



Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. 2024. Т. 24, вып. 1. С. 35–43

Izvestiya of Saratov University. Chemistry. Biology. Ecology, 2024, vol. 24, iss. 1, pp. 35–43

<https://ichbe.sgu.ru>

<https://doi.org/10.18500/1816-9775-2024-24-1-35-43>, EDN: FQNTJT

Научная статья

УДК 544.582.6

Гетерофазные явления при фракционировании трития в водных системах



Я. О. Шабловский

Гомельский государственный технический университет им. П. О. Сухого, Белоруссия, 246746, г. Гомель, пр. Октября, д. 48

Шабловский Ярослав Олегович, кандидат физико-математических наук, доцент, ведущий научный сотрудник НИЧ, ya.shablowsky@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0003-4464-4230>

Аннотация. Актуальность проблемы трития в экологической химии определяется тем, что тритий – единственный из радиоактивных изотопов, который невозможно обезвредить фильтрацией. Тритий возникает при побочных радиохимических процессах в ядерных реакторах и обнаруживается в радиоактивных отходах и выбросах в форме оксидов трития – тритиевых изотопологов воды. Побочным продуктом эксплуатации ядерных реакторов оказывается прототритиевая вода – раствор оксида прототрития НТО в лёгкой воде H_2O . Реже приходится иметь дело с дейтеротритиевой водой – раствором оксида дейтеротрития DTO в тяжёлой воде D_2O . Предложены различные подходы, обеспечивающие возможности выделения трития либо его оксида из тритиевой воды. Выбор процесса определяется тем, будет ли очищенная от трития вода возвращаться в реакторную систему либо сбрасываться в окружающую среду, а также тем, имеется ли потребность в извлечении молекулярного трития для его дальнейшего применения. Основное внимание уделено процессу электросонолиза тритиевой воды как экономически и экологически предпочтительному способу её обезвреживания, позволяющему получать молекулярный тритий. Разложению тритиевой воды должно предшествовать её концентрирование, которое целесообразно производить двухступенчато: кондиционирующая водоподготовка (предварительное концентрирование) и получение высококонцентрированной тритиевой воды. В этом контексте в работе рассмотрено обратноосмотическое кондиционирование тритиевой воды и её последующее концентрирование солевой ректификацией.

Ключевые слова: тритий, оксид прототрития, оксид дейтеротрития, прототритиевая вода, дейтеротритиевая вода, электросонолиз

Для цитирования: Шабловский Я. О. Гетерофазные явления при фракционировании трития в водных системах // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. 2024. Т. 24, вып. 1. С. 35–43. <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2024-24-1-35-43>, EDN: FQNTJT

Статья опубликована на условиях лицензии Creative Commons Attribution 4.0 International (CC-BY 4.0)

Article

Heterophase phenomena of tritium fractionation in water systems

Ya. O. Shablowsky

Gomel State Technical University, 48 October Ave., Gomel 246746, Belarus

Yaroslav O. Shablowsky, ya.shablowsky@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0003-4464-4230>

Abstract. Tritium is the only one of the radioactive isotopes that a filtering system is unable to neutralize. It is produced by collateral fission processes in nuclear reactors and displays itself in radioactive wastes and effluents in different forms of tritium oxides. Thus the development and application of nuclear energy entails a challenging problem of treating tritium-containing radioactive wastewater. The paper deals with tritium water isotopologues, namely, with prototritium water and deuterotritium water. Various approaches to the problem of tritium separation have been outlined. The choice of the appropriate process of water detritiation depends, first of all, on whether the detritiated water is recycled back to the reactor system or is discharged to the environment and on whether molecular tritium is to be extracted for further application. Special attention is paid to the process of electrosonochemical water detritiation which is shown to be the preferential one due to its ability to provide molecular tritium. Tritiated water decomposition should be preceded by its concentrating, the latter being two-stage and including water conditioning followed by providing concentrated tritiated water. Reverse-osmosis conditioning and salt rectification are considered as preferential techniques.

Keywords: tritium, prototritium oxide, deuterotritium oxide, prototritium water, deuterotritium water, electrosonochemistry

For citation: Shablowsky Ya. O. Heterophase phenomena of tritium fractionation in water systems. *Izvestiya of Saratov University. Chemistry. Biology. Ecology*, 2024, vol. 24, iss. 1, pp. 35–43 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2024-24-1-35-43>, EDN: FQNTJT

This is an open access article distributed under the terms of Creative Commons Attribution 4.0 International License (CC-BY 4.0)



Введение

Тритий Т является продуктом реакции $^{10}\text{B}(n, 2\alpha)\text{T}$ в регулирующих борных стержнях ядерных реакторов, а также осколком тройного деления урана или плутония [1]. В ходе окислительных процессов, сочетающихся с реакциями изотопного обмена, образуются тритиевые изотопологи воды – оксид прототрития НТО и оксид дейтеротрития DTO. Образование этих оксидов происходит особенно интенсивно, когда обычная либо тяжёлая вода используется в качестве теплоносителя и одновременно замедлителя ядерной реакции. В таких случаях дейтроны воды захватывают нейтроны и превращаются в тритоны: $\text{D}(n, \gamma)\text{T}$ [1]. В конечном итоге побочным продуктом эксплуатации ядерных реакторов оказывается прототритиевая вода – раствор оксида прототрития НТО в лёгкой воде H_2O [2]. В особых случаях утилизации подлежит дейтеротритиевая вода – раствор оксида дейтеротрития DTO в тяжёлой воде D_2O [3].

