

На правах рукописи

**Величкина Наталья Сергеевна**

**Сорбционная технология регенерации  
иода из сбросных маточных растворов и  
газовых потоков при иодидном  
рафинировании циркония**

05.17.02 – Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Москва – 2016

Работа выполнена в лаборатории пыле-газоочистки и переработки твердых промотходов Акционерного общества «Ведущий научно-исследовательский институт химической технологии», Государственная корпорация по атомной энергии «Росатом»

**Научный руководитель:** Кандидат технических наук  
**Кольцов Василий Юрьевич**  
Акционерное общество «Ведущий научно-исследовательский институт химической технологии», начальник отделения переработки промышленных отходов

**Официальные оппоненты:** Член-корреспондент РАН, доктор химических наук, профессор  
**Авраменко Валентин Александрович**  
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии Дальневосточного отделения Российской академии наук, заведующий отделом сорбционных технологий

Доктор химических наук,  
**Милютин Виталий Витальевич**  
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук, заведующий лабораторией хроматографии радиоактивных элементов

**Ведущая организация** Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук

Защита состоится «17» ноября 2016 г. в 15-00, на заседании диссертационного совета Д 212.204.09 при Российском химико-технологическом университете имени Д.И. Менделеева (125480, г. Москва, ул. Героев Панфиловцев, дом 20, корпус 1) в конференц-зале имени академика В.А. Легасова ИМСЭН-ИФХ.

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 \_\_\_\_\_ 2016 г.

Ученый секретарь диссертационного совета Д 212.204.09,  
кандидат технических наук

Растунова И.Л.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность работы** – Цирконий обладает исключительными свойствами (прочностью, высокой коррозионной стойкостью и, главное, нейтронной прозрачностью – крайне низким сечением поглощения нейтронов), сочетание которых делает его незаменимым конструкционным материалом для атомных реакторов электростанций и ядерных установок морского флота. Одна из главных проблем применения циркония в ядерной энергетике – очистка циркония от примеси гафния, присутствие даже 1,5 % которого повышает сечение захвата нейтронов циркония в двадцать раз. В России производство полного цикла, начиная с переработки рудного концентрата до готовых изделий из циркониевых сплавов, было создано на Чепецком механическом заводе (г. Глазов, Удмуртия). Всего несколько стран в мире владеют завершённым циклом изготовления циркониевых изделий: США, Канада, Франция, Япония и Россия. Среди продукции данного ряда есть трубы для оболочек тепловыделяющих элементов, проволока, листы, концевые и комплектующие изделия для ТВЭЛ и ТВС.

Для получения циркония ядерной чистоты используют метод иодидного рафинирования, который позволяет достичь высокой степени очистки циркония от газовых и других примесей. Качество получаемого циркония зависит от чистоты исходных материалов (циркония и иода), чистоты реакционного аппарата, а также от степени его дегазации. При соблюдении всех этих требований данный метод позволяет получать очень чистый цирконий. Суммарное содержание примесей составляет до 0,1 масс. %, т.е. цирконий можно получить чистотой 99,9 масс. % и выше. Так как чистота циркония непосредственно зависит от качества используемого иода, то всё, что связано с его свойствами, добычей, получением и переработкой имеет важное значение для процесса иодидного рафинирования.

Фактически, применяемый для рафинирования иод находится в обороте (за исключением потерь). В результате осуществления процесса иодидного рафинирования и вспомогательных операций происходят потери иода с газо-воздушной смесью и с маточными растворами, которые выводятся из технологического цикла. Ненормативный сброс иода в атмосферу наносит экологический и экономический ущерб – всё это определяет необходимость улавливания иода и возвращение его в технологический цикл. Решение этой проблемы является важной, актуальной задачей.

В диссертации на основе изучения опубликованных работ и собственных экспериментальных исследований изложены новые научно-обоснованные технические и технологические решения по сорбционной технологии регенерации иода из сбросных маточных растворов и газовых потоков, образующихся на АО «ЧМЗ» при иодидном рафинировании циркония, внедрение которых вносит значительный вклад в

экономическое развитие, повышение экологической безопасности и обороноспособности страны.

**Объект исследований** – технология регенерации иода из газовых потоков и сбросных маточных растворов при иодидном рафинировании циркония.

**Предмет исследования** – сбросные маточные растворы, получаемые в результате выделения иода из промывных вод, и отходящие газы, образующиеся на стадии сублимационной чистки оборотного иода.

**Цель работы** – научное обоснование новых технических и технологических решений в сорбционной технологии регенерации иода из сбросных маточных растворов и газовых потоков, образующихся на АО «ЧМЗ» при иодидном рафинировании циркония.

**Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:**

1. Изучение свойств и выбор современных угольных сорбентов пригодных для выделения иода из газовой фазы и сбросных маточных растворов, образующихся при иодидном рафинировании циркония. Разработка и выдача обоснованных рекомендаций по использованию того или иного сорбента в условиях производства АО «ЧМЗ».

2. Изучение физико-химических параметров процесса десорбции. Разработка и выдача рекомендаций по использованию десорбирующего реагента в условиях производства АО «ЧМЗ».

3. Планирование и проведение ресурсных испытаний выбранных сорбентов на АО «ЧМЗ» в цехе № 60.

4. Разработка и выдача рекомендаций по аппаратурному оформлению процессов сорбции и десорбции иода на АО «ЧМЗ».

5. Разработка и обоснование технологической схемы предлагаемых процессов

#### **Научная новизна**

1. Впервые изучены и установлены физико-химические параметры применения российского угольного сорбента ВСК-400 в качестве эффективного для сорбции иода как из газовых потоков, так и растворов в широком интервале концентраций от 5 мг/м<sup>3</sup> до 5 г/м<sup>3</sup> для газовой фазы и от 0,07 до 3 г/дм<sup>3</sup> для жидкой фазы.

