

На правах рукописи

Гаспарян Микаэл Давидович

**Локализация летучих радионуклидов на
керамических высокопористых блочно-
ячеистых материалах в процессах
обращения с РАО и ОЯТ**

05.17.02 – технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
доктора технических наук

Москва – 2016

Работа выполнена на кафедре общей химической технологии Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования "Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева"

Научный консультант: доктор технических наук, профессор
Беспалов Александр Валентинович
профессор кафедры общей химической технологии
Федерального государственного бюджетного
образовательного учреждения высшего образования
"Российский химико-технологический университет
имени Д. И. Менделеева"

Официальные оппоненты: доктор технических наук, профессор
Самонин Вячеслав Викторович
заведующий кафедрой химической технологии материалов и
изделий адсорбционной техники Федерального
государственного бюджетного образовательного
учреждения высшего профессионального образования
"Санкт-Петербургский государственный
технологический институт (технический университет)"

доктор технических наук, профессор
Соболев Андрей Игоревич
советник по научно-техническим вопросам Федерального
государственного унитарного предприятия "Предприятие
по обращению с радиоактивными отходами "РосРАО"

доктор химических наук, профессор
Филатов Юрий Николаевич
заведующий отделением аэрозолей Филиала акционерного
общества "Ордена Трудового Красного Знамени научно-
исследовательский физико-химический институт имени
Л.Я. Карпова"

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт физической химии и электрохимии
имени А.Н. Фрумкина Российской академии наук

Защита состоится 16 июня 2016г. в 15 часов на заседании диссертационного совета
Д 212.204.09 в Российском химико-технологическом университете имени Д.И. Менделеева
(125480, г. Москва, ул. Героев Панфиловцев, дом 20, корпус 1) в конференц-зале им.
Академика Легасова ИМСЭН - ИФХ факультета.

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-библиотечном центре Российского
химико-технологического университета имени Д.И. Менделеева и на официальном сайте
университета по адресу: <http://diss.muctr.ru>.

Автореферат диссертации разослан " ____ " марта 2016 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета Д 212.204.09

Растунова И.Л.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы. Увеличение мощностей атомной отрасли, выход на международные рынки, в том числе строительство новых атомных станций, требует создания новых технологий по переработке постоянно нарастающего количества облученного ядерного топлива (ОЯТ) и утилизации радиоактивных отходов (РАО).

Федеральная целевая программа "Ядерные энерготехнологии нового поколения на период 2010-2015 годов и на перспективу до 2020 года" (ФЦП «ЯЭНП») призвана обеспечить ускоренное развитие и воспроизводство научно-технологического потенциала атомной энергетики России, создание условий для производства конкурентоспособной наукоемкой продукции мирового уровня в области использования атомной энергии.

В 2011 году стартовал проект "Прорыв", консолидирующий работы по созданию реакторов большой мощности на быстрых нейтронах (РБН), технологий замкнутого ядерного топливного цикла (ЗЯТЦ), а также новых видов топлива и материалов. Цель проекта – создание ядерно-энергетического комплекса, включающего в себя АЭС с РБН, производства по регенерации и рефабрикации ядерного топлива, подготовке всех видов РАО к окончательному удалению из технологического цикла.

Одной из важнейших задач в процессах обращения с РАО и ОЯТ является создание высокоэффективных технологий, обеспечивающих компактирование и дальнейшее длительное хранение наиболее труднолокализуемых газообразных радиоактивных отходов (ГРО). При ее решении предпочтение отдается гетерофазным сорбционно-каталитическим способам, а главным требованием является надежная фиксация летучих продуктов деления в различных матрицах при минимальном объеме образующихся вторичных отходов.

Керамические малообъемные блочные каталитические системы на основе высокопористых и высокопроницаемых ячеистых материалов (ВПЯМ) обладают высокой механической прочностью, термической и химической стойкостью, низким гидравлическим сопротивлением. Их сетчато-ячеистая структура с большой доступной внешней поверхностью обеспечивает интенсивное диспергирование и перемешивание реакционных потоков, позволяя эффективно проводить каталитические процессы с высокой удельной нагрузкой, объемным расходом жидкостей и газов при малых концентрациях реагирующих веществ в высокотемпературных и химически агрессивных средах.

Блочно-ячеистые носители таких катализаторов при оптимизации их составов и расширении ряда активных покрытий могут быть универсальной основой газоочистных устройств, максимально соответствующих требованиям и условиям протекания различных процессов утилизации РАО.

Представляется актуальным разработать новые массообменные контактные элементы на основе керамических ВПЯМ для гетерофазных процессов сорбции, каталитической конверсии и фазового изотопного обмена (ФИО), применяемых при очистке вентиляционных и технологических газовых потоков от радионуклидов и испытать их в условиях реальных производств. В качестве основных радионуклидов для исследования процесса их локализации выбраны такие глобальные "загрязнители", как тритий, радиойод и радиоцезий, определяющий безопасность хранения ОЯТ.

Диссертационная работа выполнена в рамках ФЦП "ЯЭНП" и "НТБ (Национальная технологическая база)", Госконтракта по решению отраслевых задач Госкорпорации "Росатом", проектного направления "Прорыв".

Цель работы: разработка технологии высокоэффективных катализаторов, окислителей, сорбентов и контактных элементов фазового изотопного обмена на носителях из керамических блочных ВПЯМ для комплексной очистки газовых сред от радионуклидов цезия, йода и трития.

Для достижения указанной цели поставлены и решены следующие **задачи**:

- обоснование применения керамических ВПЯМ для локализации газообразных радионуклидов в производствах атомной отрасли;
- разработка методологии направленного синтеза полифункциональных керамических высокопористых ячеистых материалов с различными структурными и физико-химическими характеристиками для применения в процессах обращения с ГРО;
- разработка методик нанесения на керамический каркас активных композиций различных вещественных составов для придания полученным материалам заданных сорбционно-каталитических свойств;
- разработка двухступенчатой системы детритизации воздушных потоков на основе керамических блочных ВПЯМ с платиноидными катализаторами окисления водорода на первой ступени и массообменными элементами в виде насадки для колонн фазового обмена изотопов водорода – на второй ступени;
- разработка технологии керамических окислителей и сорбентов на основе блочных ВПЯМ для локализации тритированного водорода в инертной среде;
- разработка технологии керамических высокопористых блочно-ячеистых сорбентов для хемосорбции паров цезия и улавливания соединений йода в воздушной и инертной средах;
- создание аппарата локальной газоочистки для улавливания газообразного цезия и проведение опытно-промышленных испытаний в условиях производства цезиевых источников ионизирующего излучения (ИИИ);
- создание экспериментальной системы газоочистки для комплексной локализации летучих продуктов деления и проведение тестовых испытаний в процессе переработки плотного нитридного ОЯТ.

Научная новизна

1. Синтезированы новые керамические высокопористые блочно-ячеистые материалы на основе оксидов алюминия, циркония, магния, алюмомагнезиальной шпинели и высокоглиноземистого фарфора. Введение комплексной добавки к связующему ($\text{Al}(\text{OH})_3 + \text{MgO} + \text{SiC}$) обеспечивает снижение температуры спекания керамических материалов на 100-200 °С и упрочнение их за счет образования новых фаз – клиноэнстатита и алюмомагнезиальной шпинели, а также увеличение удельной поверхности ВПЯМ.

2. Впервые синтезированы высокоактивные низкотемпературные катализаторы окисления изотопов водорода на основе корундовых блочных носителей с платиновым и палладиевым активным слоем. Экспериментально установлено, что дожигание водорода на палладиевом катализаторе начинается уже при $t = 50$ °С и становится стабильным при $t = 100$ °С с

наблюдаемой константой скорости реакции окисления, равной $100,4 \text{ с}^{-1}$. Для платинового катализатора соответствующие значения температуры равны 100 и 150 °С, $k_{\text{набл}} = 128,7 \text{ с}^{-1}$.

3. Впервые в колоннах с насадкой из синтезированных керамических высокопористых блочно-ячеистых массообменных контактных элементов на основе фарфоровых ВПЯМ с нанесенным цеолитовым гидрофильным слоем осуществлен процесс фазового изотопного обмена (ФИО) между парами тритированной воды и водой природного изотопного состава. Эффективность процесса ФИО характеризуется достаточно низким значением высоты эквивалентной теоретической ступени разделения (ВЭТС) в диапазоне 15-25 см.

4. Впервые синтезированы керамические высокопористые блочно-ячеистые окислители водорода в инертной среде аргона на основе ВПЯМ с нанесенным активным слоем из наноструктурированного оксида меди. Степень использования CuO в реакции окисления водорода превышает 99%, а степень конверсии водорода достигает значений 99,8-99,9%.

5. Показана высокая эффективность (до 99,97%) впервые синтезированных керамических высокопористых блочно-ячеистых сорбентов для локализации летучих форм радиоактивного йода с активным слоем из нитрата серебра в окислительной и инертной средах. Сорбционная емкость по метилйодиду и молекулярному йоду составляет, соответственно: 0,04-0,07 г CH_3I и до 0,09 г $\text{I}_2/\text{г}$ сорбента при степени использования AgNO_3 95-99%.

6. В процессах термолитического взаимодействия йодистого метила с озоном на поверхности ВПЯМ без активной подложки определены продукты и степень разложения CH_3I . В первом случае образование молекулярного йода подтверждено его последующим улавливанием сорбентами из ВПЯМ с нанесенным металлическим серебром с эффективностью, равной степени разложения (до 98%), во втором случае образование на поверхности ВПЯМ аэрозолей I_2O_5 при степени разложения CH_3I 99% и их фильтрацию с такой же эффективностью подтверждают результаты РФА и ДТА.

7. Впервые синтезированы керамические высокопористые блочно-ячеистые сорбенты для локализации паров радиоцезия с активным слоем из $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и SiO_2 , нанесенных на корундовые ВПЯМ. Определены условия образования в процессе высокотемпературной хемосорбции стабильных алюмосиликатов цезия: CsAlSiO_4 (кальсилит) и $\text{CsAlSi}_2\text{O}_6$ (поллуцит). По результатам РФА и элементного микроанализа в продуктах реакции обнаружено также образование соединений, близких по составу к цезиевому β -глинозему ($\text{Cs}_2\text{O} \times 11\text{Al}_2\text{O}_3$). Сорбционная емкость по оксиду цезия в статических и динамических условиях при кальцинации стабильного CsNO_3 составляет 0,07-0,32 г $\text{Cs}_2\text{O}/\text{г}$ сорбента, или, в пересчете на активный слой – 0,67-1,08 г $\text{Cs}_2\text{O} / \text{г}$ при степени его использования 78-100%.

Практическая значимость и реализация результатов.

1. Разработана технология блочных катализаторов окисления изотопов водорода с заданными структурными и физико-химическими характеристиками на основе корундовых ВПЯМ с платиновым и палладиевым активным слоем.

2. Разработана технология керамических высокопористых блочно-ячеистых массообменных контактных элементов с цеолитовым гидрофильным активным слоем для колонн ФИО. Показано, что насадка на основе фарфоровых ВПЯМ эффективно работает при детритизации как насыщенного, так и ненасыщенного воздуха.

3. Разработана технология керамических высокопористых блочно-ячеистых окислителей изотопов водорода в инертной среде с нанесенным CuO (в АО «ГНЦ НИИАР» зарегистрирован паспорт секрета производства № КР-106/кт от 06.04.2015 "Способ окисления трития" – "ноу-хау") и сорбентов с активным слоем СаО для последующей локализации образующихся паров воды.

4. Разработана технология сорбентов на основе корундовых ВПЯМ с активным слоем из металлического и азотнокислого серебра для улавливания радиоактивного йода и его соединений в газообразной и аэрозольной форме. Экспериментальный аппарат йодной очистки "ВПЯФ-И.361490.001" передан на испытания в ФГУП "ПО "Маяк".

5. Разработана технология блочных сорбентов на основе керамических ВПЯМ для улавливания паров цезия в процессе высокотемпературной хемосорбции с образованием его устойчивых алюмосиликатов. На основании результатов экспериментов по улавливанию стабильного цезия разработана конструкторская документация и изготовлен экспериментальный фильтр "ВПЯФ-Ц.361490.001" со сменными фильтрэлементами для локализации радионуклидов ¹³⁷Cs, опытно-промышленные испытания которого успешно проведены на ФГУП "ПО "Маяк" в составе локальной системы газоочистки печи для варки цезийалюмофосфатного стекла в производстве ИИИ. После анализа условий эксплуатации, во время которой превышения установленных контрольных уровней поступления цезия в систему вентиляции не зарегистрировано, изготовлен и передан заказчику модернизированный фильтр "ВПЯФ-ЦИТС.441347.002".

6. Разработана конструкторская документация и изготовлена оригинальная экспериментальная система локальной газоочистки (обозначение изделия ЭСЛГ-ЦИТС.441347.001) с картриджными фильтрэлементами на основе керамических высокопористых блочно-ячеистых сорбентов и окислителей, предназначенная для непрерывного комплексного улавливания летучих радиоактивных продуктов деления (Т, ¹³⁷Cs, ¹²⁹I) в процессах переработки плотного нитридного ОЯТ. В ходе тестовых испытаний системы ЭСЛГ в технологических камерах ОАО "ГНЦ-НИИАР" при проведении процессов снятия оболочек твэлов и электролиза превышения допустимого уровня радиации по β- и γ-излучению в отходящих из вентиляционной системы газах не наблюдалось.

7. Разработка "Способ получения керамических блочно-ячеистых фильтров-сорбентов для улавливания газообразных радиоактивных и вредных веществ" (патент Российской Федерации № 2474558) награждена дипломом Федеральной службы по интеллектуальной собственности в номинации "100 лучших изобретений России-2013".

Личный вклад автора состоит в постановке цели и задач, выборе направлений исследований, разработке методик синтеза керамических высокопористых блочно-ячеистых материалов, определении их структурных и физико-химических характеристик, в проведении основных экспериментов и обобщении достигнутых результатов, формулировании научных положений и выводов, разработке конструкторской и технологической документации на изготовленные экспериментальные установки для локализации летучих радионуклидов и непосредственном участии в проведении опытно-промышленных испытаний. Вклад автора является решающим во всех разделах работы.

На защиту выносятся:

- методология направленного синтеза полифункциональных керамических высокопористых ячеистых материалов с различными структурными и физико-химическими характеристиками для применения в процессах обращения с ГРО;
- двухступенчатая система детритизации воздушных потоков на основе блочных ВПЯМ с разработанными платиноидными катализаторами окисления водорода на первой ступени и массообменными контактными элементами для колонн ФИО – на второй ступени;
- технология новых керамических высокопористых блочно-ячеистых окислителей и сорбентов для локализации тритированного водорода в инертной среде;
- технология керамических высокопористых блочно-ячеистых сорбентов нового типа для хемосорбции паров цезия и улавливания соединений йода в воздушной и инертной средах;
- результаты опытно-промышленных испытаний разработанных сорбентов и окислителей в системах газоочистки производства источников ионизирующего излучения и процесса переработки плотного нитридного ОЯТ.

Апробация работы. Основные положения и результаты диссертационной работы докладывались на Международной научно–практической конференции "Системы и технологии жизнеобеспечения, индикации, химической разведки и защиты человека от негативных факторов химической природы" (Тамбов, 2013), Пятой международной конференции "Взаимодействие изотопов водорода с конструкционными материалами" (Саров, 2014), II Всероссийской конференции с международным участием "Актуальные проблемы теории адсорбции, пористости и селективности" (Москва – Клязьма, 2015), Международного конгресса по катализу "EuropaCat XII" (Казань, 2015), 2-ой Международной практической конференции "Очистка промышленных газов" (Москва, 2015), VIII Российской конференции по радиохимии "Радиохимия-2015" (Железногорск, 2015), X Юбилейной Российской научной конференции «Радиационная защита и радиационная безопасность в ядерных технологиях» (Москва, 2015), VIII Международной конференции "ПЫЛЕГАЗООЧИСТКА-2015" (Москва, 2015).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 30 научных работ, в том числе 20 статей в ведущих научных рецензируемых журналах и изданиях, в которых должны быть опубликованы основные результаты диссертаций на соискание ученых степеней кандидата наук, доктора наук; 2 работы опубликованы без соавторов. Новизна разработок защищена 10 патентами РФ.

