заделам. Таким образом, до 1943 года все мировые запасы тяжелой воды были произведены методом электролиза [4, 10, 11].

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 стране заводы получения D_2O . 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 [12]. Для обеспечения ядерной отрасли СССР тяжелой водой планировалось строительство 11 электролитических цехов производства тяжелой воды общей мощностью 21,3 т в год, в городах: Чирчик – 3,6 т/год, Богослов – 1,4 т/год, Каменск (Донбасс) – 2,2 т/год, Красноярск – 1,4 т/год, Горловка (Донбасс) – 1,4 т/год, Ленинград – 2,2 т/год, Днепродзержинск – 2,2 т/год, Норильск – 2,2 т/год, Сталиногорск – 2,2 т/год, Кировскан – 2,2 т/год, Березники – 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 [11].

Трудность создания производства определялась низким содержанием дейтерия в природной воде ($\sim 0,015$ ат.%), что требовало перерабатывать на начальных стадиях процесса от 10 до 100 м³ сырьевой воды на каждый литр производимой тяжелой воды и строить многоступенчатый каскад из разделительных элементов сложной структуры. Несмотря на большие значения коэффициентов разделения при электролизе водных растворов, получение тяжелой воды данным методом характеризуется огромными энергозатратами. 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 $\Gamma_i = 0,692$ и $\Gamma_\Sigma = 0,0012$. Следовательно, для получения $L_B = 1$ кг/ч D_2O нужно разложить $L_0 = 5540$ т/ч воды. Учитывая, что для электролиза 1 кг воды тратится 5–6 кВт·ч электроэнергии, требуемая электрическая мощность составляет 28–30 МВт.

В связи с этим проводились интенсивные разработки новых методов разделения изотопов водорода для получения тяжелой воды, некоторые характеристики которых приведены в табл. 3 [13, 14].

Таблица 3

Сравнительная характеристика основных способов получения тяжелой воды

Способ разделения	Температура, К	Коэффициент разделения	Энергозатраты, МВт·ч/кг D ₂ O
Электролиз воды	360–370	5–7	120–150
Ректификация			
Воды	353–373	1,043–1,026	40
Аммиака	283–293	1,024–1,020	8
Водорода	22–23	1,47–1,52	4–5
Химический изотопный обмен			
Однотемпературный в системе H ₂ –NH ₃	248	5,3	3,0
Однотемпературный в системе H ₂ –H ₂ O	333	3,14	65–70
Двухтемпературный в системе H ₂ S–H ₂ O	T ₁ = 303 T ₂ = 403	2,34 1,82	2,8
Двухтемпературный в системе H ₂ –	T ₁ = 223 T ₂ = 313	7,9 3,6	1,0
Двухтемпературный в системе H ₂ –NH ₃	T ₁ = 248 T ₂ = 333	5,3 2,9	1,0

Методы ректификации

Значительное снижение энергозатрат наблюдается при использовании для получения тяжелой воды методов ректификации, основанных на различии изотопного состава жидкой и паровой фаз. Другими словами, коэффициент разделения при ректификации определяется равновесным распределением изотопных форм между паром и жидкостью. Как видно из табл. 3, в качестве рабочих веществ, при этом, используются водород, вода и аммиак [4, 6, 10, 13, 14].

Низкотемпературная ректификация водорода

Как видно из табл. 3, наибольшее значение коэффициента разделения наблюдается при ректификации водорода. Однако этот процесс требует для своего осуществления низких температур (температура кипения жидкого водорода при атмосферном давлении – около 23К) и использования катализатора для осуществления реакции гомомолекулярного изотопного обмена

$H_2 + D_2 \leftrightarrow 2HD$. Кроме того, исходный водород требует очень глубокой степени очистки от примесей, особенно, примесей кислорода, наличие которого делает процесс чрезвычайно взрывоопасным [4, 6, 10, 14–16]. 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 [4, 15, 16].