Оксиды трития по своей радиотоксичности сравнимы с изотопом ^{239}Pu , в связи с чем необходимо их обезвреживание. Количественные различия изотопологов воды наиболее сильно выражены в интервале температур $0 \div 4^\circ\text{C}$, в котором внутреннее давление воды антибатно кинетическому давлению [4]. Благодаря данной особенности принципиально возможно отделение стабильных изотопологов воды от её радиоактивных изотопологов. Тем не менее, на практике обычно применяется стандартный подход – иммобилизация радионуклидов, и в настоящее время для иммобилизации трития предложены десятки способов: от простых и достаточно действенных [5] до экзотических [6]. Тритийсодержащие водные отходы крупнотоннажны и требуют для своего обезвреживания соразмерно больших объёмов иммобилизующего материала. Цель данной работы – выявление закономерностей гетерофазных процессов, позволяющих эффективно перерабатывать тритиевую воду.

Материалы и методы

Переработка тритиевой воды окажется высоко rentable, если на её завершающей ступени осуществить разложение тритиевой воды с выделением молекулярного трития T_2 , 1 г которого стоит $\sim \$ 30\,000$. Существенно, что такая переработка оправдана не только с экономической, но и с экологической точки зрения.

Радиотоксичность оксидных форм трития обусловлена особой биохимической ролью воды в организме, а не радиоактивностью трития как такового [7]. Распад атома трития



(период полураспада $\tau_{1/2} = 12,32$ лет) имеет удельную активность 356,3 ТБк/г и вне организма безопасен [2].

Подлежащим переработке жидким радиоактивным отходам свойственны низкие ($\sim \text{ppm}$) концентрации трития [8]. В связи с этим разложению тритиевой воды должно предшествовать её концентрирование, производимое двухступенчато: 1) кондиционирующая водоподготовка (предварительное концентрирование); 2) получение высококонцентрированной тритиевой воды. Дальнейшие разделы нашей работы изложены в порядке следования технологических ступеней переработки тритиевой воды.

Результаты и их обсуждение

Кондиционирование тритиевой воды

Поскольку сырьевые водно-третиевые растворы являются сильно разбавленными, оптимальным способом их предварительного концентрирования представляется использование обратноосмотических мембран. Фундаментальное исследование [9] продемонстрировало высокую эффективность баромембранной обработки тритиевой воды, однако авторы [9] констатировали, что результат обработки зависит только от свойств конкретной мембраны. Дальнейшие усилия, направленные на создание инновационных мембран и на оптимизацию реологических режимов их использования, так и не привели к появлению продуктивной методики баромембранной обработки тритиевой воды (см. обзор [10]). В связи с этим обратимся к основному уравнению осмометрии [11]:

$$\pi V = RT \ln \frac{p_s^\circ}{p_s}, \quad (1)$$

где π – осмотическое давление, V – молярный объём растворителя, p_s° и p_s – давления его насыщенного пара над чистым растворителем и над раствором. Смесь жидких изотопологов является идеальным раствором, поэтому мы можем применить закон Рауля

$$\frac{p_s}{p_s^\circ} = x_s, \quad (2)$$

где x_s – молярная доля растворителя в растворе. В рассматриваемом случае решающее значение



имеет то обстоятельство, что молекулы растворённого оксида трития участвуют в формировании сетки водородных связей наравне с молекулами растворителя – оксида протия. В силу большей асимметрии зарядовой плотности молекул НТО образуемые ими водородные связи прочнее водородных связей между молекулами H_2O . Вследствие этого подвижность смежных с молекулами НТО молекул H_2O в прототритиевой воде оказывается снижена. Если такое снижение подвижности затрагивает ξ молекул H_2O в пересчёте на одну молекулу НТО, то из общего числа N_H молекул H_2O в формировании пара растворителя будут участвовать только $N_H - \xi N_T$ молекул, где N_T – число молекул НТО. С учётом этого эффективная молярная доля растворителя составит

$$\frac{N_H - \xi N_T}{N_H + N_T} = 1 - x_T(1 + \xi), \quad (3)$$

где x_T – молярная доля оксида трития. Из (1) – (3) находим изотопное осмотическое давление тритиевой воды:

$$\pi_i = \frac{RT}{V} \ln[1 - x_T(1 + \xi)]. \quad (4)$$

Величина ξ зависит от температуры. В связи с этим уточним температурный режим кондиционирования тритиевой воды.