2. Впервые исследована кинетика процесса сорбции иода из маточных растворов на углях марки ВСК-400 (Российское производство) и СУФ (импорт). Установлено, что в результате физической сорбции на угле происходит эффективная очистка раствора от иода.

3. Впервые исследовано и доказано, что при десорбции иода с угля ВСК-400 сульфитом натрия, образующаяся в результате химической реакции иодводородная кислота деблокирует поры угля, в результате чего возможно увеличение срока эксплуатации угля. Экспериментально и на основании исследований угля методом БЭТ

(метод математического описания физической адсорбции, основанный на теории полимолекулярной (многослойной) адсорбции) установлено, что величина удельной поверхности углеродного сорбента ВСК-400 и угля марки СУФ после 15 циклов сорбции-десорбции практически не изменилась.

#### **Основные положения, выносимые на защиту:**

1. Технология сорбционного извлечения иода с применением угольных сорбентов из газовых потоков, образующихся на стадии его сублимационной очистки, с последующей десорбцией и возвратом его в технологический цикл.

2. Технология извлечения иода с применением угольных сорбентов из сбросных маточных растворов, образующихся после осаждения иода из промывных растворов, с последующей десорбцией и возвратом иода в технологический цикл.

3. Физико-химические закономерности процессов сорбции и десорбции иода из газовых потоков и маточных растворов.

4. Технологические параметры извлечения иода из газовых потоков и маточных растворов, обеспечивающие значительное снижение потерь иода, его возврат в технологическую схему и исключают загрязнение окружающей природной среды.

#### **Практическая значимость.**

1. Показана возможность применения угольного сорбента ВСК-400 для улавливания иода из газовых потоков и сбросных маточных растворов (Патент РФ № 2534250).

2. Разработана технология и предложена принципиальная технологическая схема сорбционной очистки газовых потоков и сбросных маточных растворов от иода при иодидном рафинировании циркония.

3. Выданы рекомендации по аппаратурному оформлению процесса очистки сбросных газовых и жидких отходов от иода.

4. Результаты работы могут быть использованы при переработке и иммобилизации газообразных радиоактивных отходов радиохимических предприятий атомной промышленности.

5. Ожидаемая прибыль от внедрения технологии составит 3,7 млн. рублей в год.

**Личный вклад автора** в работы, включённые в диссертацию, состоял в постановке задач исследования, непосредственном выполнении экспериментальных исследований, проведении ресурсных испытаний на предприятии, анализе и обобщении полученных результатов, разработке и обосновании технологических схем, в разработке научной документации и внедрении предлагаемой технологии на АО «ЧМЗ».

**Достоверность результатов работы** обоснована обобщением значительного объёма информационных источников. Экспериментальные исследования выполнены на

сертифицированном научном оборудовании. Аналитические исследования выполнялись в ИАЦ АО «ВНИИХТ» и АО «НИИГрафит», аккредитованных в Системе аккредитации аналитических лабораторий.

**Апробация работы** – Материалы диссертации опубликованы в отчетах о НИР, актах испытаний, рекомендациях, докладах на конференциях молодых специалистов АО «ВНИИХТ» (2011, 2013, 2015 гг.).

**Публикации.** По теме диссертационной работы опубликовано 3 научные работы, в том числе: 2 статьи в изданиях, рекомендованных ВАК, получен 1 патент и выпущено 3 отчета о НИР, имеющих государственную регистрацию.

**Структура и объем работы.** Диссертационная работа состоит из введения, 6 глав, заключения, списка сокращений и условных обозначений, списка литературы, включающего 71 наименование. Работа изложена на 167 страницах, содержит 81 рисунок, 42 таблицы, 1 приложение.

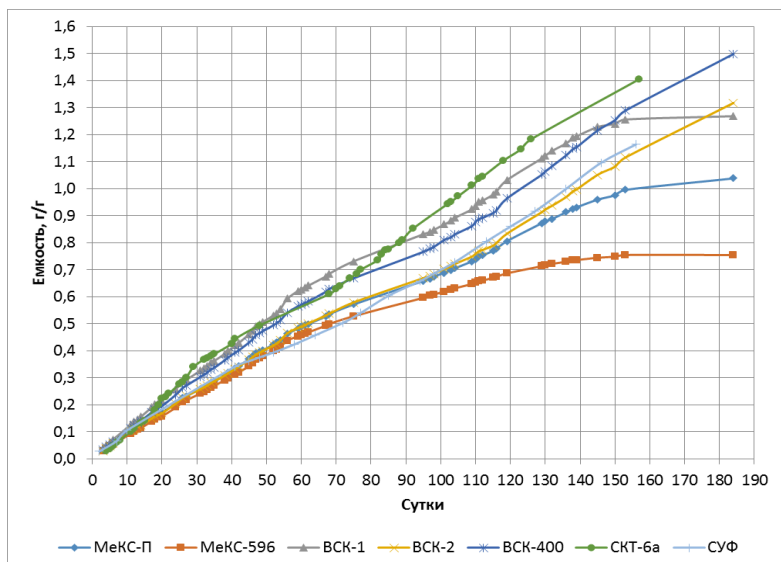
## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Во введении** дана общая характеристика диссертационной работы, обоснована актуальность темы диссертации, охарактеризованы объекты исследования, сформулированы цели исследований, изложены научная новизна и практическая значимость работы.