Объем и структура работы. Материал изложен на 322 страницах. Диссертация состоит из введения, семи глав, заключения, библиографического списка, включающего 340 наименований, 7 приложений, содержит 130 рисунков и 71 таблицу.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы диссертации, сформулирована цель исследований, раскрыты научная новизна и практическая значимость работы.

В первой главе выполнен анализ литературных данных, отражающих современное состояние материалов и технологий, используемых для очистки ГРО от летучих радионуклидов в атомной отрасли. Рассмотрены перспективы и дано обоснование

применения предлагаемых в работе керамических высокопористых блочно-ячеистых материалов для локализации летучих радионуклидов цезия, йода и трития из вентиляционных и технологических газовых потоков производств ГК "Росатом". Поставлены задачи диссертационного исследования.

Вторая глава посвящена методологии синтеза полифункциональных керамических ВПЯМ с регулируемыми структурными и физико-химическими свойствами. Методом дублирования структуры пенополиуретановых (ППУ) матриц по шликерной технологии синтезированы новые керамические блочно-ячеистые материалы на основе оксидов алюминия, циркония, магния, алюмомагнезиальной шпинели и высокоглиноземистой фарфоровой массы (ВФМ). Их характеристики представлены в таблице 1.

Таблица 1

Свойства образцов синтезированных блочно-ячеистых материалов

Добавка (содержание)	Наполнитель (содержание)	Связующее (содержание)	Тип ППУ	$t_{обж}$, °C	$\rho_{ср}$ *, г/см ³	$S_{внеш}$ *, м ⁻¹	$\epsilon_{внеш}$ *, %	$\sigma_{сж}$ *, МПа	$\Delta V/V$ *, %
ВПЯМ на основе Al₂O₃									
SiC/MgO/ Al(OH) ₃ = 4/2/1 (2,5% масс.)	ЭПК F360 (50 % масс.)	Глинозем Г-1 (47,5 % масс.)	R20	1450	0,28	1050	90	2,5	9,1
			R30		0,30	1450	88	3,5	9,8
			R45		0,33	2050	86	3,9	10,5
			R60		0,44	5250	80	4,2	11,2
			R80		0,53	12500	77	4,5	11,8
ВПЯМ на основе MgO									
SiC/MgO/ Al(OH) ₃ = 4/2/1 (3,5% масс.)	Магнезия жженая (50 % масс.)	Оксид магния (46,5 % масс.)	R60	1450	0,39	5350	79	3,0	10,5
			R80		0,45	12700	77	3,4	11,0
ВПЯМ на основе ZrO₂									
SiC/MgO/ Al(OH) ₃ = 4/2/1 (1,5% масс.)	Бадделейт (50 % масс.)	ЧСДЦ (48,5 % масс.)	R60	1450	0,65	5370	78	4,5	12,2
			R80		0,80	12900	76	4,8	12,5
ВПЯМ на основе MgAl₂O₄									
SiC/MgO/ Al(OH) ₃ = 4/2/1 (3,5% масс.)	ЭПК F360 (50 % масс.)	Шпинель - синтез (46,5 % масс.)	R60	1450	0,40	5300	79	3,6	9,8
			R80		0,49	12600	75	3,9	10,1
ВПЯМ на основе фарфора									
SiC/MgO/ Al(OH) ₃ = 4/2/1 (2,5% масс.)	ЭПК F360 (50 % масс.)	ВФМ (47,5 % масс.)	R10	1250	0,18	615	90	2,5	10,5
			R20		0,23	980	88	3,0	11,2

* - в таблице указаны средние значения параметров с отклонением $\pm 5\%$

Введение комплексной добавки к связующему (Al(OH)₃+MgO + SiC) в количестве 3-7 % масс. обеспечивает снижение температуры спекания керамик на 100-200 °C и упрочнение материала за счет образования новых фаз – MgSiO₃ и MgAl₂O₄, а также увеличение пористости и удельной поверхности керамического каркаса при удалении образующегося в окислительной среде углекислого газа и паров воды. Унифицированная температура обжига для ВПЯМ всех разработанных составов, кроме фарфоровых, составляет 1450 °C. В

фарфоровых ВПЯМ образование эвтектики между метасиликатом магния (клиноэнстатитом) и кремнеземом в системе $MgO-SiO_2$ структурирует непрерывную фазу стекла при обжиге в интервале температур 1250-1300 °С. Определен наиболее технологичный интервал значений концентраций твердой фазы шликера (72-74 % масс. для ВПЯМ 30 ppi), позволяющий получать максимально прочное изделие (предел прочности при сжатии 3,5-4,0 МПа) с диаметром перемычки 0,12-0,18 мм при открытой пористости 87-88,5%. Содержание жидкой фазы (раствор поливинилового спирта – ПВС) составляет, соответственно 28-26 % масс., при этом оптимальный уровень измеренной динамической вязкости соответствует значению ~2,5 Па·с. В ряду ВПЯМ разного состава с плотностью пор 80±10 ppi содержание твердой фазы в шликере изменяется от 65 до 80 % масс., его вязкость находится в пределах 0,3-55 Па·с, плотность 1,5-2,3 г/см³.

Внешнюю удельную поверхность ВПЯМ $S_{внеш}$ (м⁻¹) рассчитывали по уравнениям для ТТКД (тетракайдекаэдр) - модели:

$$S_{внеш} = \frac{4,82}{d_{яч}} \cdot \sqrt{\frac{\rho_{ср}}{\rho_u}} = \frac{4,82}{d_{яч}} \cdot \sqrt{1 - \epsilon_{общ}}, \quad (1)$$

$$S_{внеш} = 3,84 \cdot d_{яч}^{-0,85} \cdot \epsilon_{внеш}^{-0,82}, \quad (2)$$

приводящим к сходимым результатам. Внешнюю порозность ($\epsilon_{общ}$ и $\epsilon_{внеш}$), среднюю и истинную плотность ($\rho_{ср}$ и ρ_u), объемную усадку $\Delta V/V$ материала, диаметр ячейки ВПЯМ $d_{яч}$ и предел прочности при сжатии $\sigma_{сж}$ определяли экспериментально.

На рис.1 изображена структура керамического каркаса синтезированных ВПЯМ и их перемычек, толщина которых, при плотности пор 20, 30, 45 и-60 ppi (ППУ марок R20-R60) составляет 500, 160, 120 и 60 мкм, соответственно.

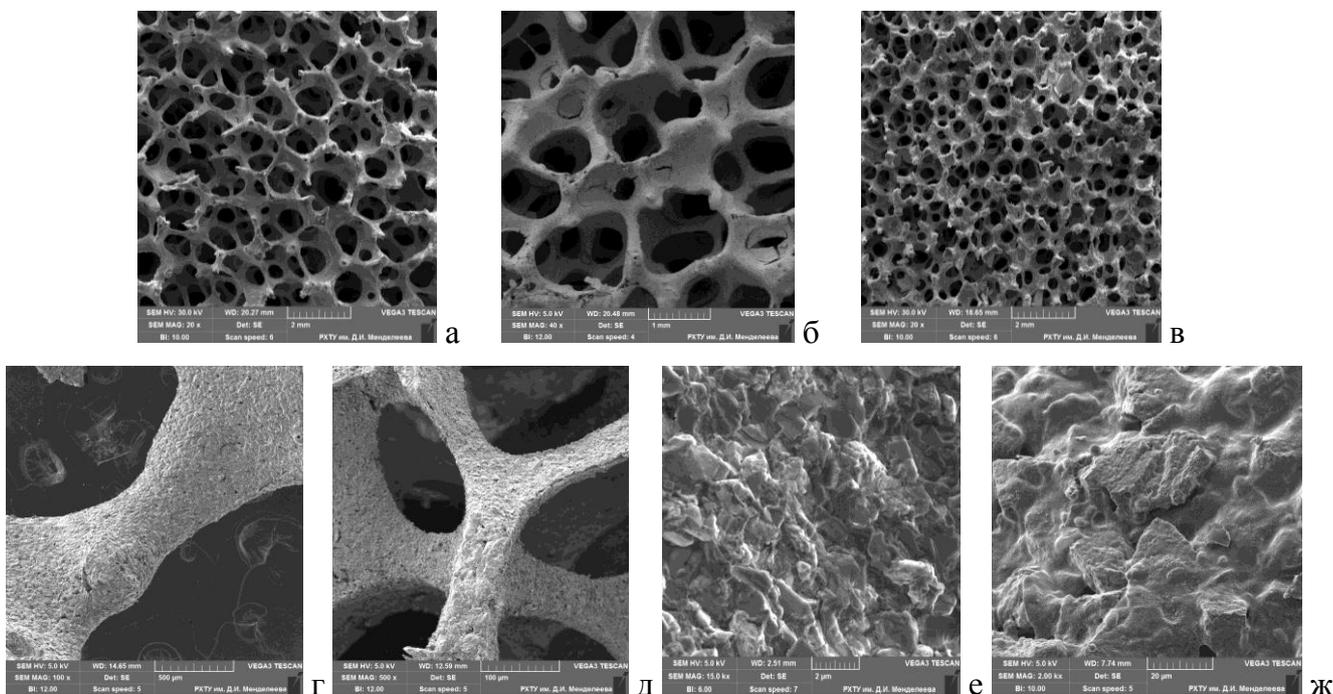


Рис. 1. Структура ВПЯМ (а,б - плотность пор 30 ppi, в - 45 ppi), перемычки ячеек (г - 20 ppi, д - 60 ppi) и их поверхность (е - корунд, ж - фарфор)

Для развития поверхности корундовых ВПЯМ использовали базовую активную подложку из γ -оксида алюминия (носители палладиевых катализаторов окисления водорода

и йодных сорбентов) и композиционную подложку ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2$), нанесенную из смеси алюмозоля и кремнезоля, взятых в определенном соотношении по сухому веществу, приближенном к стехиометрическому соотношению оксидов алюминия и кремния в наиболее устойчивом алюмосиликате цезия – поллуците: алюмозоль – 30-40 % масс., кремнезоль – 70-60 % масс. Рентгенофазовый анализ (рис.2) показал наличие в материале

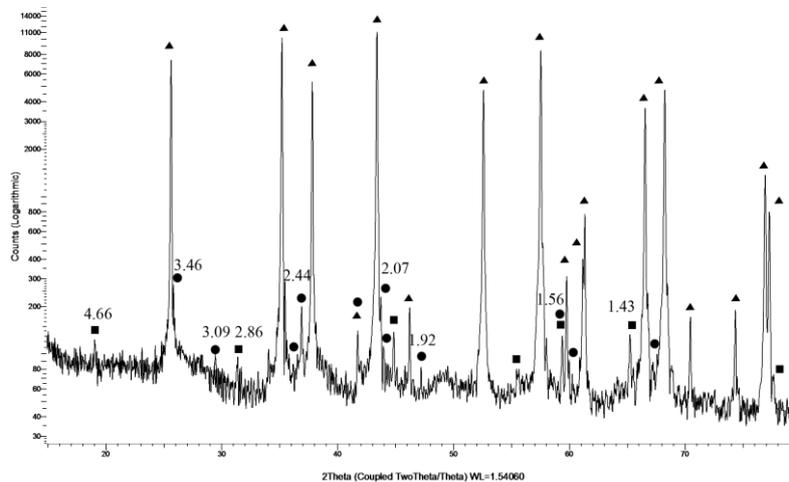


Рис.2. Дифрактограмма образца ВПЯМ с подложкой из $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2$

после послойной термообработки при $t = 700\text{ }^\circ\text{C}$ следующих кристаллических фаз: корунд ($\blacktriangle\text{-Al}_2\text{O}_3$); незначительные количества шпинели ($\blacksquare\text{ MgAl}_2\text{O}_4$ – результат взаимодействия магнийсодержащей спекающей добавки с тонкомолотым глиноземом в процессе синтеза ВПЯМ) и клиноэнстатита ($\bullet\text{ MgSiO}_3$ – продукт синтеза из компонентов добавки), имеющих близкие значения 2θ (рис.2). Активная подложка находится в рентгеноаморфном состоянии, ее содержание определяется полуколичественным РФА в 10-25 % масс., а определенная по методу БЭТ удельная поверхность достигает $300\text{ м}^2/\text{г}$.

Толщину нанесенного активного слоя без учета его пористости можно приблизительно оценить по выражению:

$$\frac{m_{\text{сл}}}{m_{\text{ВПЯМ}}} = \frac{\rho_{\text{сл}} \cdot V_{\text{сл}}}{\rho_{\text{ср}} \cdot V_{\text{ВПЯМ}}} = \frac{\rho_{\text{сл}} \cdot S_{\text{внеш}} \cdot V_{\text{ВПЯМ}} \cdot \delta}{\rho_{\text{ср}} \cdot V_{\text{ВПЯМ}}} = \frac{\rho_{\text{сл}} \cdot S_{\text{внеш}}}{\rho_{\text{ср}}} \cdot \delta, \quad (3)$$

где $m_{\text{сл}}$ и $m_{\text{ВПЯМ}}$ – масса нанесенного слоя и керамического каркаса, $\rho_{\text{ср}}$ и $V_{\text{ВПЯМ}}$ – средняя плотность и объем образца ВПЯМ, $\rho_{\text{сл}}$ и $V_{\text{сл}}$ – истинная плотность и объем нанесенного слоя, δ – его толщина.

$S_{\text{внеш}}$ для ВПЯМ 30 ppi равна 1450 м^{-1} . Истинная плотность активного слоя с массовым соотношением $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и SiO_2 30/70, вычисленная по правилу аддитивности (плотность $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ - $3,68\text{ г/см}^3$, для аморфного кремнезема $\rho_{\text{и}} = 2,30\text{ г/см}^3$), равняется $2,71\text{ г/см}^3$. Расчет по уравнению (3) при суммарном содержании композиционной подложки 30 % масс. дает результат $\delta = 22\text{ мкм}$, который укладывается в интервал данных морфологического анализа. Средний размер ячейки (рис.3а) по сравнению с каркасом ВПЯМ 30 ppi (рис. 1а) уменьшается от 1,0-1,3 мм до 0,7-1,0 мм, а толщина перемычки, соответственно увеличивается от 120-140 мкм до 140-160 мкм. Полученный высокопористый ячеистый носитель (ВПЯН) использовался как носитель платиновых катализаторов и одновременно являлся сорбентом паров цезия.

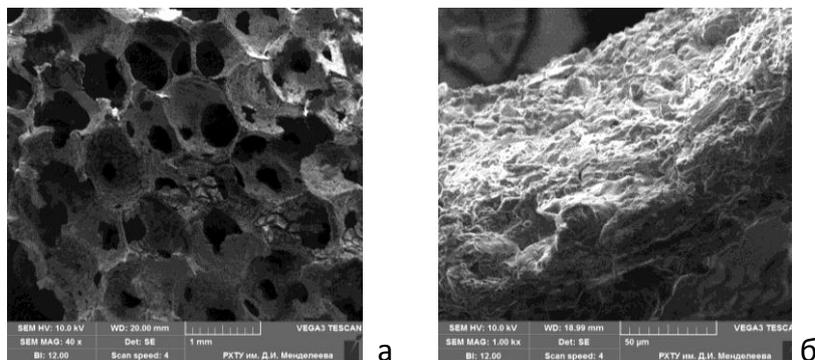


Рис.3. SEM изображения ячеистого каркаса (а) и перемычки носителя-сорбента (б)

Нанесенные платиновые катализаторы окисления водорода синтезировали методом пропитки корундовых ВПЯН раствором платинохлористоводородной кислоты – $H_2[PtCl_6]$ с последующей сушкой и восстановлением в атмосфере H_2 при $t = 150$ °С. Концентрация платины C_{Pt} составляла 0,3% от массы каталитических блоков. Толщина нанесенной на ВПЯМ 30 ррi подложки, рассчитанная по уравнению (3), составляет 5,5 мкм. Пренебрегая незначительным увеличением $S_{внеш}$ ВПЯН, можно приблизительно оценить толщину платинового покрытия по той же формуле. Подставляя значение ρ_n для Pt ($21,45$ г/см³), получаем величину $\delta_{Pt} \sim 0,03$ мкм, при плотности нанесения платины на поверхность носителя $m_s = 0,07$ мг/см². На рис.4а показано, что нанесенный каталитический слой распределен по поверхности перемычки в виде разрозненных кристаллитов платиновой черни размером ≤ 200 нм.