В работах [12, 13] отмечалось, что баромембранной обработке следует подвергать холодную тритиевую воду: её температура должна быть ниже $10^\circ C$. В действительности верхней границей рабочих температур баромембранной обработки прототритиевой воды служит температура \hat{T}_{HT} , соответствующая максимальной плотности жидкого оксида НТО. Общеизвестно, что охлаждение воды ниже температуры её максимальной плотности вызывает образование в воде льдоподобных молекулярных кластеров. В прототритиевой воде при температуре немного ниже $\hat{T}_{HT} \sim 280,6$ К кластеризации будут подвержены только молекулы НТО. Их тепловое движение окажется «скованным» по сравнению с движением молекул растворителя, и это различие тепловой подвижности молекул НТО и H_2O обеспечит возможность осмотического фракционирования трития. Если же температура прототритиевой воды опустится ниже $\hat{T}_H = 277,15$ К, т.е. ниже точки максимума плотности жидкого оксида протия, то произойдёт кластеризация молекул H_2O и осмотическое фракционирование трития выродится. Таким

образом, для концентрирования оксида НТО баромембранная обработка разбавленной прототритиевой воды должна осуществляться при

$$\hat{T}_H < T < \hat{T}_{HT}. \quad (5)$$

Аналогичное ограничение необходимо соблюдать при концентрировании оксида DTO: баромембранная обработка разбавленной дейтеротритиевой воды должна осуществляться при

$$\hat{T}_D < T < \hat{T}_{DT}, \quad (6)$$

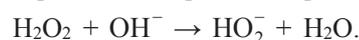
где $\hat{T}_D = 284,3$ К – температура максимальной плотности жидкого D_2O , $\hat{T}_{DT} \sim 285,5$ К – температура максимальной плотности жидкого DTO.

Из (4) видно, что изотопное осмотическое давление тритиевой воды мало ($\sim 100 \div 500$ кПа). Благодаря этому при баромембранной обработке тритиевой воды изотопная селективность по тритию не будет зависеть от содержания в воде нетритиевых примесей, если рабочее давление p поддерживать в промежутке

$$\pi_i < p < \pi_0, \quad (7)$$

где π_0 – «классическое» осмотическое давление тритиевой воды, обусловленное нетритиевыми примесями. Давление π_0 может оказаться очень большим, многократно превышающим «типичные» значения. Впервые это отметили авторы [14], исследовавшие водопроницаемость бентонитовых мембран и назвавшие обнаруженное явление изотопным осмосом. По нашему мнению, правильнее говорить о явлении радиолитического осмоса тритиевой воды, так как нетипично высокие значения её осмотического давления π_0 обуславливаются не изотопией, а авторадииолизом.

Известно [2], что в разбавленной тритиевой воде, а именно, при её активности менее 1 мКи/моль (1 г трития соответствует 9619 Ки) накапливаются продукты авторадииолиза, не содержащие тритий. Авторадииолиз тритиевой воды – чрезвычайно сложная совокупность последовательно-параллельных реакций (см. [15]), в результате которых наряду с радиолитическими газами образуется пероксид водорода, взаимодействующий с содержащимися в воде нетритиевыми примесями. При подщелачивании ($pH \geq 10$) пероксид водорода нейтрализуется:



Образующиеся гидропероксид-ионы HO_2^- обладают восстановительными свойствами и нивелируют окислительные процессы в радиолитической водной системе. За счёт этого при



подщелачивании эффективность баромембранной обработки тритиевой воды повысится. В отсутствие подщелачивания совокупная концентрация первичных и вторичных продуктов авторадииолиза в тритиевой воде может оказаться намного больше начальной концентрации нетритиевых примесей, и тогда осмотическое давление тритиевой воды многократно превзойдёт сумму его парциальных значений, соответствующих этим примесям.

Концентрирование тритиевой воды

Наиболее изящным методом получения концентрированной тритиевой воды является каталитический изотопный обмен в системе «вода–водород» [16]. Этот технологический процесс имеет ряд достоинств, но чрезвычайно взрывоопасен и не подходит для крупнотоннажной переработки. Основной альтернативой служит вакуумная ректификация – метод относительно малозатратный и притом имеющий большое количество готовых аппаратных решений. Особо привлекательной, по нашему мнению, представляется солевая ректификация, так как при парофазном разделении тяжёлых изотопологов воды изотопную селективность можно усилить за счёт положительной гидратации.

В самом деле, ионы с положительной гидратацией связывают молекулы воды, затрудняя её самодиффузию и тем самым усиливая различия между изотопологами воды в их смеси. В наибольшей степени упомянутое связывание молекул свойственно аниону F^- , способному участвовать в образовании водородных связей. В свете сказанного ясно, что коэффициент изотопного разделения существенно повысится, если в разделяемой смеси изотопологов воды предварительно растворить фторид цезия CsF или фторид рубидия RbF либо иную незначительно гидролизующуюся соль с большой растворимостью при условии, что у этой соли положительна сумма энергий ближней (первичной) гидратации её ионов. При отрицательности такой суммы отрицательным окажется и изотопный солевой эффект: селективность разделения изотопологов воды в этом случае понизится¹. Если речь идёт о крупнотоннажной переработке тритиевой воды, то целесообразно использовать сульфаты и фосфаты, у которых достаточно высокая положительная гидратация сочетается с значительно меньшей, нежели у

фторидов, стоимостью и токсичностью. Наиболее предпочтительные солевые агенты для ректификации больших объёмов тритиевой воды – ортофосфат натрия Na_3PO_4 и сульфат магния $MgSO_4$. Обоснуем этот выбор.