**В первой главе** диссертации рассмотрен метод иодидного рафинирования циркония и гафния. Описаны свойства и способы получения иода. Представлен подробный анализ литературных источников, посвященный активным углям, их классификации, структуре, и химическим свойствам. Даны теоретические основы физической и химической адсорбции на активных углях. Анализ опыта предприятий атомной отрасли и способов извлечения иода из рассолов и буровых вод, позволил выбрать активные угли в качестве сорбентов для газовой и жидкой фазы, образующихся в процессе иодидного рафинирования циркония.

**Во второй главе** сформулированы требования к качеству иода, применяемого при иодидном рафинировании циркония на АО «ЧМЗ», а также характеристики угольных сорбентов. В работе использовались различные марки углей: СКТ-6а, ВСК-1, ВСК-2, ВСК-400, АГ-95, а также NWM DH 3С (далее по тексту – СУФ). Исходное сырье для угля СКТ-6а – торф; АГ-95 – каменный уголь; ВСК – скорлупа кокосового ореха; СУФ – специальные сорта каменного угля.

В главе обосновано применение современных методов аналитического контроля: титрование по методу нейтрализации; методика контроля иода на анализаторе «Эксперт-001»; методы определения свойств активного угля (размер частиц, плотность, влагосодержание, пористость по ацетону).

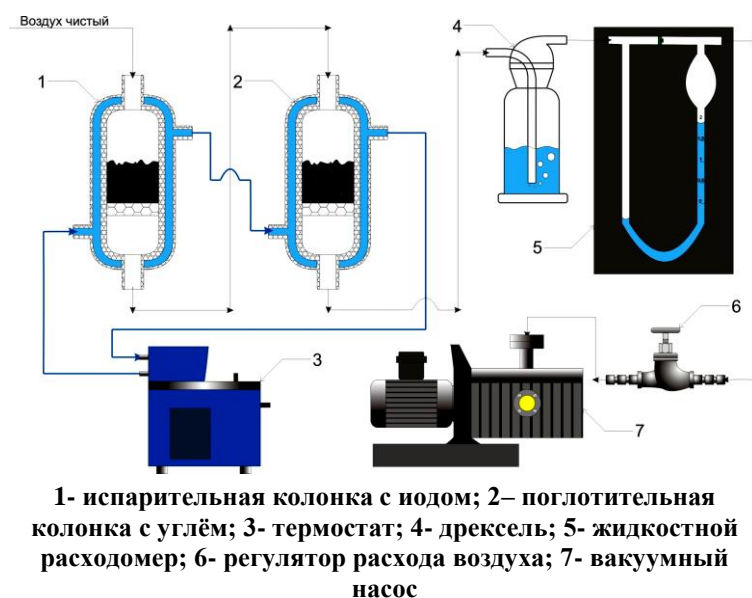


**Рисунок 1 – Зависимость емкости угольного сорбента в статических условиях**

В третьей главе исследованы основные причины потерь иода в процессе иодидного рафинирования циркония. Подробно рассмотрены потери иода с газовой фазой при сублимационной перечистке, и установлено, что потери иода на этом переделе составляют около 100 кг в месяц или 1200 кг в год. Получены новые

результаты исследований по определению емкости различных угольных сорбентов по иоду в статических и динамических условиях в циклах сорбции-десорбции. Результаты статических испытаний представлены на рисунке 1.

Исследования по улавливанию иода из газовой фазы в динамических условиях проводились на экспериментальной установке, показанной на рисунке 2. Из



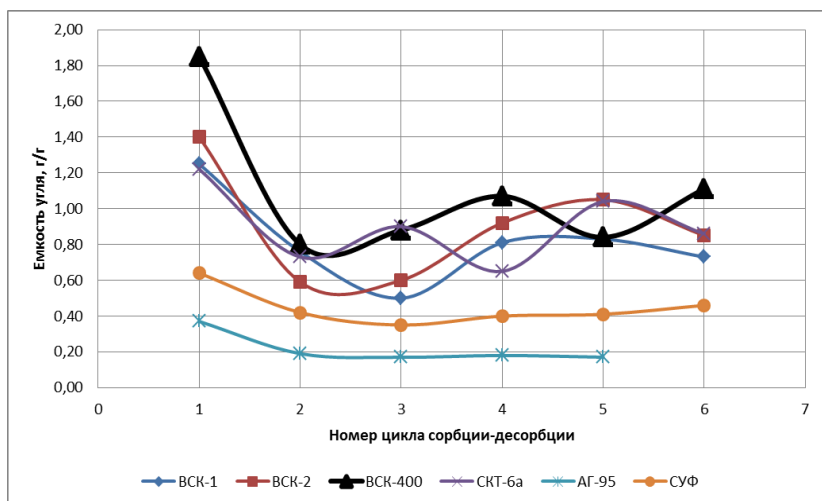
**Рисунок 2 – Аппаратурная схема экспериментальной установки**

рисунка 3, описывающего результаты динамических исследований, можно сделать вывод, что наибольшей сорбционной способностью обладает ВСК-400 (максимальная ёмкость – 1,85 г/г, средняя рабочая ёмкость 1,09 г/г), а наименьшей – АГ-95 (максимальная ёмкость – 0,37 г/г, средняя рабочая ёмкость 0,17 г/г).

Уголь СУФ имеет максимальную сорбционную ёмкость 0,64 г иода на один грамм угля (средняя рабочая ёмкость 0,45 г/г), это меньше, чем у выше перечисленных углей, однако он обладает высокой прочностью и в циклах сорбции-десорбции не разрушается.

Проведённые исследования позволили сделать обоснованный выбор в пользу угля ВСК-400, обладающего лучшими показателями.