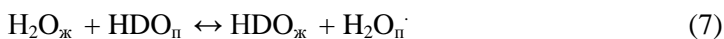
Технологический процесс получения тяжелой воды методом ректификации водорода состоит из пяти стадий, следующих за процессами глубокой очистки и охлаждения [4, 15]:

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 [11, 12, 15, 16]. Аналогичные установки в XX веке работали в Индии (14 т/год), Франции (2 т/год) и ФРГ (4 т/год). В настоящее время этот процесс успешно применяется для депротизации и детритизации (с получением тритиевого концентрата) во Франции, Канаде и США [4, 10].

Ректификация воды

Вода – наиболее удобный сырьевой источник дейтерия. Ректификация воды под вакуумом является одним из наиболее экологически чистых технологий, рабочие вещества обладают низкой коррозионной активностью и не являются токсичными [4]:



Производство тяжелой воды ректификацией под вакуумом разбивают на две стадии:

1. Начальное концентрирование (5–15 % дейтерия).
2. Конечное концентрирование с получением тяжелой воды с концентрацией дейтерия не ниже 99,8 %.

Практическое использование ректификации воды для получения тяжелой воды из природного сырья было осуществлено в США, где в 1943–1945 гг. были построены три установки с суммарной проектной производительностью 2,4 т D₂O в месяц. Установки обеспечивали концентрирование дейтерия до 90 %, а окончательное концентрирование до 99,8 % осуществлялось электролизом. Вследствие неэффективности и высоких энергозатрат после наработки 23 т тяжелой воды в 1945 г. их эксплуатация была прекращена. В дальнейшем метод использовался для конечного концентрирования и кондиционирования тяжеловодных отходов в России, США и других странах мира [4, 10].

Ректификация аммиака

Ректификация аммиака обладает рядом преимуществ по сравнению с ректификацией воды, таких как: более высокое содержание водорода, а следовательно, и дейтерия в молекуле, а именно, 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 [4].

Наиболее масштабное производство тяжелой воды методом ректификации аммиака было осуществлено в СССР в 1955–1962 гг. в Норильске на основе разработок, проведенных в 1945–1952 гг. [4, 16]. 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 [4, 14, 17].

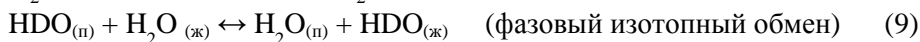
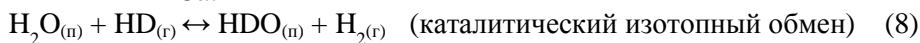
Методы химического изотопного обмена

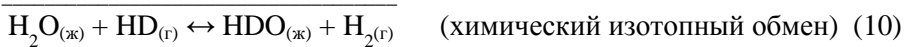
Для реакций химического изотопного обмена характерны существенно более высокие значения коэффициентов разделения, чем для ректификации (см. табл. 3). Основным препятствием для промышленного использования данного метода в системах с молекулярным водородом (H₂ – NH₃, H₂ – H₂O, H₂ – CH₃NH₂) является низкая скорость изотопного обмена [4, 14].

Изотопный обмен в системе вода–водород

Изотопный обмен водорода с водой является потенциально наиболее перспективным методом для разделения изотопов водорода. В результате исследований, проведенных во второй половине XX века в Канаде, Японии и России были созданы эффективные платинированные катализаторы, обладающие гидрофобными свойствами и сохраняющие свою активность в присутствии жидкой воды [18–21]. В присутствии данного катализатора изотопный обмен проходит в две стадии [4]:

Cat

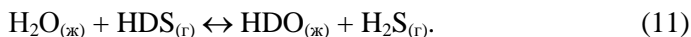




Вследствие невысокой термостабильности катализатора процесс реализован в однотемпературном варианте. Из-за больших энергозатрат на обращение потоков на богатом конце колонны путем разложения воды в электролизере данный метод не нашел применения для решения крупномасштабной задачи получения тяжелой воды из природного сырья. Вследствие этого метод с успехом используется на стадии конечного концентрирования, при переработке некондиционной тяжелой воды и для решения задач детритизации, а в варианте реакции каталитического изотопного обмена в парогазовой фазе используется для переноса дейтерия из воды в водород с последующим концентрированием методом ректификации водорода [4, 10, 14].