При разделении изотопов обычно руководствуются тем, что более тяжёлый изотоп накапливается в более плотной фазе. Если происходит разделение изотопологов, т.е. веществ с идентичным строением молекулы, то накоплению более тяжёлой изотопной фракции будет способствовать не только большая плотность фазы, но и большая выраженность её мезоструктурной регулярности – основной фактор подавления подвижности структурных единиц в конденсированном состоянии. Из-за различий в таком подавлении в тех случаях, когда в смеси изотопологов образуется новая фаза, более тяжёлый (т.е. более диффузионно-инерционный) изотополог будет предпочтительно концентрироваться в той фазе, формирование которой сопряжено с меньшей структурной перестройкой при трансформации данной смеси. Речь идёт о противопоставлении альтернативных путей структурной перестройки при фазообразующих процессах с участием изотопологов, и сказанное относится как к агрегатному, так и к реконструктивному фазообразованию. Для нашего рассмотрения интерес представляет такое проявление изотопной селективности при реконструктивном фазообразовании, как разбавление тяжёлых изотопологов в кристаллизационной воде. Н. Такака с соавторами обнаружил [18], что по сравнению с водным раствором, в котором образуется кристаллогидрат, вода гидратных оболочек обеднена тритием. Следовательно, если безводный гидратообразователь растворять в тритиевой воде, доводя раствор до насыщения, а затем охлаждать этот раствор, то концентрация оксида трития в нём будет повышаться, так как снятие пересыщения будет происходить за счёт преимущественного осаждения кристаллогидрата с протиевой водой.

Доля химически связанной воды наиболее высока у ортофосфата натрия, образующего додекагидрат $Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$. Однако этот кристаллогидрат отличается высокой термической устойчивостью и его сложно рециклировать. С точки зрения возможности многократного рециклирования предпочтителен сульфат магния: общеизвестно, что его гептагидрат $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ (эпсомит) легко дегидратируется при нагревании до температуры $\sim 210^\circ C$.

¹ С описанным отрицательным эффектом столкнулись авторы [17].



Электросонолиз тритиевой воды

Разложение тритиевой воды целесообразно осуществлять путём электросонолиза, т.е. путём совмещения сонохимического реактора с электролитической ячейкой. Обычно при таком совмещении кавитация в электролитической ячейке создаётся в качестве вспомогательного процесса, обеспечивающего вторичные эффекты. Здесь химические реакции, активируемые кавитацией в тритиевой воде, рассматриваются как целевой первичный процесс.

В водных системах распад трития вызывает радиолиз воды, накладывающийся на её автопротолиз. Исследовательская группа под руководством А. Б. Сазонова (Российский химико-технологический университет, г. Москва) установила [19, 20]: растворам органических веществ (амиды, моно- и дисахариды, карбоновые кислоты, аминокислоты и гидроксикаминокислоты, природные и синтетические полимеры) в тритиевой воде свойственно накопление трития в функциональных группах молекул, тогда как насыщение таких групп дейтерием при растворении тех же веществ в дейтериевой воде не происходит. Выраженное накопление трития в обменных позициях молекул в присутствии воды доказывает, что при протолизе тритиевой воды образуется тритон T^+ , а не гидроксониевые ионы T_3O^+ , HT_2O^+ , H_2TO^+ , DT_2O^+ , D_2TO^+ .

Данный факт имеет для проводимого нами анализа принципиальное значение, так как свидетельствует о том, что при протолитических процессах в тритиевой воде образуются тритиевые и гидроксильный радикалы:



Независимым подтверждением реакционных механизмов (8) – (10) служит наличие в газообразном продукте авторыдиолиза тритиевой воды сверхстехиометрического избытка кислорода [21], образующегося в результате разложения пероксида водорода, возникающего при парных рекомбинациях гидроксильных радикалов.

Из (8) – (10) следует, что молекулярный тритий можно выделить, накапливая продукт парной рекомбинации тритиевых радикалов



Для такого накопления необходимо, активировав процессы (8) – (10), одновременно обеспечить

подавление обратных им рекомбинационных процессов. Это возможно, если в тритиевой воде создать акустическую кавитацию.

Во-первых, в условиях кавитации протолитические процессы (8) – (10) приобретут практически значимую интенсивность. Во-вторых, акустическое воздействие способно обеспечить преобладание процессов образования радикалов T^{\bullet} по отношению к обратным процессам их рекомбинации с радикалами $\bullet OH$, $\bullet OD$ и $\bullet OT$. При прочих равных условиях разрежение способствует диссоциации, а сжатие благоприятствует рекомбинации. Разрежения и сжатия окажутся разбалансированы, если кавитацию в тритиевой воде создавать ультразвуковыми биениями при сложении косинусоидальных колебаний с одинаковыми амплитудами A_m и нулевыми начальными фазами. В этом случае амплитуда \tilde{A} результирующего колебания изменяется со временем t по закону

$$\tilde{A}(t) = 2A_m \cos \frac{\omega_1 - \omega_2}{2} t, \quad (11)$$

а само результирующее колебание, имеющее частоту

$$\tilde{\omega} = (\omega_1 + \omega_2)/2, \quad (12)$$

совершается по косинусоидальному закону с нулевой начальной фазой и обладает периодичностью при