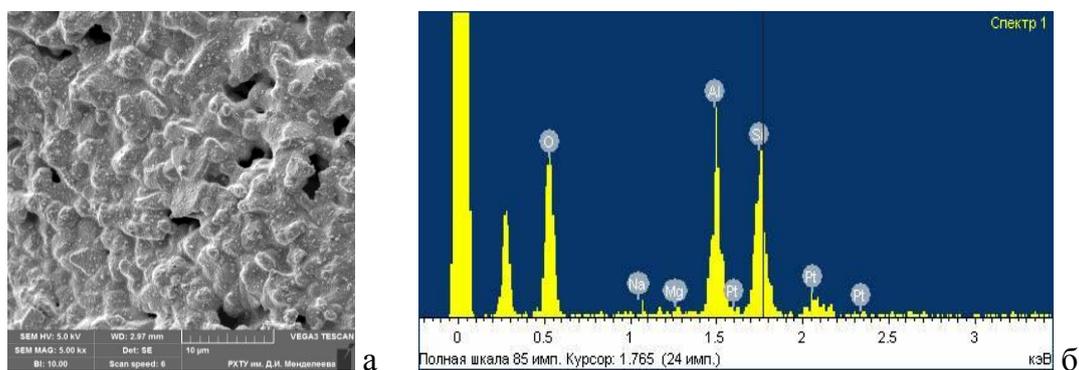


Рис. 4. SEM изображение поверхности (а) и диаграмма элементного состава (б) катализатора Pt/(γ -Al₂O₃+SiO₂)/ВПЯМ

Очевидно, что монослой нанесенных частиц не может быть сплошным. Данные электронно-зондового микроанализа (ЭЗМА) по выбранной площади подтверждают содержание Pt на уровне примесей (Na) и компонента добавки (Mg). Пики интенсивного излучения Al, Si и O соответствуют элементам активной подложки (рис.4б).

Для синтеза палладиевых катализаторов методом химического осаждения определены оптимальные условия и состав раствора палладирования: PdCl₂ 2 г/л; HCl 2 мл/л; восстановитель (гипофосфит натрия) – 10 г/л; комплексообразователь (NH₄OH) – 160 мл/л; температура процесса – 45-55 °С; pH 9,8; время 20 мин. При массовом содержании палладия в блоках катализатора $\sim 1\%$ толщина нанесенного на подложку из γ -Al₂O₃ покрытия (ρ_n для Pd равна 12 г/см³) составила $\delta_{Pd} \sim 0,2$ мкм, при плотности нанесения Pd на поверхность носителя $m_s = 0,23$ мг/см². Нанесенный палладий равномерно покрывает перемычки сетчато-

ячеистого каркаса ВПЯН во всех его внутренних полостях, образуя развитую шероховатую поверхность. Основная масса Pd состоит из плотно прилегающих друг к другу кристаллитов размером менее 100 нм, отдельные агрегаты имеют размер до 0,5 мкм (рис.5 а,б).

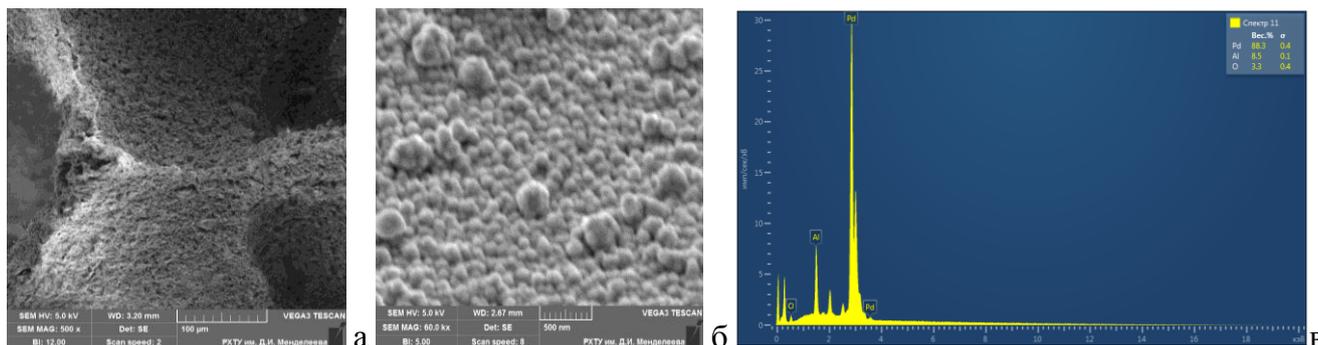


Рис.5. Поверхность и диаграмма элементного состава катализатора Pd/γ-Al₂O₃/ВПЯМ

Результаты ЭЗМА подтверждают сплошность покрытия. В любой точке сканирования палладий определяется, как основной компонент. Кроме палладия, на спектре можно видеть пики характеристического излучения алюминия и кислорода от находящейся под тончайшим слоем палладия подложки ВПЯН из γ-Al₂O₃ (рис.5в).

Нанесение на фарфоровые ВПЯМ 10 ррi цеолита NaX для развития поверхности керамического каркаса и создания гидрофильного активного слоя в массообменных контактных устройствах процесса фазового изотопного обмена проводили методом послойной пропитки из водной суспензии в композиции с каолином в соотношении 70-80/30-20 % масс. при содержании твердой фазы – 40-50 % масс. В качестве жидкой фазы использовали 5 %-ный раствор ПВС в деионизированной воде. После нанесения каждого слоя активной композиции материал сушили и прокаливали при $t = 650$ °С. При этом сорбционная емкость полученных массообменных элементов по воде в пересчете на содержание NaX составила при парциальном давлении паров $p/p_s = 0,1$ в статических условиях 0,19-0,21 см³/г, а удельная поверхность ~ 380 м²/г. Эти характерные для данного типа цеолитов величины свидетельствуют о сохранении их микропористой структуры в нанесенном активном слое, содержание которого составило в среднем 10-15 % от массы блока ВПЯМ при расчетной толщине ~ 19 мкм ($\rho_{и} = 2,3$ г/см³).

Высокопористые блочно-ячеистые окислители водорода получали нанесением на корундовые ВПЯМ 30 ррi активного слоя из наноструктурированного порошка CuO, синтезированного методом химического обратного осаждения из раствора кристаллогидрата нитрата меди Cu(NO₃)₂·6H₂O в избытке NaOH. Морфология частиц оксида меди представлена на рис.6а. Кристаллиты порошка имеют округлую форму, с размером от 35 до 70 нм и образуют рыхлые агрегаты размером 100-220 нм.

Пропитка разбавленной суспензией порошка CuO в 5 % - ном водном растворе ПВС с последующей сушкой и термообработкой при $t = 350-400$ °С обеспечивает сцепление оксида меди, нанесенного в количестве 4-14 % масс., с корундовым каркасом. Поверхность перемычки ВПЯМ покрыта сплошным слоем, слагающимся из кристаллитов и агрегатов CuO размером от 50 до 250 нм (рис.6б). Его расчетная толщина при максимальном содержании равна 4,6 мкм ($\rho_{CuO} = 6,31$ г/см³), удельная поверхность составляет 140 м²/г.

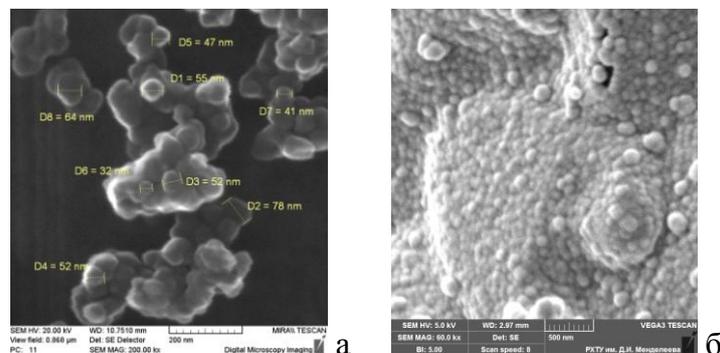


Рис.6. Микроструктура порошка CuO и поверхности твердого окислителя CuO/ВПЯМ

Для сорбентов паров воды нанесение активного CaO на корундовый каркас ВПЯМ проводили также методом пропитки из разбавленной суспензии прекурсора, которым являлся гидролизированный карбонат кальция, синтезированный методом гетерофазного осаждения из насыщенного раствора нитрата кальция и раствора бикарбоната аммония NH_4HCO_3 , взятого в избытке. На рис.7а изображена микроструктура ультрадисперсного порошка осажденного $\text{Ca}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$, сложенная из сферических частиц размером от 60 до 200 нм, объединенных в рыхлые непрочные агрегаты. Оксид кальция на поверхности носителя образуется при термоллизе гидрокарбоната в интервале температур 900-1000 °С. SEM-изображение перемычки сорбента, покрытой слоем из агрегатов CaO размерами 1-2 мкм, приведено на рис.7б. Толщина нанесенного активного слоя содержанием 10-12 % масс. составляет ~ 6 мкм (плотность CaO – 3,37 г/см³), его удельная поверхность – 85 м²/г.

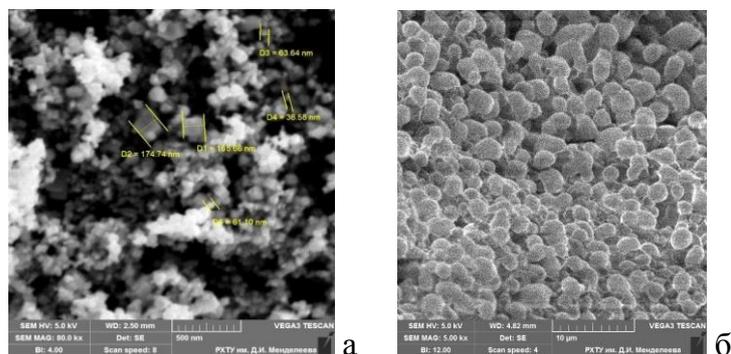


Рис. 7. Микроструктура порошка гидрокарбоната кальция (а) и сорбента CaO/ВПЯМ (б)

Нанесение активного серебра для получения йодных сорбентов проводили по двум методикам: пропитка корундового ВПЯМ раствором нитрата серебра с последующей термообработкой при температуре до 200 °С (ниже температуры плавления AgNO_3 – 209,7 °С) и химическое осаждение металлического серебра из раствора серебрения следующего состава: AgNO_3 – 5 г/л; глюкоза – 18 г/л; KOH – 11 г/л; NH_4OH – 230 мл/л, при температуре 30-40°С. Содержание активного нитрата серебра в первом варианте сорбента составляло 3-24 % масс., расчетная толщина его слоя – до 8,5 мкм (ρ_{H} для AgNO_3 = 4,35 г/см³). Как показано на рис.8а, при малом содержании (3 %) кристаллы соли размером 0,1-0,5 мкм дискретно распределены по поверхности перемычки. Во втором варианте содержание Ag довели до 5 % масс. при толщине его слоя, примерно равной 1 мкм ($\rho_{\text{Ag}} = 10,5$ г/см³). Поверхность сорбента покрыта сплошным слоем кристаллитов серебра с размерами 50-150 нм, частично сливающихся в более крупные агрегаты (рис.8б).

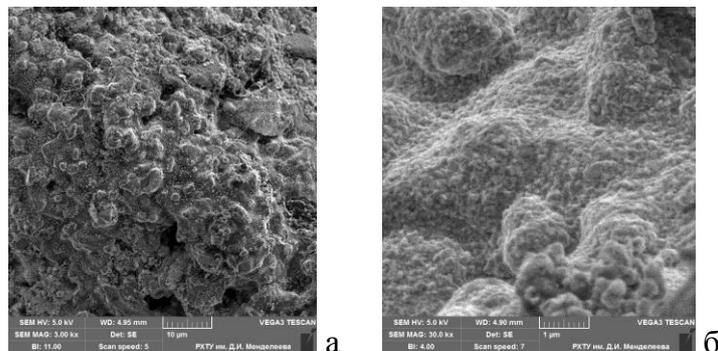
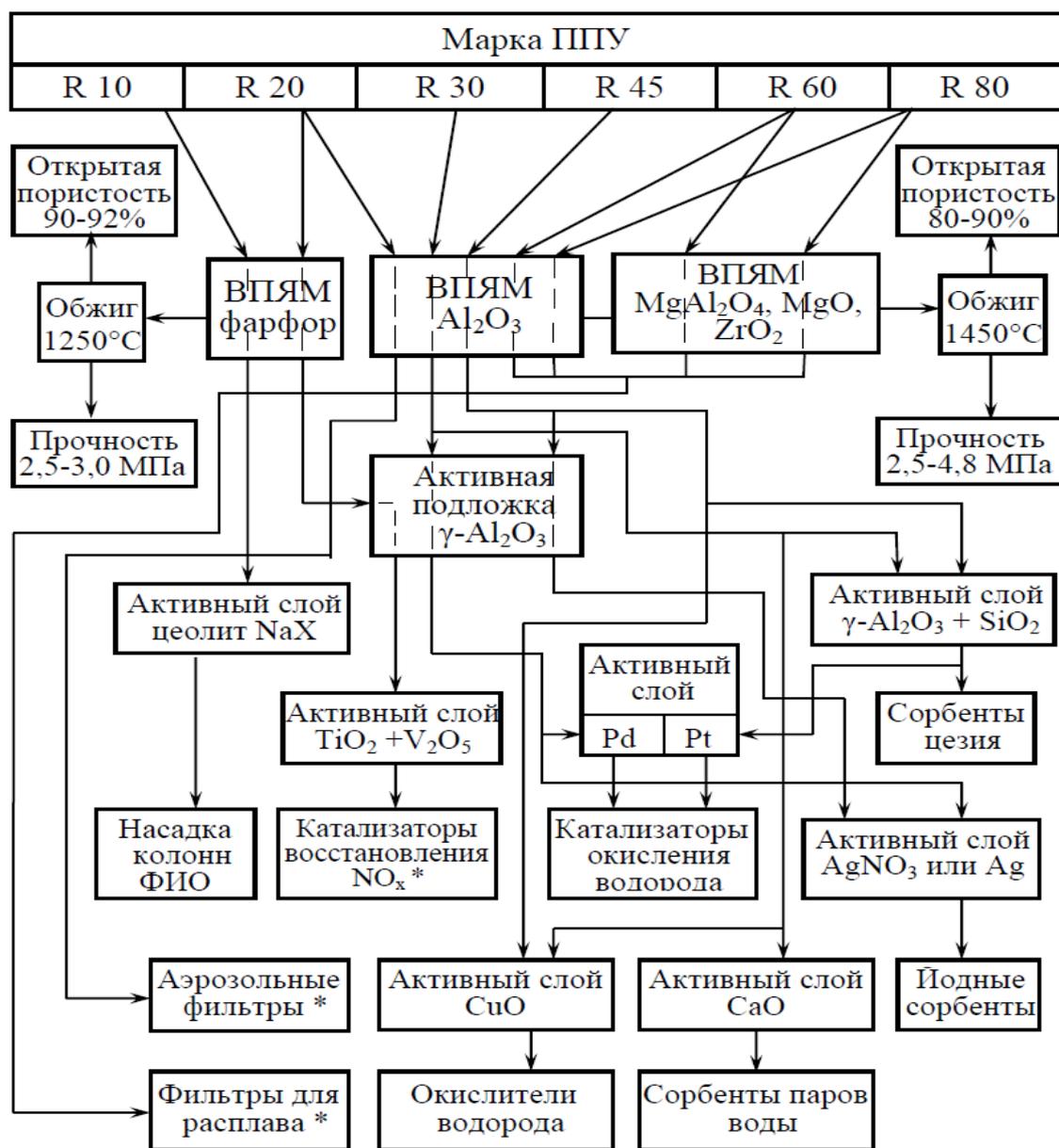


Рис.8. Структура йодных сорбентов $\text{AgNO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{ВПЯМ}$ (а) и $\text{Ag}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{ВПЯМ}$ (б)

На основании предварительного анализа технологичности изготовления, основных свойств и условий эксплуатации определены рациональные области применения каждого вида ВПЯМ, в которых они должны проявить максимальную эффективность. Взаимосвязь с ними структурных и физико-химических характеристик ВПЯМ показана на рис.9.