Двухтемпературный сероводородный метод

Основным промышленным методом получения тяжелой воды в настоящее время является двухтемпературный сероводородный метод, основанный на реакции, которая характеризуется высокими значениями коэффициента разделения, а также резкой зависимостью его от температуры [4]:



На рис. 2 представлена принципиальная схема двухтемпературной установки, являющейся первой ступенью разделительного каскада.

Теоретическую возможность метода доказал Ландау, а теория технологического процесса была разработана Розеном и Биром [10, 22]. Основное достоинство метода заключается в том, 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.

Первая в мире крупная установка получения тяжелой воды производительностью 4 т D_2O /год, основанная на реакции (11), была построена в СССР в г. Алексин Тульской области в 1947 году, а способ производства получил название двухтемпературного сероводородного способа [22, 23]. 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 [4].

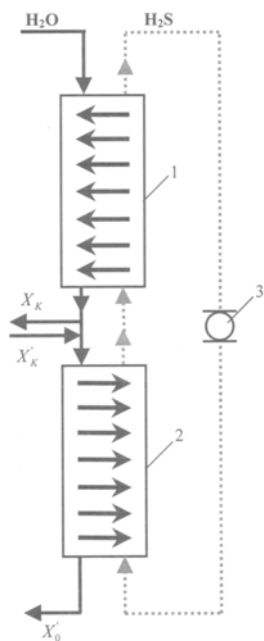


Рис. 2. Принципиальная двухтемпературная схема: 1 – «холодная» колонна; 2 – «горячая» колонна, используемая в качестве узла обращения потоков; 3 – циркуляционный компрессор

В США в 1952–1953 гг. были построены заводы по производству тяжелой воды в Саванна-Ривер и Дейне [10], а в 70-е годы XX века – в Канаде в связи с развитием в стране атомной энергетики, базирующейся на тяжеловодных реакторах типа CANDU [24]. В 1996 году мировое производство тяжелой воды этим методом составляло 1300 тонн D_2O /год. Всего сероводородным методом было получено около 90 % всей тяжелой воды в мире. Основными производителями являлись США и Канада. Однако данному методу присущ ряд недостатков как технологического, так и экологического характера, таких как необходимость глубокой дегазации воды, возможность образования элементарной серы, высокая коррозионная активность, токсичность и пожаровзрывоопасность сероводорода. В связи с этим большинство производств сегодня закрыты. Работающие производства расположены в Аргентине, Иране, Китае, Индии и, очевидно, в КНДР [24–26].

Основным потребителем D_2O является ядерная энергетика, базирующаяся на тяжеловодных реакторах, в которых на один мегаватт мощности требуется 450 кг D_2O . После начальной загрузки D_2O в дальнейшем требуется только восполнение ее потерь. Для реализации же программы масштабного использования тяжеловодных реакторов в настоящее время у сероводородного метода нет альтернативы [14, 24].

В табл. 4 представлены опубликованные данные по производственным мощностям установок для получения тяжелой воды в разных странах по состоянию на конец XX века.

Таблица 4

Мощности по производству тяжелой воды, т/год [13]

Страна-производитель	Действующие	Проектируемые	Остановленные
Аргентина	250	–	–
Индия	588	–	–
Иран	16	400	–
Канада	463	800	800
Китай	50	нет данных	–
Россия	10*	–	–
Румыния	180	–	–
США	–	–	400

* За счет переработки некондиционной тяжелой воды.

Как видно из данных таблицы, производство D_2O из природного сырья существует в целом ряде стран мира, что обусловлено в первую очередь наличием в них тяжеловодных энергетических реакторов. В СССР тяжеловодные реакторы применялись только для специальных целей, а производства, расположенные в союзных республиках, обеспечивали текущие потребности страны в тяжелой воде.