$$\frac{\omega_1}{\omega_2} = \frac{N + 2}{N + 1}, \quad (13)$$

где N – натуральное число. Такую «двухчастотную» ультразвуковую обработку целесообразно проводить, соблюдая в дополнение к (13) требование

$$\frac{\omega_1 - \omega_2}{\omega_1 + \omega_2} \ll 1. \quad (14)$$

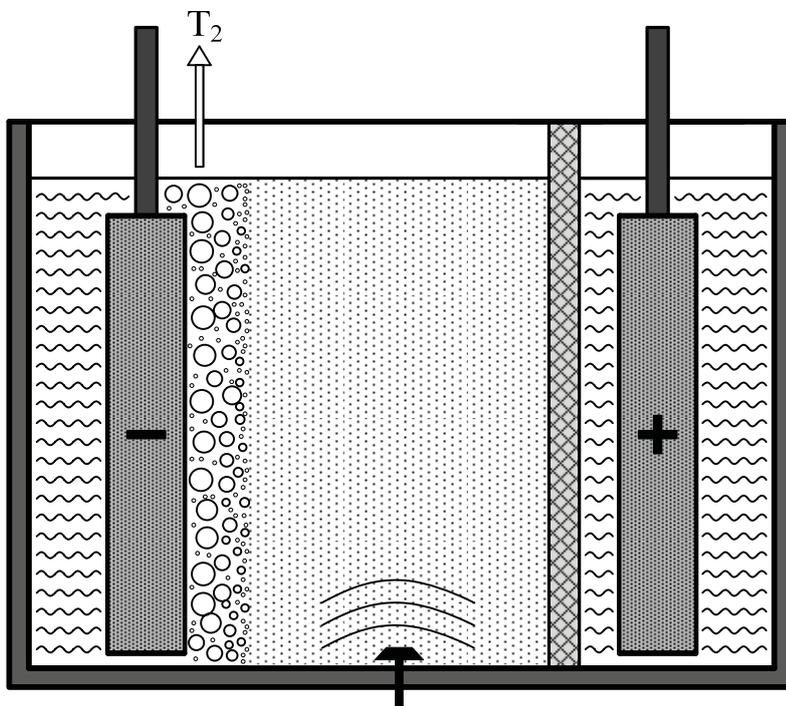
Ультразвуковые биения (11) – (14) позволят обеспечить наиболее продуктивный – квазиимпульсный – режим, при котором кавитационная активация первичных процессов (8) – (10) чередуется с вторичными реакциями, задействующими радикальные продукты первичных процессов, а не накладывается на вторичные реакции, как это происходит при стандартной схеме ультразвуковой обработки жидкофазных систем.

Если принять в качестве порога разрывной прочности воды стандартное усреднённое значение 28 МПа, то для создания в тритиевой воде акустической кавитации ультразвук «промышленных» частот ($f = 20 \div 40$ кГц) должен иметь интенсивность $I \sim 0,8 \div 2,75$ Вт/см². При этом источник ультразвука следует располагать между катодом и пористой, предпочтительно



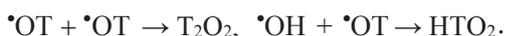
волоконной перегородкой, отделяющей кавитационную область от анода (рисунок). С учётом неравновесности кавитационного состояния

реакционного объёма такое расположение обеспечит приоритет катодного процесса по отношению к анодному процессу.



Принципиальная схема осуществления электросонолиза тритиевой воды
Fig. Basic scheme of tritiated water electrosonolysis

Для усиления достигаемого при этом эффекта необходимо предотвратить накопление в реакционном объёме тритиевых пероксидов, образующихся при парных рекомбинациях гидроксильных радикалов:

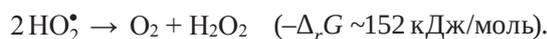


Термодинамическая оценка показывает, что при таких рекомбинациях убыль энергии Гиббса ($-\Delta_r G \sim 174$ кДж/моль) меньше, чем убыль энергии Гиббса при реакциях

$2\text{T}_2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{T}_2\text{O} + \text{O}_2\uparrow$; $2\text{HTO}_2 \rightarrow 2\text{HTO} + \text{O}_2\uparrow$
($-\Delta_r G \sim 246$ кДж/моль). Несмотря на это, тритиевые пероксиды весьма устойчивы, так как первичная реакция разложения пероксидов водорода

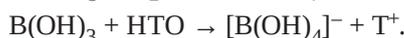


(здесь H соответствует протию, дейтерию либо тритию) требует активации для преодоления энергетического порога $\Delta_r G \sim 40$ кДж/моль, а продукты этой первичной реакции взаимодействуют между собой антибатно:



Чтобы подавить образование в реакционном объёме тритиевых пероксидов, целесообразно добавить в разлагаемую тритиевую воду борную кислоту.