* – перспективные материалы для дальнейшего исследования

Рис.9. Взаимосвязь структурных и физико-химических характеристик ВПЯМ с областью их применения

В третьей главе исследованы керамические высокопористые блочно-ячеистые материалы для локализации изотопов водорода в газовых потоках.

Для детритизации воздушных потоков предлагается двухступенчатая система с использованием разработанных ВПЯМ как на стадии конверсии тритированного водорода в воду, так и для удаления паров воды методом ФИО. Уникальные структурные и физико-химические характеристики керамических высокопористых блочно-ячеистых носителей на основе Al_2O_3 , делают универсальным их применение в различных массообменных процессах. Однородные по составу и структуре контактные элементы упрощают технологию их утилизации после службы, а высокая удельная нагрузка по очищаемым радиоактивным газовым потокам значительно снижает количество вторичных РАО.

Параметры проведенных экспериментов с катализаторами окисления водорода на основе ВПЯМ следующие: объем каталитического слоя $\sim 55 \text{ см}^3$, пределы объемного расхода воздуха 8,33-166,65 л/мин (соответствуют линейной скорости 0,2-4,0 м/с), относительная влажность воздуха $RH = 40 \%$, диапазон концентраций H_2 200-1500 ppmv, интервал температур в каталитическом реакторе 50,8-197,5 °С. Для сравнения выбран один из лучших зарубежных промышленных образцов – платиновый гранулированный катализатор JM (Johnson Matthey, Великобритания).

Упорядоченная структура ВПЯМ с высокой порозностью $\epsilon_{внеш}$ и доступной внешней объемной удельной поверхностью $S_{внеш}$ дает преимущества блочно-ячеистым катализаторам перед зернистыми катализаторами с неупорядоченной структурой в процессе эксплуатации по основным характеристикам: газодинамическому сопротивлению и каталитической активности.

На рис.10 приведены значения газодинамического сопротивления (dP, кПа) равных по высоте слоев (86 мм) катализатора JM на гранулах из Al_2O_3 и платиноидных катализаторов с ячеистой структурой на основе корундовых блочных ВПЯМ, измеренные при одних и тех же расходах воздуха, отличаются в 1,5-2,5 раза.

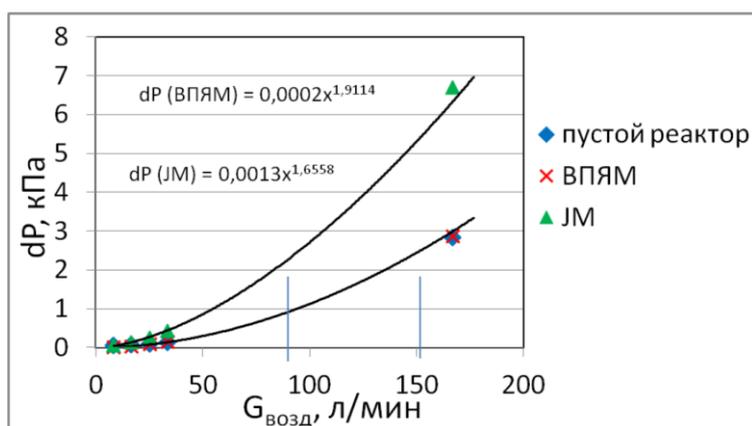


Рис.10. Зависимость газодинамического сопротивления каталитических слоев разной структуры от расхода воздуха при температуре 24°С

Из графических зависимостей следует, что, блочно-ячеистый катализатор обладает минимальным сопротивлением на уровне незагруженного реактора. При одном и том же значении dP, равном 2 кПа, реактор с ВПЯМ сможет пропустить на 37% больше воздуха, чем реактор с катализатором JM (точки на графике 135 и 85 л/мин).

Активность катализаторов в процессе конверсии водорода определяли по скорости его протекания. За меру каталитической активности была принята наблюдаемая константа скорости реакции окисления водорода ($k_{\text{набл}}$). Ее расчет проводили в соответствии с кинетическим уравнением для реакции первого порядка по концентрации H_2 :

$$k_{\text{набл}} = -\frac{\ln(1-F)}{\tau_k}, \quad (4)$$

где τ_k – время контакта газовой смеси с катализатором, F – степень конверсии водорода, рассчитываемая по показаниям газовых расходомеров на входе и термокаталитического датчика водорода на выходе из реактора.

Температурные зависимости определенной экспериментально $k_{\text{набл}}$ с катализаторами Pt/ВПЯМ, Pt/ВПЯМ и JM в аррениусовских координатах представлены на рис. 11.

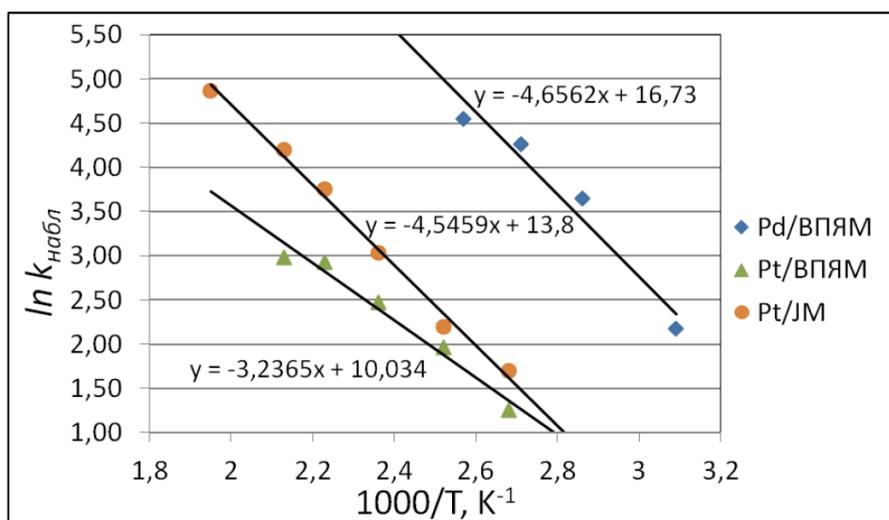


Рис. 11. Зависимость логарифма наблюдаемой константы скорости реакции окисления водорода на исследуемых катализаторах от обратной температуры

Значение рассчитанной по тангенсу угла наклона прямых зависимостей наблюдаемой энергии активации ($E_{\text{акт}}$) для платиновых катализаторов на основе ВПЯМ и JM составило, соответственно, 26,8 и 37,8 кДж/моль. Для высокопористого ячеистого палладиевого катализатора $E_{\text{акт}} = 38,9$ кДж/моль. При этом его активность в аналогичных условиях значительно выше, чем у обоих платиновых катализаторов, а график зависимости $\ln k_{\text{набл}} = f(1/T)$ сдвигается в область более низких температур.

Палладиевые блочные катализаторы начинают окислять водород при температуре 50-70°C и активно стабильно работают с высокой степенью конверсии ($F > 0,95$) уже при 100°C, платиновые – при соответствующих температурах 120°C и 150°C, в то время, как для катализатора JM эти показатели составляют 170°C и 200°C, соответственно. В условиях эксперимента (расход воздуха 500-10000 л/ч, концентрация водорода 600-1500 ppmv) $k_{\text{набл}}$ достигает значений 128,7 с^{-1} для катализатора Pt/ВПЯМ (при $t = 150$ °C) и 100,4 с^{-1} для катализаторы Pd/ВПЯМ (при $t = 100$ °C).

В таблице 2 сопоставлены значения $k_{\text{набл}}$, отнесенные к объемной концентрации активного металла в единице объема каталитического слоя ($C_{\text{ме}}$), и степени конверсии водорода в воду на исследуемых катализаторах.

Результаты сравнительного исследования активности катализаторов

Катализатор	$C_{\text{ме}},$ г/дм ³	$S_{\text{внеш}},$ м ⁻¹	$m_s,$ мг/см ²	$G_{\text{возд}},$ л/мин	$C_{\text{H}_2},$ ppmv	$t,$ °C	F	$k_{\text{набл}},$ с ⁻¹	$k_{\text{набл}}/C_{\text{ме}},$ с ⁻¹ ·г/дм ³
Pt/ВПЯМ	1.0	1450	0,07	33.33	995	150.6	0.928	40.0	40,0
Pt/М	3.0	825	0,36	33.33	600*	150.0	0.180	21.4	7,1
Pd/ВПЯМ	3.3	1450	0,23	33.33	995	150.1	0.983	64.4	19,5

* - не наблюдается значительной зависимости от начальной концентрации H_2

Катализатор М содержит 0,3 % масс. Pt при насыпной плотности 1,0 г/см³ и имеет значение $C_{\text{ме}} = 3,0$ г/дм³, для платиновых и палладиевых блочных катализаторов $C_{\text{ме}}$ равняется 1,0 и 3,3 г/дм³, соответственно. Масса одинакового по объему слоя для блочно-ячеистых катализаторов в 3 раза меньше. Плотность нанесения активной платины на носитель для всех катализаторов рассчитана по отношению к их доступной внешней удельной поверхности $S_{\text{внеш}}$. Полная внешняя удельная поверхность катализатора М рассчитана по формуле (5) для цилиндрических гранул ($d = 3$ мм, $h = 4$ мм) при порозности (ε) 0,35-0,40 с учетом доли работающей поверхности η (степени использования) гранулированных катализаторов в пределах 0,40-0,75 (справочные данные). Для катализаторов на основе ВПЯМ значение η достигает 0,99.

$$S_{\text{внеш}} = \frac{6}{d} \cdot \left(\frac{2}{3} + \frac{d}{3h} \right) \cdot (1 - \varepsilon) \cdot \eta \quad (5)$$

Наибольшее значение наблюдаемой константы скорости реакции окисления водорода, приведенной к равному содержанию активного металла в реакционном объеме, имеет катализатор Pt/ВПЯМ, наименьшее – катализатор М.

В таблице 3 представлены значения $k_{\text{набл}}$ на блочно-ячеистых платиновом и палладиевом катализаторах в зависимости от объемного расхода газа при различных расходах водорода и температурах реакции.

Таблица 3

Зависимости наблюдаемой константы скорости реакции от объемного расхода газа

$G_{\text{возд}},$ л/мин	$G_{\text{H}_2},$ мл/мин	$C_0,$ ppm	$C_K,$ ppm	$t,$ °C	F	$\tau_k,$ с	$k_{\text{набл}},$ с ⁻¹
катализатор Pt/(γ -Al ₂ O ₃ +SiO ₂)/ВПЯМ							
8,33	8,3	600	27	148,5	0,955	0,265	11,7
8,33	8,3	995	16	151,8	0,984	0,263	15,8
16.66	16.6	995	46	148.5	0.954	0.132	23.3
24.99	24.9	995	61	151,0	0.939	0.088	31.8
33.33	33.2	995	72	150.6	0.928	0.066	40.0
166.65	166,0	995	182	149.8	0.817	0.013	128.7
катализатор Pd/ γ -Al ₂ O ₃ /ВПЯМ							
33.33	33.2	995	58	97,5	0,942	0,073	39,1
50,00	74,8	1498	48	96,4	0,968	0,049	70,7
166.65	249,6	1498	358	104,4	0,761	0,014	100,4

Как следует из полученных данных, с увеличением линейной скорости газового потока и концентрации H_2 происходит резкое увеличение наблюдаемой константы скорости

реакции, например, для катализатора Pt/ВПЯМ при увеличении $G_{\text{возд}}$ в 20 раз $k_{\text{набл}}$ возрастает примерно в 8 раз.

Для гранулированного катализатора JM не наблюдается резкой зависимости $k_{\text{набл}}$ от величины потока, равно как и от концентрации водорода. При больших расходах газа снимаются внешнедиффузионные торможения и процесс начинает лимитироваться внутренней диффузией молекул реагентов в поры зерен катализатора, скорость которой становится меньше скорости химического взаимодействия.

Для блочных катализаторов ячеистой структуры с увеличением линейной скорости газового потока происходит увеличение $k_{\text{набл}}$ за счет более полного и равномерного распределения потока газа по сечению каталитического слоя и создания условий для лучшего отвода продуктов и подвода реагентов к активным центрам катализатора. В данном случае при высоком коэффициенте внешней диффузии процесс окисления водорода вероятнее всего протекает в кинетической области и его скорость определяется скоростью взаимодействия веществ на активных центрах нанесенного катализатора, о чем свидетельствует резкая зависимость константы скорости реакции от температуры. Во внешнедиффузионную область процесс может переходить, по-видимому, при более высоких температурах.

Общая каталитическая активность катализаторов пропорциональна площади их работающей поверхности. При известной константе скорости реакции удельная активность рассчитывается по уравнению:

$$A_{\text{уд}} = k \cdot S \cdot \eta \quad (6)$$

Принимая допущение о равнозначности толщин работающего внешнего активного слоя катализатора на основе ВПЯМ и "корочкового" катализатора JM, правомерно при оценке удельной активности использовать величину $S_{\text{внеш}}$.

Для катализаторов на основе ВПЯМ практически 100 % -ная степень использования доступной внешней поверхности и турбулизация набегающего потока уже при небольших скоростях газа, разрушающая пограничный слой, обеспечивают более высокую эффективность контакта реагирующих веществ на равномерно распределенных каталитически-активных центрах и их повышенную активность.

В качестве альтернативы широко используемому в промышленности периодическому процессу адсорбционной сушки в РХТУ им. Д.И. Менделеева для удаления паров тритированной воды разработана методика их фазового изотопного обмена с водой природного состава, приводящая к снижению количества вторичных ЖРО. В противоточных колоннах ФИО непрерывного действия используются в основном зарубежные контактные устройства, например, металлическая регулярная насадка СУ-типа (Sulzer Chemtech, Швейцария), удельная поверхность которой составляет $700-800 \text{ м}^2/\text{м}^3$, доля свободного объема – 0,85; кажущаяся плотность – $0,35 \text{ г}/\text{см}^3$. Исследуемая насадка из керамических ВПЯМ с цеолитовым активным слоем имела аналогичные, заданные при направленном синтезе, характеристики.

Эффективность массообмена изотопов водорода определяли по высоте эквивалентной теоретической ступени разделения (ВЭТС) h_z , которая, в свою очередь, рассчитывается как

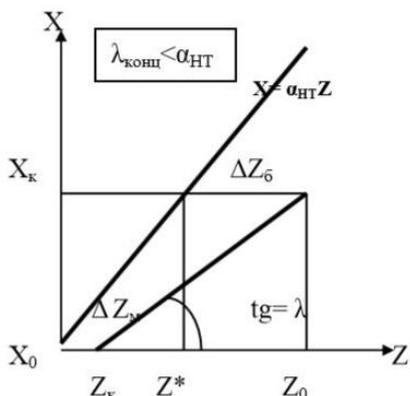
отношение высоты насадки в колонне (H) и числа теоретических ступеней разделения (ЧТСР) n.