Тяжелая вода в России сегодня – состояние и перспективы

В СССР были разработаны и освоены наиболее эффективные методы получения тяжелой воды. Однако в настоящее время Россия осталась без собственного производства D_2O из природного сырья, так как после распада СССР основные заводы остались в Узбекистане и в Украине (прекратили свое существование в 1994 г.), а более мелкие производства были закрыты еще в 80-е годы как нерентабельные. Текущие потребности в тяжелой воде удается пока удовлетворять, благодаря переработке имеющихся тяжеловодных отходов на установке в Гатчине. Эта установка, работающая по методу изотопного обмена в системе вода – водород, использует технологию и катализатор, разработанные в РХТУ им. Д. И. Менделеева, и производит в течение более 15 лет тяжелую воду с концентрацией дейтерия не менее 99,9 ат. % [20, 27, 28].

Таким образом, в настоящее время в России разработаны и опробованы технологии, которые позволяют получать любые количества D_2O , используя сочетание методов ректификации водорода или воды, а также химический изотопный обмен. Сочетание сероводородного метода на стадии начального концентрирования и химического изотопного обмена в системе вода – водород на стадии конечного концентрирования позволит существенно снизить энергозатраты на электролиз до ~ 25 кВт·ч/кг D_2O , при этом высота колонны конечного концентрирования составит 2,5–3 метра.

Существенные количества дейтерия достались нам в качестве советского наследия в виде дейтерида и гидрида лития, которые служат источником для получения тяжелой воды [29, 30]. В настоящее время для получения тяжелой воды из дейтерида лития используется процесс «разубоживания», основанный на растворении LiD в воде, принципиальная блок-схема которого представлена на рис. 3.

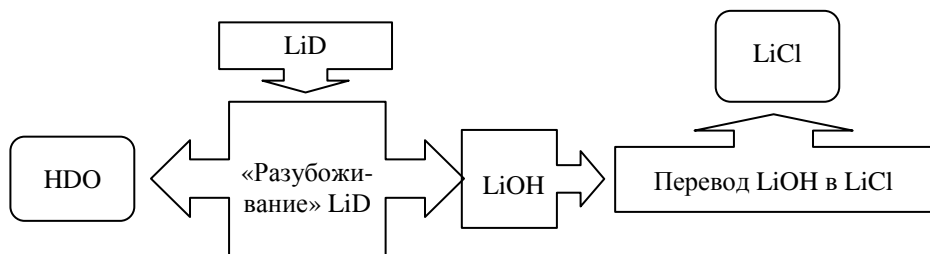
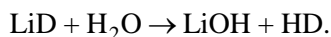


Рис. 3. Блок-схема процесса получения тяжелой воды из дейтерида лития

Процесс «разубоживания» включает в себя следующие основные стадии:

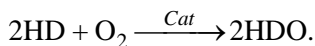
- Растворение гидрида лития:



- Перевод гидроксида лития в хлорид лития



- Окисление водорода до тяжелой воды



Таким образом, в результате процесса осуществляется перевод лития в безопасную форму для хранения (LiCl) и образуется вода с содержанием дейтерия порядка 42 ат.%. Полученная некондиционная вода перерабатывается на установке ЭВИО в г. Гатчина в Петербургском институте ядерной физики [27, 28].

Еще одним способом получения кондиционной тяжелой воды может быть технология, основанная на термическом разложении дейтерида лития, разработанная в РХТУ им. Д. И. Менделеева и НИЦ «Курчатовский институт» в рамках договоров с ФГУП «ПО "Маяк"». Предлагаемая технология апробирована на опытной установке «Дидра» в НИЦ «Курчатовский институт», которая позволяет проводить термическое разложение дейтерида лития на исходные компоненты. После окисления выделившегося дейтерия образуется тяжелая вода с концентрацией дейтерия порядка 98 ат.%, которая далее может быть сконцентрирована до продуктового состава [29]. Реализация данной технологии предполагается на ФГУП «ПО "Маяк"».