Известно, что если концентрация гидроксильных радикалов в реакционном объёме незначительна ($\text{pH} < 8$), то растворённая борная кислота остаётся в недиссоциированной форме. При образовании избытка гидроксильных радикалов, т.е. при положительном приращении ΔpH , инициируются процессы:



При неизменном режиме ультразвуковой обработки интенсивность этих процессов постоянна: например, при «стандартных» значениях $f = 22$ кГц, $I = 2,5$ Вт/см² выполненный нами на основе результатов работ [21, 22] оценочный расчёт дал для скорости образования тритие-



вых радикалов величину $\sim 1,67 \cdot 10^{-7}$ моль/с, а для скорости пероксидообразования – величину $\sim 8,33 \cdot 10^{-8}$ моль/с. Отмеченное постоянство позволяет однозначно определить концентрацию c_B борной кислоты, обеспечивающую подавление пероксидообразования при сонолизе тритиевой воды: в результате обработки экспериментальных данных [23] нами было получено эмпирическое равенство

$$c_B = (0,0786 \cdot (\Delta pH) - 3,852 \cdot 10^{-4} t)^{1,695} \text{ г/л,} \quad (15)$$

где $\Delta pH > 0$, $[t] = ^\circ\text{C}$.

Заключение

Переработку тритийсодержащих водных отходов целесообразно осуществлять, предусматривая на её завершающей ступени разложение тритиевой воды с выделением молекулярного трития T_2 . Этому разложению должны предшествовать кондиционирование (предварительное концентрирование) сырьевого водно-третиевого раствора и получение высококонцентрированной тритиевой воды.

Оптимальный способ предварительного концентрирования водно-третиевых растворов – использование обратноосмотических мембран. Режим баромембранной обработки тритиевой воды определяется соотношениями (4) – (7). При подщелачивании ($pH \geq 10$) эффективность баромембранной обработки тритиевой воды повысится.

Для получения высококонцентрированной тритиевой воды предпочтительна солевая ректификация, так как при парофазном разделении тяжёлых изотопологов воды изотопную селективность можно усилить за счёт положительной гидратации. Коэффициент изотопного разделения существенно повысится, если в разделяемой смеси изотопологов воды предварительно растворить незначительно гидролизующуюся соль с большой растворимостью при условии, что у этой соли положительна сумма энергий ближней (первичной) гидратации её ионов. При крупнотоннажной переработке тритиевой воды в качестве солевых агентов целесообразно использовать сульфаты и фосфаты.

Важный фактор выбора солевого агента для ректификации тритиевой воды – способность к гидратообразованию. Если безводный гидратообразователь растворять в тритиевой воде, доводя раствор до насыщения, а затем охлаждать этот раствор, то концентрация оксида

третия в нём будет повышаться, так как снятие пересыщения будет происходить за счёт преимущественного осаждения кристаллогидрата с противековой водой. Наиболее предпочтительные солевые агенты для ректификации больших объёмов тритиевой воды – ортофосфат натрия Na_3PO_4 и сульфат магния $MgSO_4$.

Разложение тритиевой воды с выделением молекулярного трития следует проводить в режиме акустической кавитации, создаваемой ультразвуковыми биениями (11) – (14) в электролитической ячейке. При этом источник ультразвука следует располагать между катодом и пористой, предпочтительно волокнистой перегородкой, отделяющей кавитационную область от анода (см. рисунок). Для усиления достигаемого при этом эффекта необходимо добавить в разлагаемую тритиевую воду борную кислоту в соответствии с равенством (15), чтобы предотвратить накопление в реакционном объёме тритиевых пероксидов.

Список литературы

1. *Перевезенцев А. Н., Розенкевич М. Б.* Технология трития для термоядерного реактора. Долгопрудный: ИД «Интеллект», 2019. 336 с.
2. *Vásaru G.* Tritium isotope separation. Ann Arbor, London, Tokyo: CRC Press Inc., Boca Raton, 1993. 320 p.
3. *Магомедбеков Э. П., Белкин Д. Ю., Растунова И. Л., Сазонов А. Б., Селиваненко И. Л., Кулов Н. Н.* Ректификация воды как метод детритизации тяжеловодного замедлителя // Теоретические основы химической технологии. 2017. Т. 51, № 4. С. 376–383.
4. *Карцев В. Н.* К пониманию структурочувствительности температурного коэффициента внутреннего давления // Журнал структурной химии. 2004. Т. 45, № 5. С. 877–882.
5. *Сазонов А. Б., Алешина А. В., Магомедбеков Э. П.* Иммобилизация тритийсодержащих отходов путем включения в цементную матрицу // Радиохимия. 2009. Т. 51, № 4. С. 363–365.
6. *Satoshi N., Toshihiro A., Hitoshi K., Haruki I., Ryo O.* Tritiated water removal method based on hydrate formation using heavy water as co-precipitant // Chemical Engineering Journal. 2023. Vol. 465, № 1. P. 142979-1–142979-11. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2023.142979>
7. *Ferreira M. F., Turner A.* Tritium: Its relevance, sources and impacts // Science of the Total Environment. 2023. Vol. 876, № 1. P. 162816-1–162816-9.
8. *Магомедбеков Э. П., Растунова И. Л.* Проблемы детритизации водных радиоактивных отходов // Радиоактивные отходы. 2022. № 2 (19). С. 17–24.
9. *Prabhakar S., Misra B. M., Ramami M. P. S.* Relative transport of water (H_2O) and tritiated water (HTO) across