Соотношения потоков $\lambda_{\text{пот}} = G_{\text{H}_2\text{O}} / L_{\text{H}_2\text{O}}$ и концентраций $\lambda_{\text{конц}} = (X_{\text{к}} - X_0) / (Z_0 - Z_{\text{к}})$ определяются по уравнению материального баланса в противоточной колонне ФИО:

$$L_{\text{H}_2\text{O}} \cdot (X_{\text{к}} - X_0) = G_{\text{H}_2\text{O}} \cdot (Z_0 - Z_{\text{к}}), \quad (7)$$

где: $L_{\text{H}_2\text{O}}$ – поток воды, кг/ч; $X_0, X_{\text{к}}$ – концентрация трития в воде, подаваемой на орошение колонны и выходящей из нее, кБк/кг; $Z_0, Z_{\text{к}}$ – концентрация трития в парах воды, содержащихся в воздухе на входе и выходе из колонны, кБк/кг. Расчет потока паров воды $G_{\text{H}_2\text{O}}$ проводится с учетом их парциального давления при заданной температуре.

ЧТСР в колонне определяется графоаналитическим методом по уравнению:



$$n = [\ln(\Delta Z_6 / \Delta Z_M)] / \ln(\alpha_{\text{HT}} / \lambda_{\text{конц}}), \quad (8)$$

где: $\Delta Z_6 = Z_0 - Z^*$, $Z^* = X_{\text{к}} / \alpha_{\text{HT}}$,

$\Delta Z_M = Z_{\text{к}}$ в соответствие с диаграммой Мак-Кэйба – Тиле (рис.12),

Z^* – равновесная концентрация трития в паре и жидкости.

Коэффициент разделения $\alpha_{\text{HT}} = 1,1$

Фактор детритизации воздушного потока:

$$DF = Z_0 / Z_{\text{к}} \quad (9)$$

Рис.12. Диаграмма Мак-Кэйба – Тиле

Результаты экспериментов, проведенных на специализированном стенде при температуре 20 °С, объемных расходах воздуха 12 и 6 м³/ч и различных мольных соотношениях потоков газа и жидкости, представлены в таблице 4.

Таблица 4

Массообменные характеристики процесса ФИО

Способ запуска	$G_{\text{возд}}$, м ³ /ч	L, мл/ч	DF	$\lambda_{\text{пот}}$	ЧТСР (n)	ВЭТС (h _э), см	m _{зд} , г
Насадка из керамических массообменных контактных устройств на основе блочных ВПЯМ (диаметр 60 мм, высота слоя 51,5 см)							
Смоченная насадка	12	240	3,75	0,954	2,1	24,2	83,6
Смоченная насадка	12	242	5,20	0,942	2,7	18,6	-
Смоченная насадка	12	320	4,94	0,720	1,9	26,9	71,9
Смоченная насадка	6	140	6,80	0,814	3,5	14,7	-
Сухая насадка	12	250	2,85	0,909	1,4	35,8	65,2
Насадка Sulzer (высота слоя 96 см)							
Смоченная насадка	12	245	6,5	0,935	3,96	24,2	52,0
Сухая насадка	12	234	0,3	0,895	0,26	370,7	5,6

Очевидно, что способ пуска колонны с насадкой влияет на эффективность процесса детритизации. Значения ВЭТС при переходе на сухую насадку для керамических контактных устройств возрастают незначительно (в 1,5 раза), а на насадке Sulzer – в 15 раз. На

керамической насадке при изменении режима заметного уменьшения динамической задержки не происходит. Масса задержки ($m_{зд}$) уменьшается с 83,6 г для влажной насадки до 65,2 г – для сухой. На насадке Sulzer динамическая задержка в аналогичных условиях уменьшается в 9,3 раза, с 52,0 г до 5,6 г. При детритизации промышленных газов на очистку будет поступать воздух с относительной влажностью менее 100%. В таких условиях интенсивное испарение воды приведет к уменьшению плотности орошения по высоте колонны, что может вызвать высыхание отдельных частей поверхности металлической насадки и потерю ее разделительной способности. Установлено, что на значение ВЭТС для керамической насадки оказывает влияние и объемный расход газа.

Для локализации тритированного водорода в инертной среде при высокотемпературной переработке ОЯТ разработана технология окисления изотопов водорода и дальнейшей сорбции паров воды на керамических высокопористых блочно-ячеистых материалах с нанесенным активным слоем из оксидов меди и кальция, соответственно. Временные зависимости концентрации водорода (ppm) в процессе окисления на блочных ВПЯМ с нанесенным CuO и влажности очищаемого от паров воды воздуха (по точке росы) на сорбентах с активным CaO приведены на рис.13.

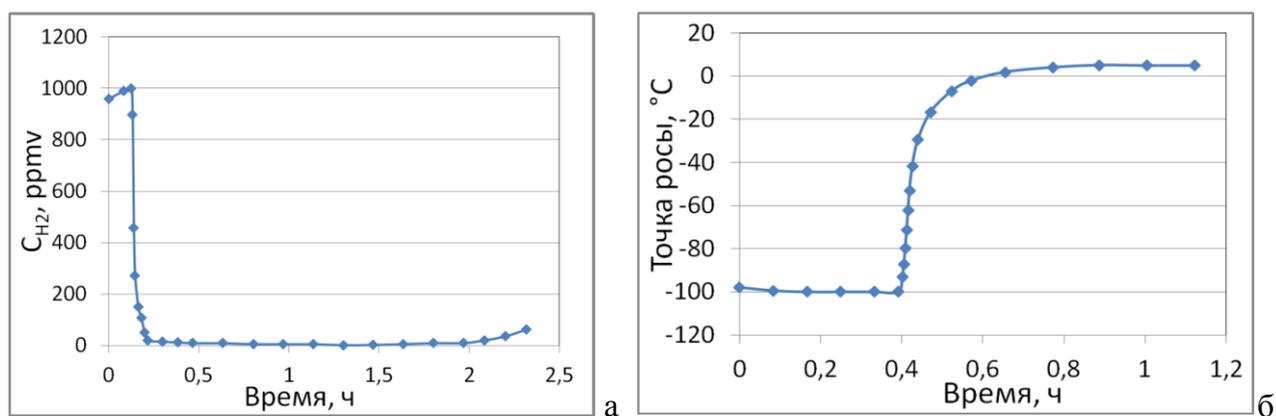


Рис.13. Динамика изменения концентрации H_2 в аргоне на выходе из блока окисления (а) и изменение влажности выходящего воздуха после сорбента CaO/ВПЯМ (б)

Горизонтальный прямой участок графика на рис.13а соответствует достигнутой минимальной концентрации водорода в 2-10 ppmv, что является нижним пределом чувствительности датчика водорода, приведенная погрешность которого составляет $\pm 10\%$ в диапазоне 0-100 ppmv. Начальная концентрация H_2 составляла 1000 ppm. Расход аргона – 500 л/ч. Температура в реакторе – 500 ± 10 °C. Образцы высокопористого ячеистого окислителя общим объемом 75 см^3 содержали 4,03 г CuO (14 % масс.). Как следует из рис.13 концентрация водорода начинает возрастать приблизительно через 2 часа. За это время окислилось 1,044 л водорода. Из расчета материального баланса следует, что, в отличие от гранулированного CuO, который используется не более, чем на 30 %, практически весь оксид меди активного слоя, нанесенного на носитель из ВПЯМ, вступил в реакцию окисления водорода с коэффициентом использования $> 0,92$. В условиях эксперимента концентрация H_2 на выходе из блока окисления снижается в 500 и более раз.

На графике изменения влажности осушаемого воздуха (рис.13б) с расходом 150 л/ч при температуре 32°C и начальной концентрации паров воды ~ 9000 ppmv ниже

горизонтальное плато имеет температуру точки росы, близкую к $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$, что соответствует концентрации паров воды $< 0,02\text{ ppmv}$. Степень очистки (осушки) воздуха в этой области составляет $DF \geq 90000$. Образцы сорбентов общим объемом 70 см^3 содержали $2,67\text{ г CaO}$ (12% масс.). До возникновения проскока в течение 24 минут эксперимента поглощено $0,43\text{ г H}_2\text{O}$, что составляет $\sim 50\%$ от стехиометрически возможного.

В четвертой главе рассмотрены йодные сорбенты на основе ВПЯМ с нанесенным азотнокислым и металлическим серебром. Их сорбционную способность исследовали на сертифицированном стенде "Йодстенд 1" в процессе хемосорбции меченого изотопом I-131 метилйодида, а также стабильных CH_3I и I_2 в воздушной и инертной средах.

Индекс сорбционной способности α определяется по уравнению:

$$\ln\left(\frac{A}{A - A_x}\right) = \alpha\chi\left(\frac{L}{U}\right), \quad (10)$$

где A – суммарная активность радиойода, введенная в сорбент, Бк; A_x – активность вдоль слоя сорбента, Бк; χ – доля свободного объема (порозность) сорбента; L – общая длина слоя, см; U – линейная скорость газа в сечении испытательной колонки, см/с.

Фактическое время контакта газа с сорбентом определяется выражением:

$$\tau_k = \chi\left(\frac{L}{U}\right) = \frac{V_{\text{св}}}{Q_{\text{кол}}}, \quad (11)$$

в котором $Q_{\text{кол}}$ – объемный расход газового потока, приведенный к РТ - условиям и относительной влажности в колонке с сорбентом.

Уравнение (10) по форме соответствует кинетическому уравнению для расчета наблюдаемой константы скорости реакции хемосорбции йодистого метила с AgNO_3 :

$$k = (1/\tau_k) \ln [\text{CH}_3\text{I}]_0/[\text{CH}_3\text{I}], \quad (12)$$

Под знаком логарифма в обоих уравнениях находится степень очистки DF , индекс α тождественен константе скорости, а экспоненциальная зависимость:

$$DF = \exp(k\tau) \quad (13)$$

– подтверждает первый порядок реакции активированной адсорбции:



Эксперименты по улавливанию $\text{CH}_3^{131}\text{I}$ с начальной концентрацией 18 мг/м^3 в потоке влажного воздуха ($RH = 90\%$) и объемным расходом $1,0\text{ л/мин}$ проводили на сорбентах $\text{AgNO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{ВПЯМ}$ 30 ppm , установленных в колонках с внутренним диаметром 30 и 50 мм при длине сорбционного слоя $35\text{-}130\text{ мм}$. Активность ^{131}I , накопленную в отдельных блоках сорбента высотой от 6 до 42 мм после подачи газа в течение 1 ч , измеряли на гамма-рентгеновском спектрометре. Эффективность очистки E при температурах 20 и $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ составила, соответственно $99,0$ и $99,8\%$, индекс α равен $5,9$ и $8,9\text{ с}^{-1}$, $DF = 200$ и 500 .

При увеличении расхода воздуха до 500 л/ч и концентрации метилйодида $13,7\text{ мг/м}^3$ суммарная эффективность очистки в двух последовательно расположенных колонках с температурой сорбента 30 и $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ повысилась до значения $E = 99,92\%$ ($DF = 1250$). Индекс сорбционной способности α , рассчитанный по тангенсу угла наклона характерных прямых зависимостей логарифма DF от времени контакта газового потока с сорбентом (рис. 14), имеет величину $7,0\text{ с}^{-1}$ для $t = 30\text{ }^{\circ}\text{C}$ и $30,3\text{ с}^{-1}$ для $t = 150\text{ }^{\circ}\text{C}$.

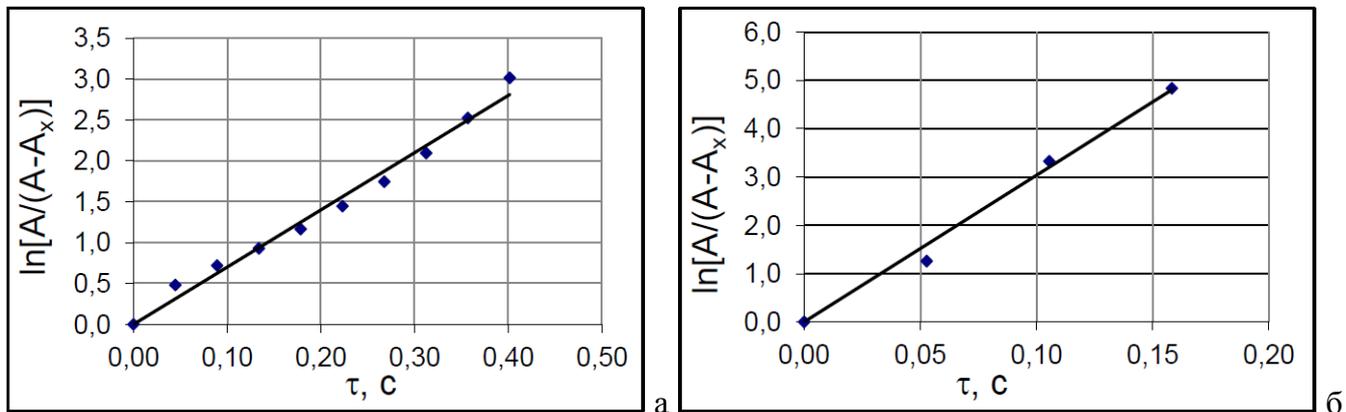


Рис.14. Определение индекса сорбционной способности при $t = 30^\circ\text{C}$ (а) и 150°C (б)

Исследование процесса локализации $\text{CH}_3^{131}\text{I}$ на аналогичных хемосорбентах в среде аргона проводили с низким расходом газа-носителя (12 л/ч) при температуре $180\text{-}190^\circ\text{C}$, моделируя характеристики отходящих газов при пирохимической переработке ОЯТ.

Эффективность сорбентов на основе ВПЯН 30 ррi в данных условиях при $[\text{CH}_3\text{I}]_0 = 0,16\text{-}0,29 \text{ г/м}^3$ составляет 99,83 % (DF = 576). Использование сорбентов с плотностью пор носителя 45 ррi при высоте слоя 12,6 см в аналогичных условиях приводит к достижению значения $E = 99,97 \%$ (DF > 3350). В обоих случаях полное поглощение радиойода происходит в первом слое сорбента высотой 2-4 см (до 99,47 %), внутри которого возможно экспоненциальное распределение набранной активности (рис.15а). В то же время на рис. 15б наблюдается концентрационная зависимость константы скорости реакции хемосорбции. Угол наклона ломаной прямой и, соответственно, значение $k_{\text{набл}}$ (его тангенс) уменьшаются при переходе от первого к остальным блокам сорбента, для которых входная концентрация $\text{CH}_3^{131}\text{I}$ резко снижается.

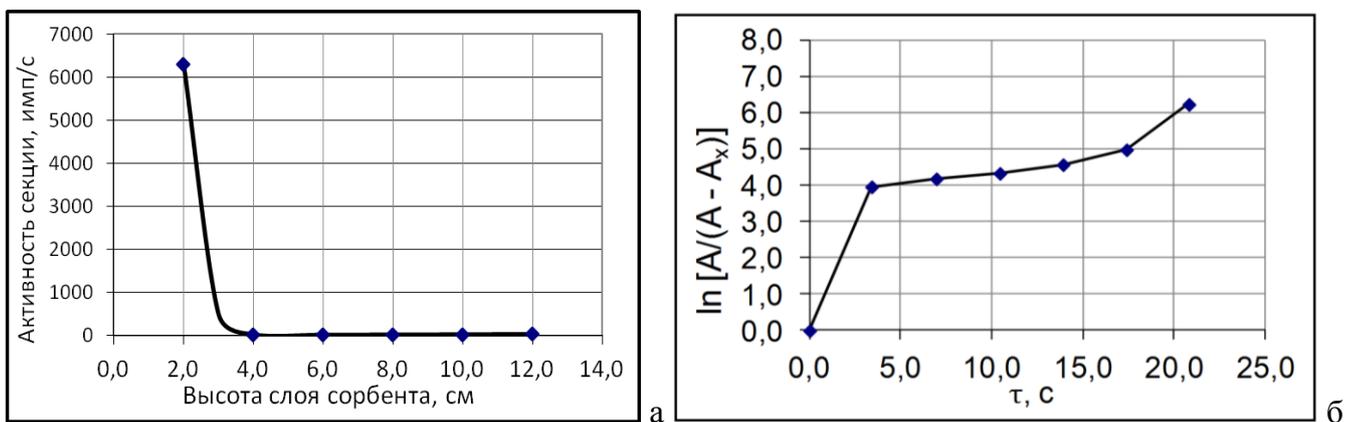


Рис.15. Распределение активности ^{131}I в слое сорбента (а) и зависимость $\ln DF$ от τ (б)

Трудносорбируемый существующими поглотителями метилйодид может разлагаться с выделением йода под воздействием высокой температуры, УФ-излучения, радиации и агентов-окислителей. При исследовании процесса его термоллиза, протекающего по схеме:



определены зависимости степени разложения от температуры, представленные на рис.16 для разных значений объемного расхода газа в колонке, заполненной блоками корундовых ВПЯН без нанесенного активного серебра в качестве контактных устройств.