На стадии лабораторных исследований по сорбции иода из газовой фазы перед нами представителями АО «ЧМЗ» была поставлена задача по выбору аппарата сорбции.



**Рисунок 3 – Зависимость емкости угольных сорбентов от количества циклов сорбции**

Учитывая имеющийся опыт работы по газоочистке и опираясь на современные тенденции в этой области, был обоснованно рекомендован к применению локальный улавливающий модуль – Секционный Угольный Фильтр (СУФ).

Лабораторные исследования по десорбции иода проводились на

установке, имитирующей полочный промышленный аппарат СУФ: уголь находился в небольших кассетах, которые помещали в емкость с десорбирующим раствором. Десорбцию иода с насыщенного угля проводили 0,5 N раствором сульфита натрия (более подробно выбор десорбирующего раствора обоснован в главе 4). В работе опробованы различные режимы десорбции: статический, полунепрерывный с подачей раствора снизу-вверх и сверху вниз, и выбран оптимальный – полунепрерывный в вытеснительном режиме. Показатели процесса представлены в таблице 2.

Из данных таблицы 2 видно, что предварительное заполнение десорбера раствором сульфита натрия (1-2 объема на объем угля) позволяет сократить время десорбции с 4 до 2,5-3 часов, а выход десорбата снизить на 25 %, обеспечивая при этом полноту десорбции на 68,5-68,7 %. Такая схема процесса позволяет сократить расход реагента на 22 % (с 1,18 г/г сорбированного иода до 0,92 г/г).

**Таблица 2 – Показатели процесса десорбции**

| Номер опыта | Содержание иода в 5-и кассетах |   | Условия десорбции |   |                      | Десорбат                              |               |             | Расход Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> |            |
|-------------|--------------------------------|---|-------------------|---|----------------------|---------------------------------------|---------------|-------------|--|------------|
|             | Масса иода, г                  | C <sub>иода</sub> , г/Г <sub>угля</sub> | Время контакта, ч | Раствор Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> |                      | C <sub>иода</sub> , г/дм <sup>3</sup> | Масса иода, г | % десорбции | г/Г <sub>1</sub>                       | Избыток, % |
|             |                                |   |                   | V/V                                     | C, г/дм <sup>3</sup> |                                       |               |             |  |            |
| 1           | 8,9                            | 0,36                                    | 2,5               | 6                                       | 18,9                 | 20,4                                  | 6,1           | 69          | 0,9                                    | 85         |
| 2           | 8,6                            | 0,34                                    | 4,0               | 8                                       | 17,5                 | 14,8                                  | 5,9           | 69          | 1,2                                    | 136        |

Примечание: опыт 1 – Предварительное заполнение.  
опыт 2 – Вытеснительный режим.

После десорбции кассеты с углем отмывали водой. Количество промывных вод соответствовало четырем объемам на объем сорбента. Иодсодержащие промывные воды объединяли с товарным десорбатом. Отмывка водой кассет с углем от контактного



иодсодержащего раствора проходит быстро и эффективно. Потери иода при отмывке ликвидируются за счёт объединения промывных вод с товарным десорбатом.

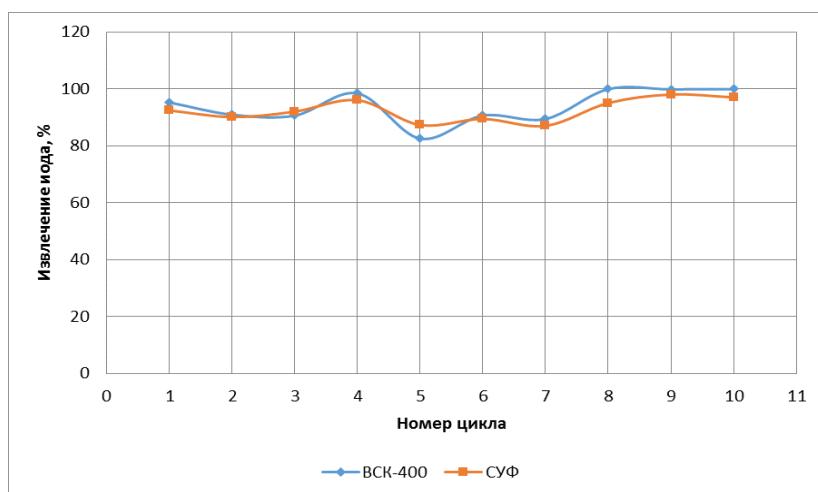


Рисунок 4 – Извлечение иода на каждой стадии десорбции

С промывками в десорбат возвращается от 15 до 20 % иода, обеспечивая полное удаление иода из фазы угля. Регенерированные и отмытые кассеты с углем сушат и используют для следующего цикла поглощения иода из газовой фазы.

В лабораторных условиях проведены ресурсные испытания активных углей ВСК-400 и СУФ, т.к. он поставляется в комплекте с рекомендованным угольным фильтром. Результаты представлены на рисунке 4.

Полученные результаты показывают стабильную поглотительную способность активных углей ВСК-400 и СУФ по иоду. В таблице 3 приведены данные по изменению гранулометрического состава активных углей СУФ и ВСК-400 в зависимости от количества проработанных технологических циклов сорбции-десорбции иода.

Уголь СУФ на 99,9 % состоит из гранул цилиндрической формы с диаметром ~ 4,5 мм и длиной ~ 4-6 мм. Средняя длина – 4,7 мм. После пяти циклов эксплуатации активного угля СУФ в кассетах без перегрузки содержание крупных гранул уменьшилось на 19 %. Класс гранул + 3 мм увеличился при этом на 18 %. Таким образом, в ходе эксплуатации активного угля СУФ в технологическом цикле крупные гранулы ломаются, и происходит увеличение содержания частиц меньшего размера. Средняя длина частиц после пяти циклов составила 4,2 мм. Механических потерь после 5 циклов сорбции-десорбции нет.