- cellulose acetate membranes // *Radiochimica Acta*. 1986. Vol. 39, № 2. P. 93–96. <https://doi.org/10.1524/ract.1986.39.2.93>
10. Sun D., Run L. Hydrogen isotopic water separation in membrane distillation // *Separation and Purification Technology*. 2023. Vol. 314, № 1. P. 123634-1–123634-19. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2023.123634>
11. Lott P. F., Millich F. Instrumentation for osmometry // *Journal of Chemical Education*. 1966. Vol. 43, № 3. P. A191–A208.
12. Nelson D. A., Duncan J. B., Jensen G. A., Burton S. D. Isotopomeric water separations with supported polyphosphazene membranes // *Journal of Membrane Science*. 1996. Vol. 112, № 2. P. 105–113. [https://doi.org/10.1016/0376-7388\(95\)00100-X](https://doi.org/10.1016/0376-7388(95)00100-X)
13. Duncan J. B., Nelson D. A. The separation of tritiated water using supported polyphosphazene membranes // *Journal of Membrane Science*. 1999. Vol. 157, № 2. P. 211–217. [https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(98\)00380-9](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(98)00380-9)
14. Соботович Э. В., Пушкарёв А. В., Литовченко А. С., Пушкарёва Р. А., Долин В. В. Феномен изотопного осмоса при использовании бентонитовых мембран // Доклады НАН Украины. 2007. № 1. С. 179–183.
15. Dzaugis M. E., Spivack A. J., D'Hondt S. A quantitative model of water radiolysis and chemical production rates near radionuclide containing // *Radiation Physics and Chemistry*. 2015. Vol. 115, № 1. P. 127–134. <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2015.06.011>
16. Андреев Б. М., Магомедбеков Э. П., Розенкевич М. Б., Сахаровский Ю. А. Гетерогенные реакции изотопного обмена трития / под общ. ред. Б. Ф. Мясоедова. М. : Едиториал УРСС, 1999. 206 с.
17. Кулов Н. Н., Полковниченко А. В., Лупачев Е. В., Вошкин А. А., Магомедбеков Э. П. Распределение изотопов водорода между фазами при парожидкостном равновесии водных солевых растворов // Теоретические основы химической технологии. 2020. Т. 54, № 1. С. 3–9. <https://doi.org/10.31857/S0040357120010108>
18. Tanaka H., Kado T., Negita H. The fractionation of tritiated water in an equilibrium between organic hydrates and their aqueous solutions // *Bulletin of the Chemical Society of Japan*. 1974. Vol. 47, № 2. P. 278–280.
19. Кондакова Ю. В., Шестаков И. А., Сазонов А. Б. Термодинамические изотопные эффекты трития в амидах и аминокислотах // *Успехи в химии и химической технологии*. 2017. Т. 31, № 10. С. 34–36.
20. Королёва В. С., Шестаков И. А., Сазонов А. Б. Изотопное равновесие дейтерия и трития между молекулами воды и углеводов // *Успехи в химии и химической технологии*. 2018. Т. 32, № 9 (205). С. 21–23.
21. Heinze S., Stolz T., Ducret D., Colson J.-C. Self-radiolysis of tritiated water: Experimental study // *Fusion Science and Technology*. 2005. Vol. 48, № 1. P. 673–679. <https://doi.org/10.13182/FST05-A1014>
22. Stolz T., Ducret D., Heinze S., Baldacchino G., Colson J.-C., Dedieu B., Pelletier Th. Self-radiolysis of tritiated water // *Fusion Engineering and Design*. 2003. Vol. 69, № 1–4. P. 57–60. [https://doi.org/10.1016/S0920-3796\(03\)00236-9](https://doi.org/10.1016/S0920-3796(03)00236-9)
23. Морозов А. В., Сахипгареев А. Р., Шлёпкин А. С., Сошкина А. С. Определение физико-химических свойств борной кислоты // *Энергетические системы*. 2019. № 1. С. 67–73.