Тяжелая вода на ФГУП «ПО "Маяк"»

В настоящее время в России существует единственный промышленный тяжеловодный реактор ЛФ-2 на ФГУП «ПО "Маяк"» [31, 32].

Поддержание необходимого уровня концентрации дейтерия в тяжеловодном теплоносителе обеспечивается работой регенерационной установки РУ, представляющей собой каскад колонн ректификации воды под вакуумом. Первоначальный проект установки РУ включал в себя пять тарельчатых и две насадочных колонн ректификации. Однако, до 2012 года в составе каскада РУ работали 4 ректификационные колонны с тарельчатыми контактными устройствами (колонны 2–5), первая из которых включала в себя концентрирующую и исчерпывающую части, а оставшиеся три работали в режиме исчерпывания по дейтерию. При этом отбор отвала осуществлялся из верха колонны 5 в количестве 5 кг/сутки с концентрацией дейтерия 4–5 ат.%, что приводило к накоплению слабых тяжеловодных сливов. В 2012 году под руководством РХТУ им. Д. И. Менделеева была проведена модернизация каскада путем включения в него колонны 6–1 с нерегулярной спирально-призматической насадкой с размером элемента 3×3×0,2 мм (см. рис. 4).

Проведенная модернизация позволила увеличить КПД исчерпывающей части каскада с 59 % до 70,5 % и проводить исчерпывание до концентрации дейтерия в отвале не более 0,1 ат.%, что сняло проблемы накопления слабых тяжеловодных сливов на установке РУ ФГУП «ПО "Маяк"».

Следует отметить, что использование в существующем каскаде ректификационных колонн РУ тарельчатых контактных устройств открывают перспективы повышения его эффективности. В РХТУ им. Д. И. Менделеева разрабатываются новые контактные устройства – регулярная рулонная ленточно-

винтовая насадка [33]. Эта насадка обладает значительно более высокой пропускной способностью по сравнению с нерегулярной и при этом имеет большую эффективность разделения по сравнению с колпачковыми тарелками. Так, по результатам лабораторных испытаний в РХТУ им. Д. И. Менделеева на колонне диаметром 48 мм для ленточно-винтовой насадки была получена предельная пропускная способность – 5800 кг/м²·ч, а при удельной нагрузке 2900 кг/м²·ч значение ВЭТС составило 15 см. Таким образом, по предварительной оценке с использованием данных лабораторных испытаний, замена колпачковых тарелок в колонне 4 на рулонно-винтовую насадку позволит исключить из каскада колонны 5 и 6–1 с получением отвала сверху колонны 4 с концентрацией дейтерия не более 0,1 ат. %.

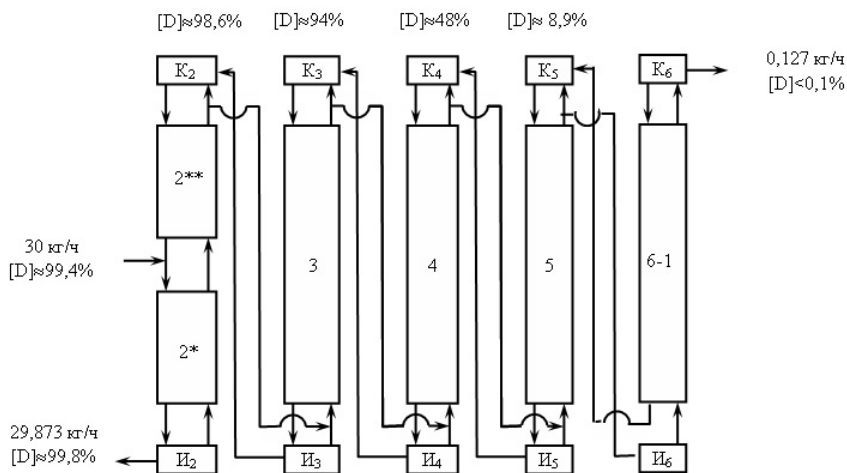


Рис. 4. Принципиальная схема каскада РУ после модернизации: 2* – нижняя (концентрирующая дейтерий) часть колонны № 2; 2** – верхняя (исчерпывающая по дейтерию) часть колонны № 2; 3, 4, 5, 6–1 – концентрирующие по протию (исчерпывающие по дейтерию) колонны; I₂ – I₆ – нижние узлы обращения потока (испарители); K₂ – K₆ – верхние узлы обращения потока (дефлегматоры)