Таблица 3 – Гранулометрический состав углей в ходе циклов сорбции-десорбции

| Кол-во циклов | СУФ                   |       |       |       |       | ВСК-400               |          |         |         |
|---------------|-----------------------|-------|-------|-------|-------|-----------------------|----------|---------|---------|
|               | Содержание фракции, % |       |       |       |       | Содержание фракции, % |          |         |         |
|               | +5 мм                 | +3 мм | +2 мм | +1 мм | -1 мм | +1 мм                 | +0,63 мм | +0,4 мм | -0,4 мм |
| Исх.          | 32,4                  | 67,5  | 0,02  | 0     | 0,02  | 54,4                  | 43,6     | 2,0     | 0,04    |
| 5             | 13,7                  | 85,7  | 0,46  | 0,08  | 0,04  | 56,1                  | 42,1     | 1,5     | 0,1     |
| 10            | -                     | -     | -     | -     | -     | 63,0                  | 34,2     | 2,6     | 0,2     |

Уголь ВСК-400 представлен на 98 % классами крупности + 1 и + 0,63 мм. Средний размер частиц – 1,2 мм. После десяти циклов состав фракций практически не изменился. Средний размер частиц составил 1,2 мм. Потерь материала после 10 циклов сорбции-десорбции нет.

В таблице 4 представлены физико-химические характеристики активных углей СУФ и ВСК-400 в зависимости от технологических циклов эксплуатации.

Установлено, что сорбционная способность активного угля ВСК-400 примерно в 1,7 раза выше, чем у угля СУФ. Пористость угля ВСК-400 на 10 % больше, чем у угля СУФ.

В таблице 5 приведены сравнительные показатели процесса десорбции иода 0,5 N раствором сульфита натрия с активных углей СУФ и ВСК-400.

Из таблицы следует, что использование активного угля ВСК-400 в сравнении с углём СУФ позволяет сократить объём десорбата и промвод в 1,7 раз, время процесса с 4,5-5 часов до 3 ч. Связано это с тем, что уголь ВСК-400 имеет монолитный углеродный каркас с короткими неразветвленными каналами, которые позволяют извлечь иод меньшим количеством десорбирующего раствора.

Таблица 4 – Физико-химические характеристики в технологических циклах эксплуатации

| Характеристика                                       | Марка угля |                |          |                |                 |
|--|------------|----------------|----------|----------------|-----------------|
|  | СУФ        |                | ВСК-400  |                |                 |
|  | исходный   | после 5 циклов | исходный | после 5 циклов | после 10 циклов |
| Насыпной вес, см <sup>3</sup> /г                     | 2,0        | 1,5            | 2,7      | 2,3            | 2,3             |
| Пористость, %<br>см <sup>3</sup> /г                  | 41         | 39             | 50       | 54             | 56              |
|  | 0,8        | 0,7            | 1,3      | 1,3            | 2,3             |
| Средний размер частиц, мм                            | 4,7        | 4,2            | 1,2      | 1,2            | 1,18            |
| Емкость по иоду, г/г <sub>угля</sub> из раствора     | 0,3        | 0,3            | 0,5      | 0,5            | 0,5             |
| Емкость по иоду, г/г <sub>угля</sub> из газовой фазы | 0,4        | 0,3            | 1,1      | 1,1            | 1,1             |

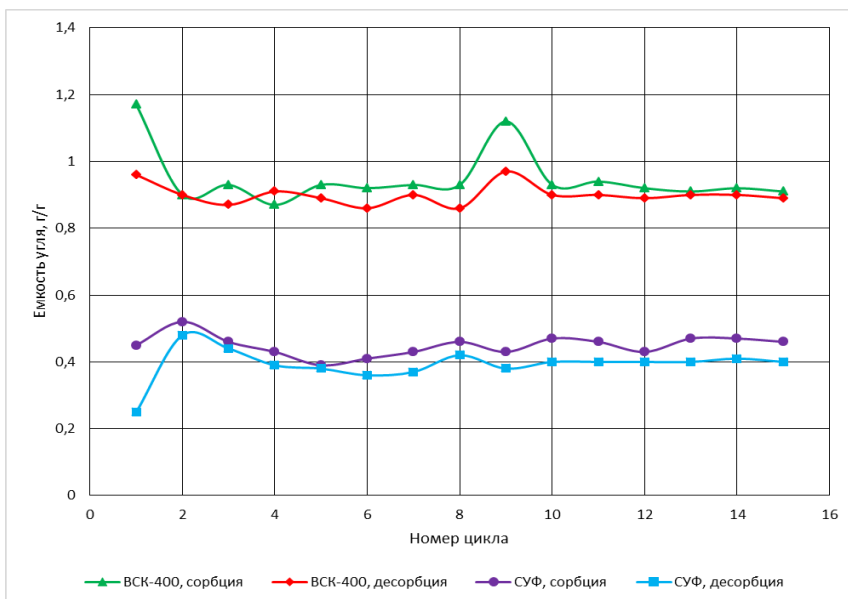
Высокая сорбционная способность по иоду угля ВСК-400 и сокращение объёма десорбата позволяет повысить концентрацию иода в товарном продукте 1,5-2,0 раза.

Следует отметить, что оба исследуемых угля в процессе испытаний сохраняют свою сорбционную способность, и, несмотря на изменение размера частиц крупной фракции СУФ, переизмельчения материала не происходит.