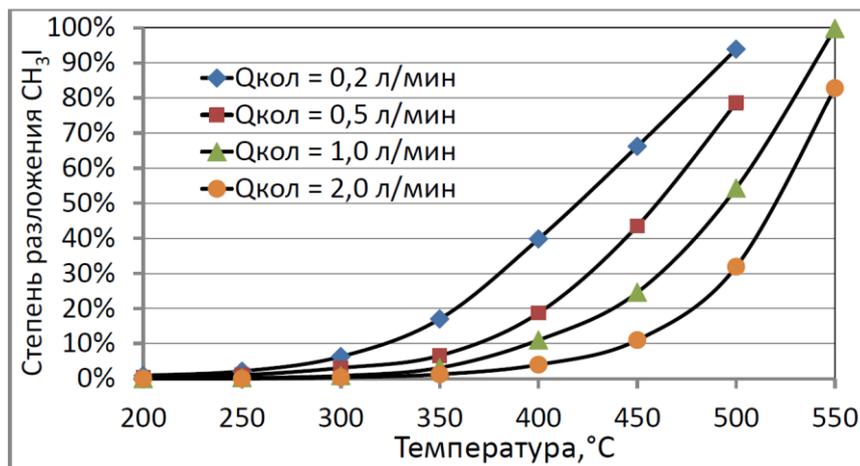


Рис.16. Зависимость степени разложения CH₃I от температуры

Наиболее высокая степень разложения метилйодида (ω) наблюдалась при объемном расходе газа 0,2 л/мин и температуре 500 °C, а также при $Q_{\text{кол}} = 1,0$ л/мин и $t = 550$ °C.

Нитрат серебра также разлагается при температурах выше 300°C по реакции:



при этом активным компонентом сорбентов с нанесенным AgNO₃ становится металлическое серебро, которое практически не взаимодействует с метилйодидом, но вследствие большого химического сродства должно поглощать I₂, начинающий выделяться по реакции (15). Для подтверждения этого предположения проведена серия экспериментов по улавливанию CH₃¹³¹I в аргоне при разных температурах сорбентами Ag/ γ -Al₂O₃/ВПЯМ.

Полученные значения эффективности улавливания радиойода при температурах 300°C и 500°C удовлетворительно коррелируются с данными по степени разложения CH₃I, указывая на одинаковый механизм его термоллиза в воздушной и инертной среде. Величина ω при $t = 300$ °C и $Q_{\text{кол}} = 0,2$ л/мин составляет 6,28 % ($E = 9,3$ %), при $t = 500$ °C $\omega = 93,9$ % ($E = 91,4$ %). Таким образом, в условиях эксперимента на керамических высокопористых ячеистых сорбентах с нанесенным серебром происходит почти полное поглощение молекулярного йода – продукта разложения метилйодида.

Исследование процесса разложения CH₃I под воздействием озона проводили в колонке, также заполненной керамической насадкой. На ее поверхности в результате реакции окисления при температурах выше 100 °C сорбировались аэрозоли йодноватого ангидрида. Идентификация продукта химического разложения методами РФА и ДТА (рис.17) подтвердила его состав (I₂O₅), что соответствует и литературным данным.

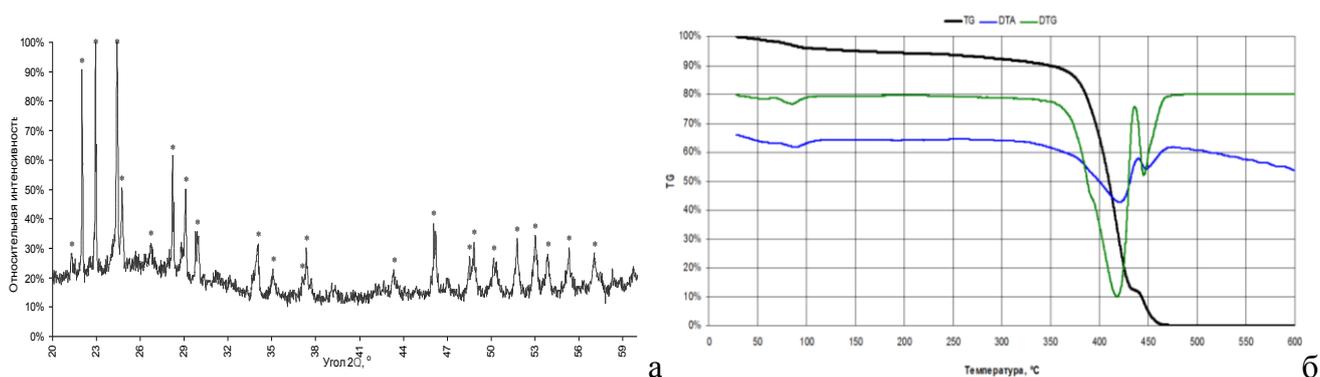


Рис.17. Дифрактограмма (а) и дериватограмма (б) продукта реакции CH₃I и O₃

При повышении температуры эффективность улавливания аэрозолей достигает 96,3 % при 200 °С и 99% при 300 °С. Проверку полученных на стабильном метилйодиде данных провели радиометрическим методом с использованием меченого $\text{CH}_3^{131}\text{I}$. При температуре в колонке 200°С, объемном расходе газа-носителя 1,0 л/мин и расходе паров $\text{CH}_3^{131}\text{I}$ – 2 мл/мин большая часть продуктов окисления $\text{CH}_3^{131}\text{I}$ озонированным воздухом улавливается на первых слоях носителя с суммарной эффективностью $E = 94,7 \%$.

Приведенные во всех экспериментах показатели эффективности очистки газов от метилйодида соответствуют требованиям МАГАТЭ и российских норм ($DF \geq 100$) и не уступают эффективности лучших отечественных йодных сорбентов ("Термоксид-58", "Физхимин") и зарубежных аналогов.

Другой важнейший параметр для сравнения – динамическая сорбционная емкость α_D – в значительной мере зависит от структурных характеристик сорбента. Керамические высокопористые блочно-ячеистые сорбенты имеют в 1,5-2 раза больший свободный объем, внешнюю объемную поверхность и, как следствие, время контакта, чем гранулированные, и в 1,5-2 раза меньшее газодинамическое сопротивление сорбционного слоя.

В таблицах 5 и 6 представлены данные по динамической сорбционной емкости йодных сорбентов на основе ВПЯМ по стабильным молекулярному йоду и метилйодиду в следующих условиях: объемный расход воздуха – 2,0 л/мин; средняя концентрация I_2 – 1,0 г/м³ (концентрация CH_3I – 0,8 г/м³); температура в сорбционной колонке – 200 °С.

Таблица 5

Сорбционная емкость сорбентов $\text{AgNO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{ВПЯМ}$ по молекулярному йоду

Содержание активного AgNO_3 , % масс.	3,0	3,6	5,1	12,6
Приращение массы образца Δm , г	0,117	0,136	0,183	0,470
Динамическая сорбционная емкость: α_D , г I_2 /г сорбента	0,022	0,027	0,037	0,090
α_{Dat} , г I_2 /г активного слоя сорбента: α_{Dat} – теоретическая	0,75	0,75	0,75	0,75
α_{Daf} – фактическая	0,74	0,73	0,72	0,71
Степень использования активного слоя η , %	99	98	96	95

Таблица 6

Сорбционная емкость сорбентов $\text{AgNO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{ВПЯМ}$ по метилйодиду

Содержание активного AgNO_3 , % масс.	4,9	6,5	8,3	8,4
Динамическая сорбционная емкость: α_D , г CH_3I /г сорбента	0,040	0,052	0,066	0,068
α_{Dat} , г CH_3I /г активного слоя сорбента: α_{Dat} – теоретическая	0,84	0,84	0,84	0,84
α_{Daf} – фактическая	0,82	0,81	0,80	0,81
Степень использования активного слоя η , %	98	97	95	97

В таблице 5 степень использования активного нитрата серебра рассчитана как отношение фактически уловленного им I_2 к максимально возможному, в г/г AgNO_3 , исходя из материального баланса уравнения:



– по формуле:

$$\eta = (\alpha_{\text{Daf}} / \alpha_{\text{Dat}}) \times 100 \%; \quad (18)$$

значения η при хемосорбции CH_3I рассчитаны по уравнению (14).

Результаты исследования сорбционной емкости керамических сорбентов $\text{AgNO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{ВПЯМ}$ как по йоду, так и по метилйодиду, демонстрируют практически полное использование активного слоя из нитрата серебра (95-99%) толщина которого составляет не более 10 мкм. Возвращаясь к сравнению катализаторов аналогичных структур, можно утверждать, что в отличие от гранулированных сорбентов, у сорбентов на основе ВПЯМ полностью работает и внутренняя, и внешняя поверхность.

Для сравнения, сорбционная емкость одного из наиболее эффективных промышленных сорбентов "Физхимин", имеющих близкое содержание активного серебра (~3%), при рабочей температуре 200 °С достигает значений 18 мг/г по I_2 и 9,0 мг/г по CH_3I .

Пятая глава посвящена исследованиям процесса хемосорбции паров цезия на керамических высокопористых блочно-ячеистых сорбентах с алюмосиликатным активным слоем. Являясь сильнейшим восстановителем, на воздухе или в присутствии кислорода цезий активно окисляется до оксида (Cs_2O) или менее устойчивого надпероксида (CsO_2) и его дальнейшая локализация на различных пористых неорганических материалах (ПНМ) независимо от среды или газа-носителя (воздух или Ar) проходит с образованием устойчивых поллуцита и кальсилита (как промежуточного соединения), по схеме:



или непосредственно:



Направленный синтез цезиевых сорбентов на основе керамических ВПЯМ позволяет создать условия для образования преимущественно наиболее устойчивого алюмосиликата цезия – искусственного поллуцита – при высокой эффективности и сорбционной емкости. Такой результат достигается нанесением на корундовый каркас максимального количества активной композиции из γ -оксида алюминия и кремнезема, взятых в массовом соотношении, близком к стехиометрическому содержанию Al_2O_3 и SiO_2 в поллуците (30 : 70), и смещением температуры процесса хемосорбции в интервал 900-1000 °С. Еще одним преимуществом разработанных сорбентов перед сорбентами из ПНМ (пористый шамот, муллитокремнеземистые волокнистые материалы, зольные фильтры) является сохранение их структуры и механической прочности после эксплуатации, что является необходимым условием для дальнейшей транспортировки, длительного хранения и утилизации.

Сорбционную емкость в статических и динамических условиях определяли весовым методом в процессе кальцинации стабильных CsNO_3 или Cs_2CO_3 до установления постоянной массы блочного сорбента и фиксации проскока на контрольных образцах.

На рис.18 изображены ячейка (а) и фрагмент перемычки сорбента (б, в), насыщенного парами цезия. Крупные шероховатые агрегаты образовавшейся алюмосиликатной фазы равномерно покрывают узлы и перемычки ячеистого каркаса, сохраняя его макропористую структуру. Хемосорбция цезия идет не только на поверхности, а по всему объему сорбента.

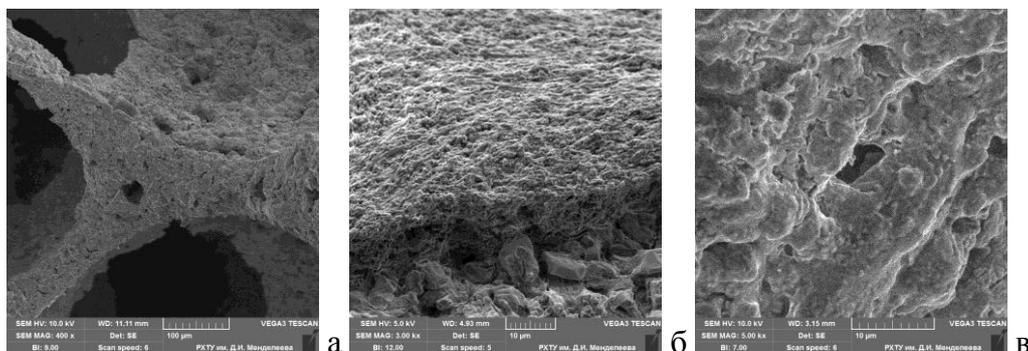


Рис.18. SEM изображение ячеистой структуры и поверхности перемычки сорбента после насыщения парами цезия при разных увеличениях (400x – 5kx)

Идентификацию продуктов хемосорбции проводили методами РФА и ЭЗМА. На дифрактограммах образцов сорбентов после испытаний (рис.19а), кроме кристаллических фаз керамического каркаса ВПЯМ (\blacktriangle α - Al_2O_3 , \blacksquare MgAl_2O_4 , \bullet MgSi_2O_3), присутствуют поллуцит и кальсилит (\circ $\text{CsAlSi}_2\text{O}_6$, \square CsAlSiO_4) в различных соотношениях (от 50 : 50 до 5 : 95), определенных полуколичественным методом по корундовому числу.

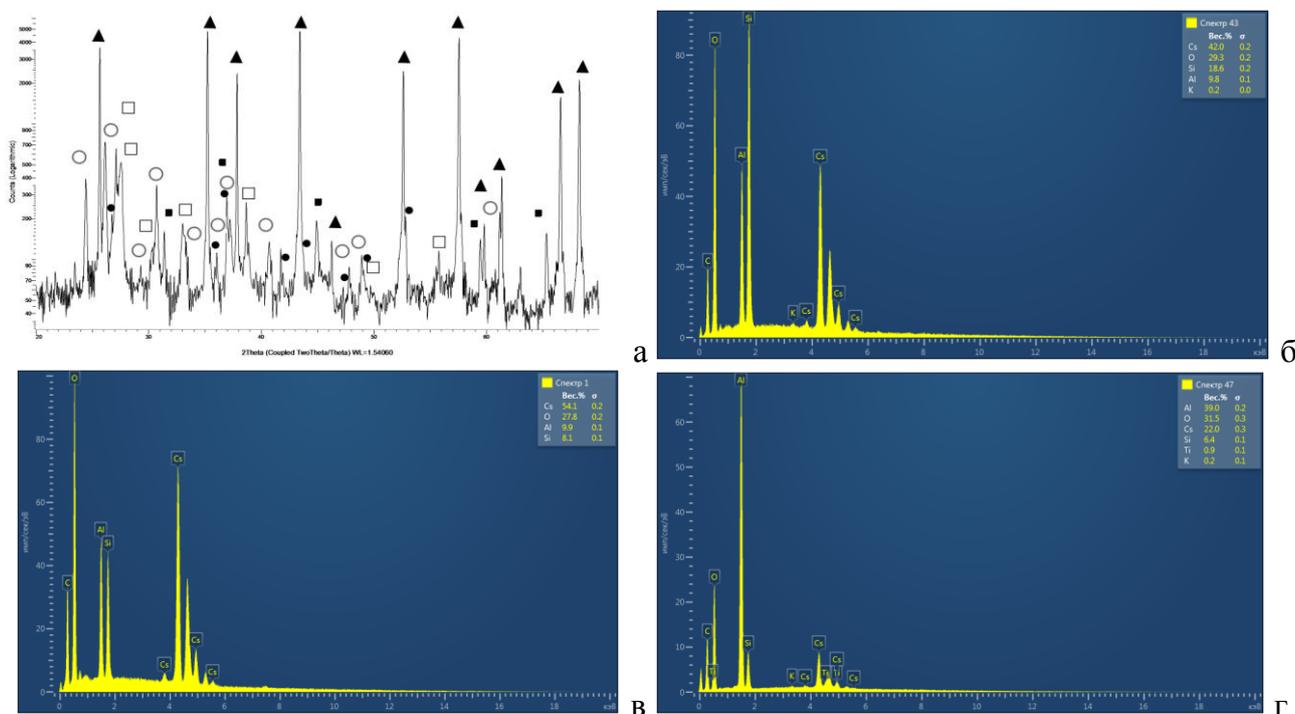


Рис.19. Дифрактограмма образца сорбента после испытаний (а) и диаграммы элементного состава образовавшихся фаз на срезе образца (б,в,г)

На рис.19б и 19в элементный состав новых фаз на поверхности среза близок к стехиометрическому составу, соответственно, поллуцита и кальсилита. Состав образованной фазы в точке зондирования, расположенной в глубине среза по направлению к границе корундового каркаса, является переменным и соответствует, по-видимому, области твердых растворов полиалюминатов и силиката цезия. Так, данные по элементному составу на рис.19г приближаются к составу цезиевого β -глинозема формулы: $\text{Cs}_2\text{O} \times 11\text{Al}_2\text{O}_3$. Предположительно, после насыщения поверхности сорбента, оксид цезия диффундирует через макропоры и взаимодействует с материалом первичного каркаса ВПЯМ. Данные по элементному составу новых фаз представлены в таблице 7.