Как было отмечено выше, предприятия, на которых проводится «разубоживание», переработка некондиционной тяжелой воды и основной потребитель кондиционной тяжелой воды, территориально сильно разнесены, что приводит к дополнительным расходам на транспортировку сырья и продукта. Вместе с этим на предприятии-потребителе тяжелой воды (ФГУП «ПО "Маяк"») имеется большой опыт эксплуатации установок депротизации тяжелой воды методом ректификации воды под вакуумом, которые используются для поддержания концентрации дейтерия в теплоносителе реакторной установки ЛФ-2. Этот опыт может быть использован и для проведения переработки некондиционной тяжелой воды. В связи с этим была проведена расчетная оценка возможности переработки 42 %-ной тяжелой воды с частичным использованием мощностей установки РУ ФГУП «ПО "Маяк"».

Для реализации данного процесса было предложено создание установки переработки некондиционной тяжелой воды на базе РУ с использованием существующей колонны 6–2 диаметром 120 мм и высотой насадочной части 10 м и создаваемой колонны 4–5 диаметром 265 мм и высотой насадочной части 36 м (см. рис. 5). При использовании в качестве контактных устройств регулярной рулонной ленточно-винтовой насадки данная установка обеспечит производительность не менее 2,62 т/год по кондиционной тяжелой воде.

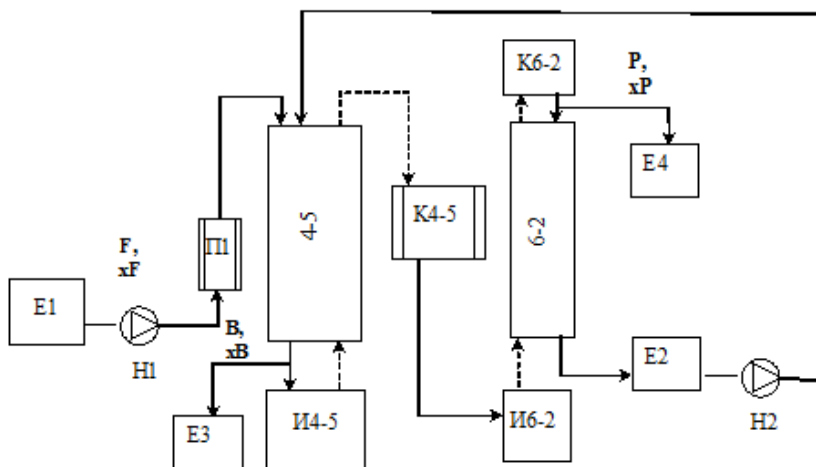


Рис. 5. Принципиальная схема установки переработки некондиционной тяжелой воды ректификацией воды под вакуумом: 4–5 – ректификационная колонна (концентрирующая часть); 6–2 – ректификационная колонна (исчерпывающая часть); И4–5, И6–2 – испарители; К4–5, К6–2 – конденсаторы; Е1 – питающая емкость; Е2 – промежуточная емкость; Е3 – емкость сбора продукта; Е4 – емкость сбора отвала; П1 – теплообменник; Н1, Н2 – насосы

Перспективы создания в России производства тяжелой воды из природного сырья

В связи с принятием решения о строительстве на ФГУП «ПО "Маяк"» нового тяжеловодного реактора [32] вопрос о получении кондиционной тяжелой воды становится еще более актуальным. При этом крайне перспективным представляется организация производства тяжелой воды из природного сырья «на месте» с использованием экологически чистого способа разделения изотопов водорода – ректификации воды под вакуумом. По литературным данным, поскольку для обогрева испарителей установки ректификации воды требуется пар низких параметров, то перспективным является использование низкопотенциального тепла ядерного реактора для обеспечения работы ректификационной установки. На рис. 6 представлена принципиальная схема комбинации установки начального концентрирования тяжелой воды с тепловой схемой реакторной установки.