Таблица 5 – Сравнительные показатели десорбции

| Кол-во циклов | Марка угля | Технологическая операция |   |     |      |                      |          |     |      |                      | Показатели процесса   |                        |                      |
|---------------|------------|--------------------------|---|-----|------|----------------------|----------|-----|------|----------------------|-----------------------|------------------------|----------------------|
|               |            | Сорбция                  | Десорбция 0,5 N Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> |     |      |                      | Промывка |     |      |                      | Σ V/V <sub>угля</sub> | Σ время техн. цикла, ч | Σ извлечение иода, % |
|               |            |                          | C <sub>иода</sub> , г/г <sub>угля</sub>         | V/V | τ, ч | C, г/дм <sup>3</sup> | Выход, % | V/V | τ, ч | C, г/дм <sup>3</sup> |                       |                        |                      |
| 5             | СУФ        | 0,28                     | 7,5   | 3,5 | 16,0 | 85                   | 4,5      | 1   | 5,0  | 14                   | 12                    | 4,5                    | 100                  |
|               |            | 0,36                     | 7,0   | 4,0 | 20,4 | 69                   | 4,5      | 1   | 6,7  | 19                   | 11,5                  | 5,0                    | 87                   |
| 10            | ВСК        | 0,5                      | 5,4   | 2,5 | 33,0 | 86                   | 2        | 0,5 | 14,6 | 14                   | 6,4                   | 3,0                    | 100                  |

В условиях производства проведены ресурсные испытания по сорбции-десорбции иода. Для этого была смонтирована опытная установка имитирующая фильтр СУФ. Результаты испытаний представлены на рисунке 5.



**Рисунок 5 – Изменение ёмкости углей в циклах сорбции-десорбции**

Проведенные ресурсные испытания на АО «ЧМЗ» в цехе № 60 показали, что активный уголь после пятнадцати полных циклов сорбции-десорбции сохраняет сорбционную способность, не теряет ёмкость по иоду, выдерживает механические нагрузки и не изменяет свою структуру (не подвергается измельчению и

разрушению), то есть обладает высоким ресурсом использования.

Обычно (по литературным данным) количество циклов сорбции-десорбции для активных углей составляет 5-6. На основании проведённых испытаний выданы рекомендации по оснащению участка сублимации на АО «ЧМЗ» угольным фильтром СУФ фирмы НПП «Фолтер». В настоящее время угольный фильтр установлен и успешно эксплуатируется. На основании проведенных испытаний разработаны эскизы аппаратов десорбции и выданы рекомендации для их внедрения в цехе.

В главе приводятся результаты исследований по созданию антиадгезионных покрытий на поверхности сублиматора. С целью снижения адгезии иода на внутренней поверхности сублиматора были рекомендованы гидрофобизаторы (лаки на основе фторопластовых композиций), а для герметизации крышки - силиконовые прокладки.

**В четвертой главе** приводится анализ причин потерь иода со сбросными растворами. По заводским данным в среднем за год на стадии утилизации сбросных растворов потери иода составляют 230 – 250 кг, что соответствует месячному потреблению иода на иодидном рафинировании.

Исследования по сорбции иода проводили на модельных растворах и оборотных, полученных с АО «ЧМЗ».

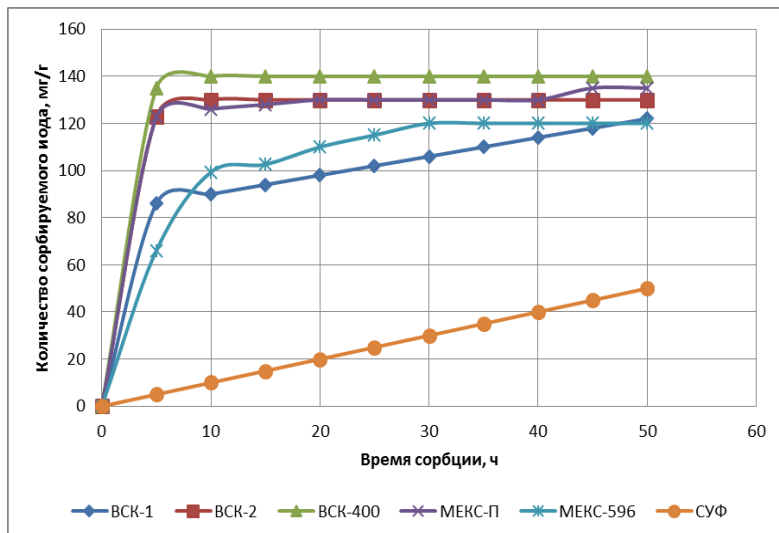
В цехе из оборотного раствора иод осаждают перманганатом калия с подкислением серной кислотой, после чего пульпу фильтруют. Иод, оставшийся после фильтрации в растворе, находится в форме  $I_2$ .

Химический состав раствора после осаждения иода представлен в таблице 6.

Таблица 6 – Химический состав раствора после осаждения иода

| Содержание, мг/дм <sup>3</sup> |      |     |      |      |       |     |       |       |      |       |                |
|--------------------------------|------|-----|------|------|-------|-----|-------|-------|------|-------|----------------|
| Na                             | K    | Fe  | Ca   | Zn   | Cd    | Ni  | Co    | Mn    | Mg   | Cu    | I <sub>2</sub> |
| 23,0                           | 73,0 | 4,8 | 11,7 | 0,08 | <0,01 | 0,4 | <0,03 | 167,0 | 15,0 | <0,01 | 180-200        |

Одним из основных критериев при оценке производительности угля служит его



Примечание: графики ВСК-2 и МЕКС-П совпадают

**Рисунок 6 – Зависимость сорбируемости иода на углях различных марок от времени сорбции**

обменная ёмкость. Различают полную обменную ёмкость (ПОЕ) и статическую (равновесную) обменную ёмкость (СОЕ), соответствующую конкретным рабочим условиям. Для определения ёмкости существуют статические (перемешивание раствора и смолы) и динамические (в сорбционной колонке) методы.