References

1. Perevezencev A. N., Rozenkevich M. B. *Tekhnologiya tritiya dlya termoyadernogo reaktora* [Tritium technology for a thermonuclear reactor]. Dolgoprudny, ID “Intellekt”, 2019. 336 p. (in Russian).
2. Värsaru G. *Tritium isotope separation*. Ann Arbor, London, Tokyo, CRC Press Inc., Boca Raton, 1993. 320 p.
3. Magomedbekov E. P., Belkin D. Yu., Rastunova I. L., Sazonov A. B., Selivanenko I. L., Kulov N. N. Water distillation as a method of detritiation of heavy-water moderator. *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*, 2017, vol. 51, no. 4, pp. 384–391 (in Russian).
4. Kartsev V. N. To the understanding of the structural sensitivity of the temperature coefficient of internal pressure. *Journal of Structural Chemistry*, 2004, vol. 45, no. 5, pp. 832–837 (in Russian).
5. Sazonov A. B., Alyoshina A. V., Magomedbekov E. P. Immobilization of tritium-containing oil wastes by their incorporation in a cement matrix. *Radiochemistry*, 2009, vol. 51, no. 4, pp. 412–414 (in Russian).
6. Satoshi N., Toshihiro A., Hitoshi K., Haruki I., Ryo O. Tritiated water removal method based on hydrate formation using heavy water as co-precipitant. *Chemical Engineering Journal*, 2023, vol. 465, no. 1, pp. 142979-1–142979-11. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2023.142979>
7. Ferreira M. F., Turner A. Tritium: Its relevance, sources and impacts. *Science of the Total Environment*, 2023, vol. 876, no. 1, pp. 162816-1–162816-9.
8. Magomedbekov E. P., Rastunova I. L. Detritization of water radioactive wastes. *Radioactive Waste*, 2022, no. 2 (19), pp. 17–24 (in Russian).
9. Prabhakar S., Misra B. M., Ramami M. P. S. Relative transport of water (H₂O) and tritiated water (HTO) across cellulose acetate membranes. *Radiochimica Acta*, 1986, vol. 39, no. 2, pp. 93–96. <https://doi.org/10.1524/ract.1986.39.2.93>
10. Sun D., Run L. Hydrogen isotopic water separation in membrane distillation. *Separation and Purification Technology*, 2023, vol. 314, no. 1, pp. 123634-1–123634-19. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2023.123634>
11. Lott P. F., Millich F. Instrumentation for osmometry. *Journal of Chemical Education*, 1966, vol. 43, no. 3, pp. A191–A208.
12. Nelson D. A., Duncan J. B., Jensen G. A., Burton S. D. Isotopomeric water separations with supported polyphosphazene membranes. *Journal of Membrane Science*, 1996, vol. 112, no. 2, pp. 105–113. [https://doi.org/10.1016/0376-7388\(95\)00100-X](https://doi.org/10.1016/0376-7388(95)00100-X)
13. Duncan J. B., Nelson D. A. The separation of tritiated water using supported polyphosphazene membranes. *Journal of Membrane Science*, 1999, vol. 157, no. 2, pp. 211–217. [https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(98\)00380-9](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(98)00380-9)



14. Sobotovich E. V., Pushkarjov A. V., Litovchenko A. S., Pushkarjova R. A., Dolin V. V. A phenomenon of isotopic osmosis in bentonite membranes. *Reports of the National Academy of Sciences of Ukraine*, 2007, no. 1, pp. 179–183 (in Russian).
15. Dzaugis M. E., Spivack A. J., D'Hondt S. A quantitative model of water radiolysis and chemical production rates near radionuclide containing. *Radiation Physics and Chemistry*, 2015, vol. 115, no. 1, pp. 127–134. <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2015.06.011>
16. Andreev B. M., Magomedbekov E. P., Rozenkevich M. B., Saharovskij Yu. A. *Geterogennye reaktsii izotopnogo obmena tritiya* [Heterogeneous tritium isotope exchange reactions]. Moscow, Editorial URSS, 1999. 206 p. (in Russian).
17. Kulov N. N., Polkovnichenko A. V., Lupachev E. V., Voshkin A. A., Magomedbekov E. P. Distribution of hydrogen isotopes between phases at vapor–liquid equilibrium in aqueous salt solutions. *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*, 2020, vol. 54, no. 1, pp. 132–138 (in Russian). <https://doi.org/10.31857/S0040357120010108>
18. Tanaka H., Kado T., Negita H. The fractionation of tritiated water in an equilibrium between organic hydrates and their aqueous solutions. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 1974, vol. 47, no. 2, pp. 278–280.
19. Kondakova Ju.V., Shestakov I. A., Sazonov A. B. Thermodynamic isotopic effects of tritium in amides and aminoacids. *Uspekhi v khimii i khimicheskoy tekhnologii*, 2017, vol. 31, no. 10, pp. 34–36 (in Russian).
20. Koroljova V. S., Shestakov I. A., Sazonov A. B. Isotopic equilibrium of deuterium and tritium between water molecules and carbohydrates. *Uspekhi v khimii i khimicheskoy tekhnologii*, 2018, vol. 32, no. 9 (205), pp. 21–23 (in Russian).
21. Heinze S., Stolz T., Ducret D., Colson J.-C. Self-radiolysis of tritiated water: Experimental study. *Fusion Science and Technology*, 2005, vol. 48, no. 1, pp. 673–679. <https://doi.org/10.13182/FST05-A1014>
22. Stolz T., Ducret D., Heinze S., Baldacchino G., Colson J.-C., Dedieu B., Pelletier Th. Self-radiolysis of tritiated water. *Fusion Engineering and Design*, 2003, vol. 69, no. 1–4, pp. 57–60. [https://doi.org/10.1016/S0920-3796\(03\)00236-9](https://doi.org/10.1016/S0920-3796(03)00236-9)
23. Morozov A. V., Sahipgareev A. R., Shljopkin A. S., Soshkina A. S. Determination of physicochemical properties of boric acid. *Energy Systems*, 2019, no. 1, pp. 67–73 (in Russian).

Поступила в редакцию 25.08.2023; одобрена после рецензирования 12.12.2023; принята к публикации 25.12.2023
The article was submitted 25.08.2023; approved after reviewing 12.12.2023; accepted for publication 25.12.2023