Таблица 7

Составы образовавшихся алюмосиликатов цезия в образце сорбента

Элемент	Содержание, % масс.					
	CsAlSi ₂ O ₆ , расч.	диаграмма 18б	CsAlSiO ₄ , расч.	диаграмма 18в	Cs ₂ O × 11Al ₂ O ₃	диаграмма 18г
Cs	42,6	42,0	52,8	54,1	18,7	22,0
Al	8,7	9,8	10,7	9,9	42,3	39,0
Si	17,9	18,6	11,1	8,1	-	6,4
O	30,8	29,3	25,4	27,8	38,4	31,5

Результаты экспериментов в статике представлены в таблице 8. Сорбционную емкость, измеренную в г Cs₂O/г сорбента, пересчитывали на основании определенных соотношений фаз CsAlSi₂O₆ и CsAlSiO₄ к содержанию алюмосиликатного активного слоя.

Таблица 8

Данные расчета степени использования активного слоя цезиевых сорбентов

Содержание в образце алюмосиликатной аморфной фазы, масс. %	6,5	12,6	18,7	20,0	21,4	29,0	37,2	45,0
Соотношение сорбированных кристаллических фаз (CsAlSiO ₄ : CsAlSi ₂ O ₆)	50:50	40:60	25:75	10:90	30:70	5:95	5:95	5:95
Сорбционная емкость: α _s , г Cs ₂ O/г сорбента	0,07	0,12	0,15	0,15	0,16	0,20	0,25	0,32
α _{sa} , г Cs ₂ O /г активного слоя сорбента:								
α _{sat} – теоретическая	1,05	1,00	0,93	0,87	0,96	0,84	0,84	0,84
α _{saf} – фактическая	1,08	0,95	0,80	0,75	0,75	0,69	0,67	0,71
Степень использования активного слоя η, %	100+	95	86	86	78	82	80	85

Теоретически возможная емкость алюмосиликатного активного слоя рассчитывалась аддитивно, исходя из материального баланса синтеза кальсилита и поллуцита, по уравнениям (19) и (21). Согласно уравнению (19) теоретическая сорбционная емкость по оксиду цезия составляет 1,28 г на 1 г (Al₂O₃ + 2SiO₂), по уравнению (21) – 0,82 г Cs₂O/ г (Al₂O₃ + 4SiO₂). Степень использования активного слоя равна отношению максимальной фактической его емкости к теоретической $\eta = (\alpha_{saf} / \alpha_{sat}) \times 100 \%$.

Сорбционная емкость новых цезиевых сорбентов на основе ВПЯМ достигает 0,32 г Cs₂O/г сорбента или 1,08 г Cs₂O /г активного слоя при степени его использования в условном интервале 78-100+ %. Последнее значение объясняется взаимодействием оксида цезия с материалом корундовой основы сорбента.

Максимальная сорбционная емкость по цезию в динамическом режиме при объемном расходе газа-носителя (воздуха) 0,5 л/мин для образцов с содержанием активной подложки 27-35 % масс. составила 0,10-0,18 г Cs₂O/г сорбента, что примерно в 1,5 раза ниже, чем в статическом режиме.

В шестой главе приведены результаты опытно-промышленных испытаний разработанных керамических высокопористых блочно-ячеистых материалов.

Цезиевые фильтры-сорбенты, установленные внутри керамического корпуса сменных фильтрэлемента, испытывали в составе локальной системы газоочистки (рис.20) процесса получения источников ионизирующего излучения с активной частью из цезийалюмофосфатного стекла (ЦАФС).

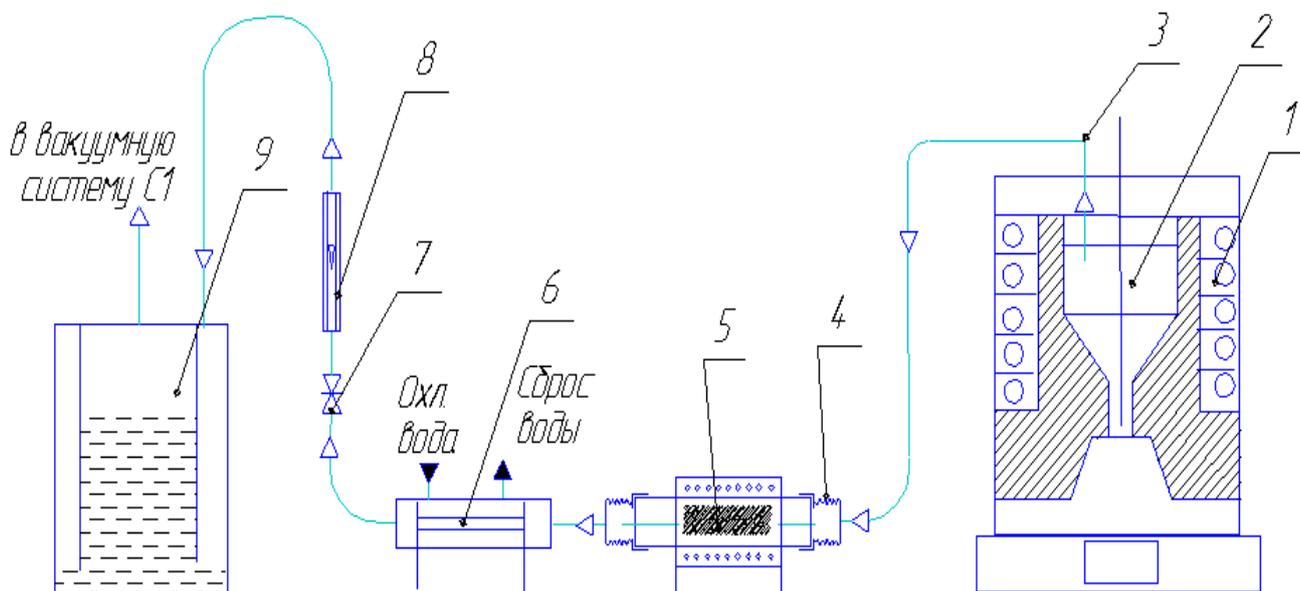


Рис.20. Локальная система газоочистки печи для варки стекла: 1 - электрическая печь сопротивления; 2 - тигель; 3 - газоход; 4 - переходник сильфонный; 5 - фильтрэлемент; 6 - дефлегматор; 7 - клапан регулировочный; 8 - ротаметр; 9 - барботер водный

За пять операций варки ЦАФС (около 10000 Ки ^{137}Cs) на одном фильтрэlemente накоплено около 10 Ки цезия-137. Таким образом, экспериментальная летучесть паров цезия составила $\sim 0,1\%$. Общий унос цезия-137 в аэрозольном и газообразном состоянии оценивается в 2-3% (200-300 Ки). При принятом содержании газообразного цезия в общем уносе, равном 0,05%, расчетная величина летучести паров ^{137}Cs составит 0,1-0,15%, что коррелируется с экспериментально определенной величиной. В период проведения опытных операций оперативным контролем величины выброса после вентиляционной системы камер и вакуумной системы С-1 с помощью комплекса МАИС-Д превышения установленных уровней поступления цезия не зарегистрировано, что позволяет заключить: газообразная фракция цезия, поступающая на локальную систему газоочистки, практически полностью улавливалась на керамических фильтрах-сорбентах.

Разработанная экспериментальная система локальной газоочистки тестировалась на пирохимических переделах процесса переработке плотного нитридного ОЯТ. Испытуемые картриджные фильтрэlementы содержали расположенные последовательно, в соответствии с определенными температурными зонами: йодные и цезиевые сорбенты, окислители изотопов водорода и сорбенты паров воды на основе ВПЯМ. Во время проведения нескольких экспериментов по снятию оболочек твэлов на установке, схема которой приведена на рис.21, превышения допустимого уровня радиации по β - и γ -излучению в отходящих из вентиляционной системы газах не наблюдалось.

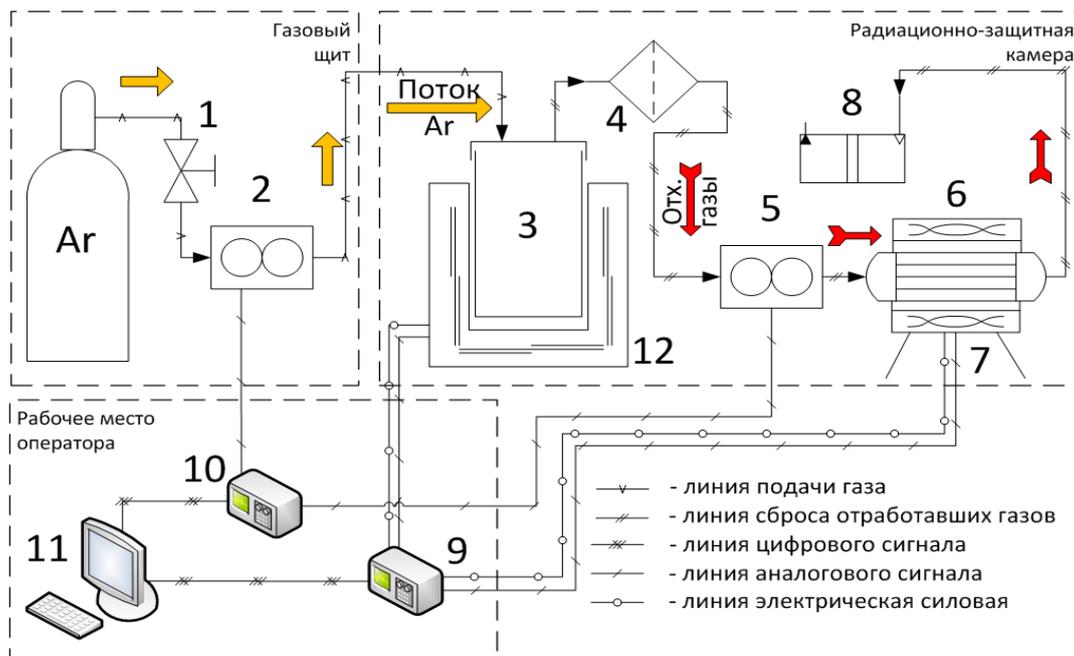


Рис.21. Принципиальная схема установки: 1 - клапан запорный, 2 - регулятор расхода, 3 - аппарат снятия оболочек твэлов цинком/растворения таблеток ЧНУП ОЯТ, 4 - фильтр возгонов, 5 - расходомер отходящих газов, 6 - фильтр локальной газоочистки, 7 - трубчатая электропечь, 8 - барботер (гидрозатвор), 9 - терморегулятор Термодат-16ЕЗ, 10 - конвертер RS232/RS485, 11 - система ввода и обработки информации (ПК), 12 - шахтная электропечь

После испытаний блоки фильтров-сорбентов и окислителей водорода были извлечены из общего керамического корпуса, измельчены переведены в растворы и подвергнуты радиометрическому анализу. Наличие трития на сорбентах подтверждено методом жидкостной сцинтилляционной спектрометрии, других радионуклидов – методом γ -спектрометрии. Радионуклиды ^{137}Cs и ^{134}Cs присутствуют не только в цезиевых сорбентах, но и во всех остальных испытанных блоках ВПЯМ, независимо от состава активного слоя. Этот факт подтверждает вывод о вероятном взаимодействии паров цезия с материалом керамического каркаса фильтров-сорбентов – оксидом алюминия. Кроме радионуклидов цезия, йода и трития отмечено улавливание на фильтрах-сорбентах радиоизотопов рутения, сурьмы, церия, европия, марганца, кобальта, ниобия, лантана и гадолия.

Седьмая глава содержит описание предварительных исследований перспективных направлений применения керамических ВПЯМ, актуальных в различных технологических переделах производств атомной отрасли: фильтрации радиоактивных аэрозолей с повышенной химической агрессивностью и токсичностью (Na, Pb, Bi), финишной каталитической конверсии оксидов азота в отходящих газах и очистке жидкометаллических и солевых расплавов от микропримесей.

В заключении приводятся выводы по результатам диссертационного исследования:

1. Разработана технология направленного синтеза полифункциональных керамических ВПЯМ для применения в процессах обращения с ГРО. Выбранные оксидные наполнители и связующее вместе с комплексной добавкой ($\text{Al}(\text{OH})_3 + \text{MgO} + \text{SiC}$) обуславливают их высокую механическую прочность при снижении температуры спекания, высокую удельную поверхность, химическую стойкость и термостабильность. Нанесение на высокопористый носитель каталитически- и сорбционно-активных композиций заданного

состава определяет применение полученных керамических контактных элементов для селективной локализации летучих радионуклидов цезия, йода и трития.

2. Для детритизации воздушных потоков предлагается двухступенчатая система с использованием разработанных ВПЯМ с активными покрытиями как на стадии конверсии тритированного водорода в воду (платиноидные катализаторы), так и для удаления паров воды методом ФИО (массообменные элементы с цеолитовым слоем).

3. Синтезированные катализаторы Pt/ВПЯМ и Pd/ВПЯМ показали повышенную удельную активность в реакции окисления водорода по сравнению с импортным гранулированным катализатором JM, что позволяет уменьшить в 1,5-2 раза объем каталитического слоя. Блочные катализаторы стабильно работают в широком диапазоне концентраций H_2 и расходов газа с высокой степенью конверсии ($F > 0,95$) уже при $100^\circ C$, в то время, как катализатор JM – только начиная с $200^\circ C$. Установленный температурный эффект, а также значительно меньшее газодинамическое сопротивление предполагают снижение энергозатрат на предварительный подогрев и подачу газа в систему газоочистки.

4. Разработанные массообменные контактные устройства NaX/ВПЯМ при эффективности фазового обмена изотопов водорода на одном уровне с импортной насадкой Sulzer CY-типа (ВЭТС ~ 20 см) за счет более высокой удерживающей способности по воде могут работать в экстремальных условиях при низкой относительной влажности очищаемого газа. Стоимость керамической насадки примерно в 100 раз меньше импортной.

5. Для очистки инертной среды от тритированного водорода разработана последовательная схема высокотемпературной конверсии водорода ($t \sim 500^\circ C$) на твердых окислителях CuO/ВПЯМ и поглощения паров воды на сорбентах CaO/ВПЯМ. Степень конверсии H_2 достигает значений 99,8-99,9% при степени использования активного CuO > 99%. Сорбция H_2O при $t = 32^\circ C$ протекает со степенью осушки воздуха $DF \geq 90000$.