Основные принципы методики исследований

процесса с перемешиванием те же, что и методики исследований процесса с неподвижным слоем угля. Отличие заключается в том, что если в последнем случае изучают главным образом динамические характеристики, то в случае процесса с перемешиванием изучают кинетику (скорость) процесса и изотерму сорбции (динамическое равновесие).

Поскольку использование аппаратов с перемешиванием предусматривает непрерывность процесса с противоточным движением раствора из аппарата в аппарат, то следует, прежде всего, установить время необходимого контакта уголь-раствор и определить равновесное состояние системы в каждом аппарате. Знание кинетики сорбции позволит рассчитать величину и скорость потоков, а знание изотермы сорбции – степень извлечения и количество необходимых аппаратов (ступеней сорбции).

Результаты кинетических исследований представлены на рисунке 6. Как видно из полученных результатов угли ВСК-400, ВСК-2, МЕКС-П обладают высокими, ВСК-1 и МЕКС-596 средними, а СУФ низкими кинетическими свойствами. При выборе марки угля предпочтение должно быть отдано углю с высокими кинетическими свойствами (ВСК-400, ВСК-2, МЕКС-П), тем более, что ёмкость в этих случаях примерно одинакова. Однако угли марки МЕКС относятся к медицинским препаратам и имеют стоимость в несколько раз выше, чем угли марки ВСК. На основании этого в дальнейшем исследования проводили на угле марки ВСК-400. Уголь СУФ также

изучали, поскольку он поставлялся на завод совместно с СУФом и рассматривался нами как резервный. Изотерма сорбции позволяет судить о селективности сорбента, проводить расчеты необходимого числа ступеней (количества аппаратов), а при расчете размеров колонок ее используют для определения средней движущей силы процесса массообмена. Изотерма сорбции для угля ВСК-400 представлена на рисунке 7.

Установлено, что для угля ВСК-400 процесс идет интенсивно и реализуется практически в 2-3 ступени для растворов с содержанием иода 0,2-0,3 г/дм<sup>3</sup>. Следовательно, для осуществления процесса сорбции достаточно двух аппаратов, один из которых будет работать на насыщение, а второй на доочистку.

Динамические исследования проводили в сорбционной колонке с неподвижным слоем угля. Исходный раствор с постоянной скоростью подавали из делительной воронки в колонку с углём и анализировали содержание иода в маточнике сорбции.

Проведена серия опытов по изучению влияния удельной объёмной скорости ( $v_{ра-ра}/v_{угля}$ ) на содержания иода в маточнике сорбции. Показатели скорости и времени контакта раствора с углём рассчитаны исходя из производительности, диаметра колонки и высоты слоя угля.

В виду того, что уголь сорбирует иод всем объёмом, а не поверхностью, важнейшим условием успешного проведения процесса является замена объёма жидкой фазы в угле новым (свежим) раствором. Наиболее чётко можно охарактеризовать скорость протекания процесса удельной нагрузкой раствора  $\{(v_{ра-ра}/v_{угля}) \cdot \tau\}$ .

На практике удельная нагрузка раствора играет немаловажную роль. В нашем случае, при сорбции лимитирующим процессом является процесс диффузии иода в поры угля и его физическая сорбция. При высокой удельной нагрузке раствора возрастает линейная скорость движения раствора относительно неподвижного зерна угля, и иод не успевает продиффундировать в поры угля. По этой причине возможно снижение ёмкости угля, что подтверждено проведенными экспериментами.

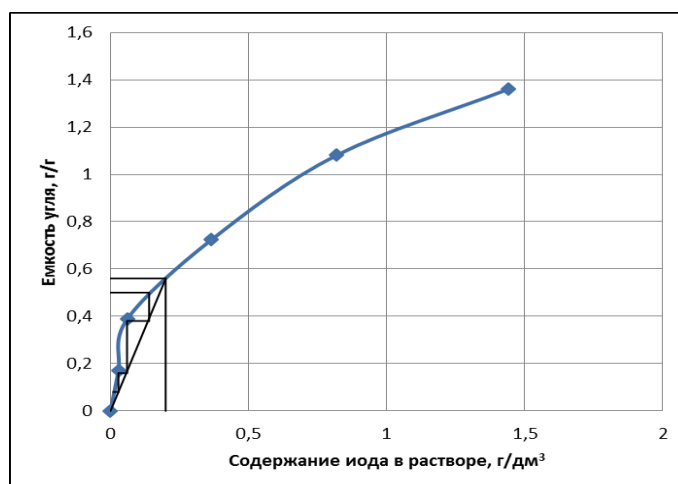
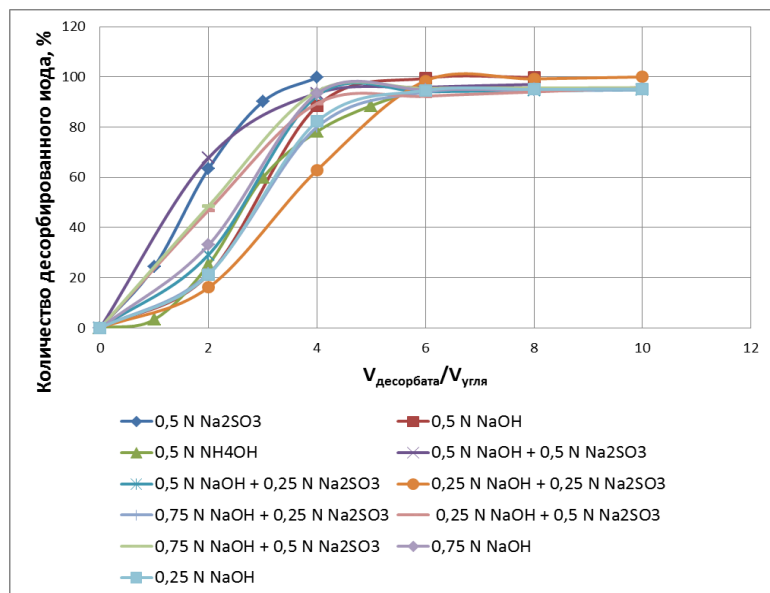