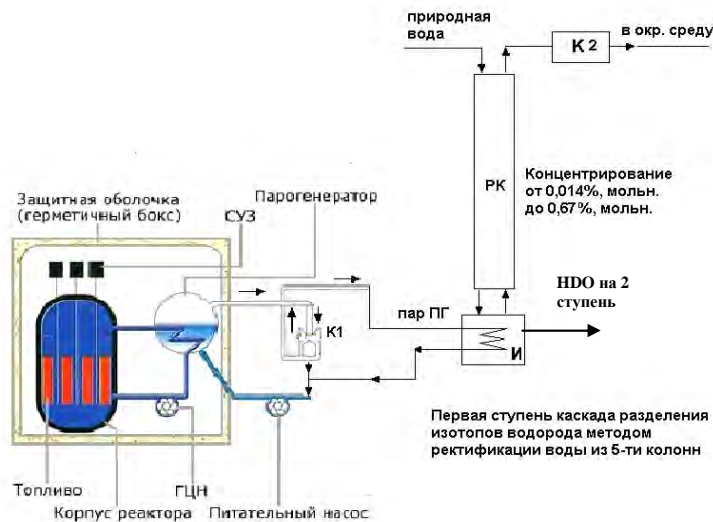


Рис. 6. Комбинированная схема реакторной установки и ректификационной установки концентрирования тяжелой воды от природного уровня

По литературным данным на базе АЭС мощностью 1 млн. кВт электроэнергии можно получать до 225 т тяжелой воды в год по стоимости приблизительно в 2–3 раза ниже продажной цены [4].

Заключение

В заключение следует отметить, что в настоящее время в России существуют все необходимые предпосылки, начиная от накопленного опыта и заканчивая современными разработками в области разделения изотопов водорода, для создания собственного промышленного производства тяжелой воды. Кроме этого, в связи с введением в 2014 г. санкций ряда государств в отношении некоторых отраслей российской экономики, В.В. Путин поставил задачу создания импортозамещающей продукции, в частности для нужд оборонно-промышленного комплекса. «Это ключевые вопросы военной, экономической безопасности России, нашей технологической и производственной независимости, технологического суверенитета», – сказал президент на совещании по импортозамещению [34]. Таким образом, необходимость создания собственного производства тяжелой воды в России становится очевидной.

Список литературы

1. Глесстон С. Атом, атомное ядро, атомная энергия / Пер. с англ. М. Изд-во Иностранной литературы. 1961. 648 с.
2. Urey H., Brickwedde F., Murphy G. A Hydrogen Isotope of Mass 2. Phys. Rev.1. 1932. Vol. 39. P. 164–165.