6. Йодные сорбенты $AgNO_3(Ag)/\gamma-Al_2O_3/ВПЯМ$ показали высокую эффективность улавливания метилйодида и молекулярного йода в среде влажного воздуха ($RH = 90 \%$) и аргона. Эффективность очистки E в сериях экспериментов с меченым $CH_3^{131}I$ составила 99,90-99,97 %. Структурные особенности сорбентов на основе керамических ВПЯМ, как и нанесенных катализаторов, позволяют полностью использовать поверхность нанесенного активного слоя, обеспечивая повышенную сорбционную емкость по сравнению с гранулированными. Емкость сорбентов, импрегнированных нитратом серебра, составляет 0,04-0,07 г CH_3I и до 0,09 г $I_2/г$ сорбента при степени использования $AgNO_3$ 95-99%.

7. Одновременно с эффективной локализацией наиболее трудносорбируемого соединения радиойода – метилйодида определено улавливание на развитой поверхности керамического высокопористого носителя продуктов его разложения под воздействием озона – аэрозолей I_2O_5 с эффективностью, достигающей значения 99,0 % при температуре $300^\circ C$. Показано, что конечным продуктом как химического, так и термического разложения CH_3I на насадке из ВПЯМ в интервале температур 400-500 °C и выше, является I_2 , надежно фиксируемый сорбентами с металлическим серебром.

8. Цезиевые блочные сорбенты на основе ВПЯМ с активным слоем из $\gamma-Al_2O_3$ и SiO_2 имеют высокую сорбционную емкость по оксиду цезия, определенную в процессе

высокотемпературной хемосорбции (при $t = 700-1000^{\circ}\text{C}$) при кальцинации стабильного CsNO_3 . В статических условиях ее величина составляет $0,07-0,32 \text{ г Cs}_2\text{O/г сорбента}$, или $0,67-1,08 \text{ г Cs}_2\text{O/г активного слоя}$, при степени его использования $78-100\%$. Как показала идентификация продуктов хемосорбции методами РФА и ЭЗМА, среди устойчивых алюмосиликатов цезия: CsAlSiO_4 (кальсилит) и $\text{CsAlSi}_2\text{O}_6$ (поллуцит) преимущественному образованию последнего способствуют проведение процесса при $t > 900^{\circ}\text{C}$ и оптимальное соотношение алюмозоля и кремнезоля при нанесении активной подложки. Выявлено также существование области твердых растворов полиалюминатов и силиката цезия.

9. Исследованные контактные элементы на основе керамических блочных ВПЯМ имеют доступную внешнюю удельную поверхность, порозность и время контакта с реагирующими газовыми потоками в $1,5-2$ раза большие по сравнению с гранулированными сорбентами и катализаторами, а среднюю плотность и газодинамическое сопротивление каталитического или сорбционного слоя в $1,5-2$ раза меньше. Эти структурные особенности и разработанные методики нанесения активных покрытий обеспечивают повышенные в такой же степени удельные нагрузки по реакционным газовым потокам, активность катализаторов и динамическую емкость сорбентов при практически полном использовании внешней и внутренней поверхности их активного слоя.

10. Отмеченные преимущества синтезированных керамических блочно-ячеистых материалов при высокой эффективности в процессах сорбционно-каталитической очистки газовых сред от летучих радионуклидов. приводят к значительному снижению количества образовавшихся после эксплуатации твердых радиоактивных отходов (ТРО). Отработавшие в процессах комплексной локализации различных радионуклидов полифункциональные ВПЯМ сохраняют свои универсальные структурно-механические характеристики, что обеспечивает безопасную транспортировку, хранение и упрощает утилизацию вторичных ТРО по принятым в атомной отрасли керамическим технологиям.

11. Разработанные керамические блочно-ячеистые цезиевые и йодные сорбенты, окислители водорода и поглотители паров воды позволили создать и успешно провести в реальных условиях испытания экспериментальных газоочистных аппаратов для локализации паров цезия в производстве ИИИ и комплексной очистке отходящих газов на пирохимическом переделе переработки плотного ОЯТ. Превышения контрольных уровней радиации по β - и γ -излучению в отходящих вентиляционных газах не наблюдалось. Уловленные летучие радионуклиды определены радиометрическим анализом.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ ИЗЛОЖЕНО В СЛЕДУЮЩИХ ПУБЛИКАЦИЯХ

1. Грунский В.Н., Козлов И.А., Беспалов А.В., Гаспарян М.Д., Лукин Е.С., Стародубцева О.В. Термообработка блочных высокопористых ячеистых керамических материалов // Огнеупоры и техническая керамика. 2011. № 6. С. 18-21.

2. Козлов И.А., Грунский В.Н., Беспалов А.В., Гаспарян М.Д., Новосёлов А.С. Кислотостойкость блочного высокопористого ячеистого керамического материала в лабораторных и промышленных условиях // Огнеупоры и техническая керамика. 2011. № 7-8. С. 9-12.

3. Гаспарян М.Д., Грунский В.Н., Магомедбеков Э.П., Беспалов А.В., Игнатов А.В., Лебедев С.М. Локализация радиоактивного йодистого метила на керамических сорбентах // Огнеупоры и техническая керамика. 2011. № 11-12. С. 24-26.

4. Грунский В.Н., Беспалов А.В., Гаспарян М.Д., Стародубцева О.В., Лукин Е.С. Высокопористые проницаемые ячеистые керамические материалы с использованием шликера на основе алюмосиликатных связующих // Огнеупоры и техническая керамика. 2012. № 4-5. С. 45-48.

5. Грунский В.Н., Беспалов А.В., Гаспарян М.Д., Игнатов А.В., Стародубцева О.В., Лукин Е.С. Каркасные и структурные характеристики высокопористых проницаемых ячеистых керамических материалов с использованием шликера на основе алюмосиликатных связующих // Огнеупоры и техническая керамика. 2012. № 4-5. С. 8-12.

6. Баранов С.В. Баторшин Г.Ш., Максименко А.Д., Сизов П.В., Алой А.С., Стрельников А.В., Гаспарян М.Д., Грунский В.Н., Беспалов А.В. Алюмосиликатные фильтры для высокотемпературной хемосорбции паров цезия // Вопросы радиационной безопасности. 2013. № 1. С. 3-12.

7. Гаспарян М.Д., Грунский В.Н., Беспалов А.В., Магомедбеков Э.П., Попова Н.А. Керамические высокопористые блочно-ячеистые фильтры-сорбенты для улавливания паров цезия // Огнеупоры и техническая керамика. 2013. № 7-8. С. 3-7.

8. Гаспарян М.Д., Грунский В.Н., Беспалов А.В., Магомедбеков Э.П., Попова Н.А., Баранов С.В., Баторшин Г.Ш., Бугров К.В., Занора Ю.А., Истомин И.А., Степанов С.В., Макаров О.Н. Перспективы применения керамических высокопористых блочно-ячеистых фильтров-сорбентов газообразного радиоактивного цезия в решении вопросов обеспечения экологической безопасности производств атомной отрасли // Экология промышленного производства. 2014. № 1. С. 26-33.

9. Грунский В.Н., Беспалов А.В., Гаспарян М.Д., Новоселов А.С. Керамический сверхкислотный высокопористый ячеистый катализатор для процесса восстановления 2¹,4¹,4-тринитробензанилида // Огнеупоры и техническая керамика. 2014. № 6. С. 45-49.

10. Гаспарян М.Д., Грунский В.Н., Беспалов А.В., Попова Н.А., Розенкевич М.Б., Пак Ю.С., Сумченко А. С., Букин А.Н. Керамические высокопористые блочно-ячеистые катализаторы окисления изотопов водорода с нанесенным платиновым активным слоем // Огнеупоры и техническая керамика. 2014. № 7-8. С. 49-54.

11. Гаспарян М.Д., Грунский В.Н., Беспалов А.В., Попова Н.А., Ваграмян Т.А., Григорян Н.С., Абрашев А.А., Архипушкин И.А. Керамические высокопористые блочно-ячеистые катализаторы окисления изотопов водорода с нанесенным палладиевым активным слоем // Стекло и керамика. 2014. № 9. С. 24-27.

12. Гаспарян М.Д., Грунский В.Н., Беспалов А.В., Попова Н.А., Ваграмян Т.А., Григорян Н.С., Абрашов А.А., Букин А.Н., Пак Ю.С., Розенкевич М.Б., Сумченко А.С. Применение керамических высокопористых блочно-ячеистых катализаторов с нанесенным палладиевым активным слоем в процессе окисления водорода // Стекло и керамика. 2014. № 11. С. 22-25.

13. Гаспарян М.Д., Грунский В.Н., Беспалов А.В., Попова Н.А., Розенкевич М.Б., Пак Ю.С., Букин А.Н., Марунич С.А., Путин С.Б., Гладышев Н.Ф., Зайцева Л.А. Применение керамических высокопористых блочно-ячеистых контактных устройств в процессе фазового обмена изотопов водорода // Химическая промышленность сегодня. 2014. № 9. С. 35-43.

14. Гаспарян М.Д. Система детритизации воздушных потоков с применением керамических высокопористых блочно-ячеистых катализаторов и массообменных контактных устройств // Оборонный комплекс – научно-техническому прогрессу России. 2015. № 1. С. 51-60.

15. Гаспарян М.Д., Магомедбеков Э.П., Обручиков А.В., Меркушкин А.О., Грунский В.Н., Беспалов А.В., Попова Н.А., Ваграмян Т.А., Григорян Н.С., Осипенко А.Г. Улавливание метилйодида на керамических высокопористых блочно-ячеистых сорбентах в инертной среде // Химическая промышленность сегодня. 2015. № 4. С. 34-42.

16. Гаспарян М.Д., Грунский В.Н., Беспалов А.В., Попова Н.А., Розенкевич М.Б., Пак Ю.С., Букин А.Н., Осипенко А.Г. Улавливание водорода в потоке аргона на керамических высокопористых блочно-ячеистых материалах // Огнеупоры и техническая керамика. 2015. № 4-5. С. 15-22.

17. Гаспарян М.Д., Осипенко А.Г. Комплексная очистка газообразных сред от летучих продуктов деления в процессе переработки облученного ядерного топлива // Экология промышленного производства. 2015. №2. С.40-46.

18. Беспалов А.В., Гаспарян М.Д., Грунский В.Н., Золотухин С.Е. Степень использования поверхности катализатора на керамических носителях различной структуры // Химическая промышленность сегодня. 2015. №7. С. 20 -25.

19. M. D. Gasparyan, V. N. Grunskii, A. V. Bepalov, N. A. Popova, T. A. Bagramyan, N. S. Grigoryan, A. A. Abrashov, I.A. Arkhipushkin. Ceramic High-Porosity Honeycomb Catalysts for the Oxidation of Hydrogen Isotopes with a Deposited Palladium Active Layer // Glass and Ceramics. 2015. V. 71. № 9. P. 320-323.

20. M. D. Gasparyan, V. N. Grunskii, A. V. Bepalov, N. A. Popova, T. A. Bagramyan, N. S. Grigoryan, A. A. Abrashov, M. B. Rozenkevich, Yu. S. Pak, A. N. Bukin, A. S. Sumchenko. Application of High-Porosity Ceramic Block-Cellular Palladium Catalysts in the Oxidation of Hydrogen Isotopes // Glass and Ceramics. 2015. V. 71. № 11. P. 396-399.

21. Способ получения керамических блочно-ячеистых фильтров-сорбентов для улавливания газообразных радиоактивных и вредных веществ: пат. 2474558 Рос. Федерация. № 2010149294/03; заявл. 02.12.2010; опубл. 10.02.2013, Бюл. № 4. 6 с.

22. Способ изготовления высокопористых ячеистых керамических изделий: пат. 2475464 Рос. Федерация. № 2011121066/03; заявл. 26.05.2011; опубл. 20.02.2013, Бюл. № 5. 6 с.

23. Состав шихты для высокопористого керамического материала с сетчато-ячеистой структурой: пат. 2525396 Рос. Федерация. № 2013103550/04; заявл. 28.01.2013; опубл. 10.08.2014, Бюл. № 22. 6 с.

24. Способ получения катализатора селективного гидрирования органических соединений: пат. 2532659 Рос. Федерация. № 2013122535/04; заявл. 16.05.2013; опубл.

10.11.2014, Бюл. № 31. 7 с.

25. Способ приготовления катализатора для окисления водорода: пат. 2546120 Рос. Федерация. № 2014103174/04; заявл. 31.01.2014; опубл. 10.04.2015, Бюл. № 10.8 с.

26. Способ получения высокопористого носителя катализатора: пат. 2564672 Рос. Федерация. № 2014153508/04; заявл. 29.12.2014; опубл. 10.10.2015, Бюл. № 28.7 с.

27. Керамический высокопористый блочно-ячеистый катализатор окисления водорода: пат. 2568118 Рос. Федерация. № 2014152860/04; заявл. 25.12.2014; опубл. 10.11.2015, Бюл. № 31. 7 с.

28. Способ получения керамических блочно-ячеистых фильтров-сорбентов для улавливания газообразного радиоактивного цезия: пат. 2569651 Рос. Федерация. № 2014123225/03; заявл. 09.06.2014; опубл. 27.11.2015, Бюл. № 33. 9 с.

29. Способ получения керамических высокопористых блочно-ячеистых материалов: пат. 2571875 Рос. Федерация. № 2014153629/03; заявл. 29.12.2014; опубл. 27.12.2015, Бюл. № 36. 6 с.

30. Керамический высокопористый блочно-ячеистый сорбент для улавливания радиоактивного йода и его соединений из газовой фазы: пат. 2576762 Рос. Федерация. № 2014152807/03; заявл. 25.12.2014; опубл. 10.03.2016, Бюл. № 7. 8 с.

31. Гаспарян М.Д. Керамические высокопористые блочно-ячеистые фильтры-сорбенты // Промышленная химия и катализ: Сб. научных трудов РХТУ им. Д.И. Менделеева. М., 2012. № 185. С. 166-172.

32. Гаспарян М.Д., Грунский В.Н., Беспалов А.В. Керамические высокопористые блочно-ячеистые сорбенты для локализации радиойода // Актуальные проблемы теории адсорбции, пористости и селективности: Тез. докл. II Всероссийской конф. с международным участием. Москва – Клязьма, 2015. С.155.

33. Gasparyan M.D., Liberman E.Yu., Grunsky V.N., Obukhov E.O. Catalysts on the base of ceramic highly-porous block-cellular carriers // EuropaCat XII: Abstracts of XII European Congress on Catalysis "Catalysis: Balancing the use of fossil and renewable resources". Kazan, 2015. P. 1759-1760.

34. Гаспарян М.Д., Шкатов Г.В., Осипенко А.Г. Система локальной газоочистки для комплексного улавливания летучих продуктов деления в процессе переработки плотного ОЯТ // Радиохимия-2015: Тез. докл. VIII Российской конф. по радиохимии. Железногорск, 2015. С. 252.

35. Занора Ю.А., Степанов С.В., Истомин И.А., Гаспарян М.Д., Бетенеков Н.Д. Перспективы использования блочно-ячеистых фильтров-сорбентов и новые подходы в улавливании радиоактивного цезия при изготовлении источников ионизирующего излучения // Радиационная защита и радиационная безопасность в ядерных технологиях: Сб. тез. докл. X Юбилейной Российской научной конференции. Москва - Обнинск, 2015. С. 200-201.

36. Степанов С.В., Занора Ю.А., Гаспарян М.Д., Бетенеков Н.Д. Керамические фильтры для локализации газоаэрозольных радиоактивных выбросов // "ПЫЛЕГАЗООЧИСТКА-2015": Сб. докл. VIII Международной конференции - технология газоочистки в металлургии, энергетике, нефтегазовой и цементной промышленности. М., 2015. С. 25-28.

Заказ № _____ Объем _____ п.л. _____ Тираж 100 экз.

Издательский центр РХТУ им. Д.И. Менделеева