3. Lewis G. H., Macdonald R. T. Concentration of H^2 Isotope. Journal of Chemical Physics. 1933. Vol. 1. P. 341–345.
4. Андреев Б. М., Зельвенский Я. Д., Катальников С. Г. Тяжелые изотопы водорода в ядерной технике. М.: ИздАТ. 2000. 344 с.
5. Зельвенский Я. Д. Тяжелая вода. В кн. Химическая энциклопедия: В 5 т./ Гл. ред. И. Л. Кнунянц. Т. 5. Три- ятр / Гл. ред. Н. С. Зефирова. М.: Большая Российская энциклопедия. 1998. С. 20–21.
6. Изотопы: свойства, получение, применение. В 2 т. / Под ред. В. Ю. Баранова. М.: ФИЗМАТЛИТ. Т. 1. 2005. 600 с., Т. 2. 2006. 728 с.
7. Клименко А. В. Теплоэнергетика и теплотехника Общие вопросы. Кн. 1. 2000. 528 с.
8. Крицкий В. Г. Водные теплоносители. Гл. 2.2.1. В кн. Машиностроение энциклопедия. Машиностроение ядерной техники. Т. IV–25. В 2-х кн. / Под. ред. Е. О. Адамова. Кн. 1. 2005. С. 363–373.
9. Benedict M. Survey of Heavy Water Production Process. Progress in Nuclear Energy, Series IV (New York). 1956. P. 3.
10. Производство тяжелой воды. Пер. с англ. / Под ред. Я. Д. Зельвенского. М. Изд-во Иностранной литературы. 1961. 518 с.
11. 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.
12. Глуховский М. У истоков ведущей отрасли. К 95-летию Леонида Костандова // Вестник химической промышленности. 2010. № 5 (57). С. 9–13.
13. 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, ТРИНИТИ, Троицк. 2006. С. 240–242.
14. Андреев Б. М. Химический изотопный обмен – современный способ производства тяжелой воды // Химическая промышленность. 1999. № 4. С. 219–224.
15. Зельвенский Я. Д. Разделение изотопов низкотемпературной ректификацией: учебное пособие для вузов. М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 1998. 208 с.
16. Малков М. П., Зельдович А. Г., Фрадков А. Б., Денисов И. Б. Выделение дейтерия из водорода методом глубокого охлаждения. М.: Атомиздат, 1960. 151 с.
17. Розен А. М. Производство тяжелой воды методом ректификации аммиака с тепловым насосом. Опыт пуска промышленной установки // Химическая промышленность. 1995. № 4. С. 207–216.
18. Stevens W. H. Process and Catalyst for Enriching a Fluid with Hydrogen Isotopes. Canadian Patent No. 907.262, IC12CO1B5/02, August 15, 1972.
19. Ionita G., Peculea M. Preparation of Hydrophobic Platinum Catalyst. Romanian Patent No. 107842, 1991.

20. Способ извлечения трития и протия из дейтерийсодержащей воды: Патент 2060801 Рос. Федерация. № 94009122/26; заявл. 17.03.1994; опубл. 27.05.1996. Бюл. № 15.

21. 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.

22. Розен А. М. Теория разделения изотопов в колоннах. М.: Атомиздат, 1960. 436 с.

23. 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.

24. Heavy Water Reactors: Status and Projectal Development. Forthcoming // Technical reports series № 407. International Atomic Energy Agency. Vienna. 2002. 702 p.

25. Андреев Б. М., Магомедбеков Э. П., Райтман А. А., Розенкевич М. Б., Сахаровский Ю. А., Хорошилов А. В. Разделение изотопов биогенных элементов в двухфазных системах. М.: ИзДАТ. 2003. 376 с.

26. Thayer V. Heavy Water at Aswan // IAEA Bulletin. Jan 1959. P. 20–21. URL:

<http://www.iaea.org/Publications/Magazines/Bulletin/Bull000/00005882021.pdf>.

27. 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. N 4. P. 1117–1120.

28. 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.

29. 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.

30. Способ получения дейтероводорода: Пат. № 2104919 Рос. Федерация. № 96119830/25; заявл. 01.10.1996; опубл. 20.02.1998.

31. Реакторное производство [Электронный ресурс] // Федеральное государственное унитарное предприятия «Производственное объединение "Маяк"»: [сайт]. URL: <http://www.po-mayak.ru/wps/wcm/connect/mayak/site/About/activities/reactors/>.

32. Новоселов В. Н., Носач Ю. Ф., Ентяков Б. Н. Атомное сердце России. Челябинск: Автограф. 2014. 528 с.

33. Регулярная рулонная ленточно-винтовая насадка: Пат. № 2424052 Рос. Федерация. № 2009135461/05; заявл. 24.09.2009; опубл. 20.07.2011 Бюл. № 20.

34. Путин: Россия обеспечит импортозамещение при выполнении программы вооружений. [Электронный ресурс]. // Ведомости: [сайт]. URL: <http://www.vedomosti.ru/politics/news/2014/07/28/putin-rossiya-obespechit-importozameschenie-pri-vypolnenii>.