Рисунок 7 – Изотерма сорбции для угля ВСК-400

В нашем случае оптимальная удельная нагрузка - 5 ч<sup>-1</sup>. При этом ёмкость угля ВСК-400 по иоду – 0,35 г/г угля. При увеличении удельной нагрузки до 12,6 ч<sup>-1</sup> ёмкость снижается незначительно (0,34 г/г угля), следовательно, при проведении испытаний существует резерв по удельной нагрузке.

На следующем этапе исследований было изучено влияние состава десорбирующего раствора на извлечение иода с угля при десорбции. Результаты представлены на рисунках 8-9. Наиболее эффективно десорбция проходит с применением десорбирующего раствора – 0,5 N Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>. Он подходит как для угля ВСК-400, так и для угля СУФ.



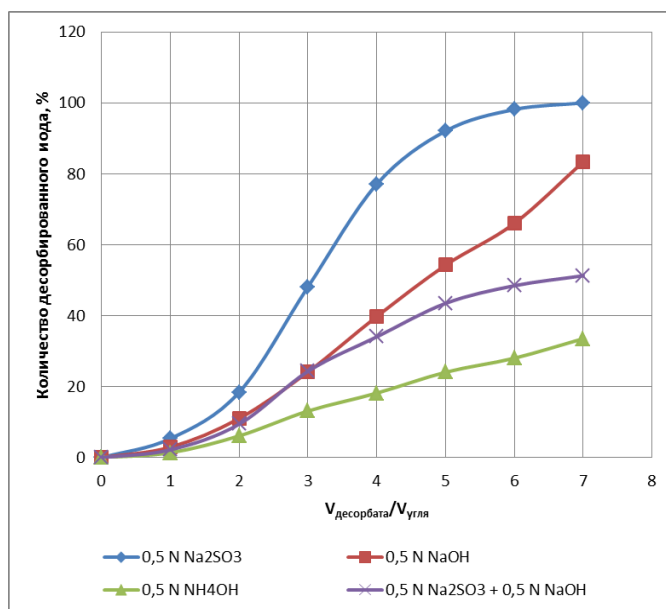
**Рисунок 8 – Полнота десорбции иода с угля ВСК-400 различными десорбирующими растворами**

угля ВСК-400 достигаются за меньшее количество стадий, что является экономически выгодным. Использование процесса сорбции иода на угле ВСК-400 должно обеспечить снижение его потерь.

Для оценки работоспособности сорбента проведены ресурсные циклические испытания на АО «ЧМЗ». Испытания проводились по схеме, включающей две основные операции: сорбция иода на угле, т.е. очистка сбросных растворов; десорбция иода из фазы угля с целью возврата его в технологический цикл. И вспомогательные операции – водные отмывки сорбента с целью замены контактной влаги и снижения содержания в ней избыточной кислотности перед десорбцией, и остатков десорбирующего раствора перед новым циклом сорбции. Все технологические операции проводили последовательно на одной колонке, заполненной углём ВСК-400.

Как видно из графиков, для десорбции уголь ВСК-400 является более универсальным сорбентом, поскольку иод эффективно десорбируется различными реагентами: растворами щелочи, сульфита натрия, аммиака. А для угля марки СУФ возможно применение только сульфита натрия.

Высокие показатели по десорбции 0,5 N Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> для



**Рисунок 9 – Полнота десорбции иода с угля СУФ различными десорбирующими растворами**

Ресурсные испытания показали, что в выбранных условиях сорбция иода при исходном содержании 0,2-0,4 г/дм<sup>3</sup> проходит полностью: в фильтрах сорбции иод не обнаружен. Водная отмывка обеспечивает снижение концентрации избыточной кислотности до 0,05 N, и не приводит к вымыванию иода из фазы сорбента, иод в промывных водах не обнаружен. Выбранные условия десорбции раствором 0,5 N Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> обеспечили 96 % выхода иода.

Проведенные ресурсные испытания показали, что уголь ВСК-400 после 8 полных циклов сорбции-десорбции сохраняет сорбционную способность, не теряет ёмкость по иоду. На основании проведённых ресурсных испытаний выданы рекомендации по созданию на АО «ЧМЗ» установки сорбции-десорбции иода в виде каскада из двух адсорберов, установленных последовательно.

В главе приводятся результаты исследований по выбору конструкционных материалов. Вопрос выбора конструкционного материала при внедрении процесса в производстве важен, т.к. иод и его соединения обладают высокой химической активностью. Проведенная оценка коррозионной стойкости металлов и пластмасс показала, что для изготовления узлов оборудования, контактирующих с иодом возможно использование фторопласта 4, нержавеющей стали, титана и циркония.

**В пятой главе** приводятся результаты исследования образцов углей методом БЭТ (метод математического описания физической адсорбции, основанный на теории полимолекулярной (многослойной) адсорбции).

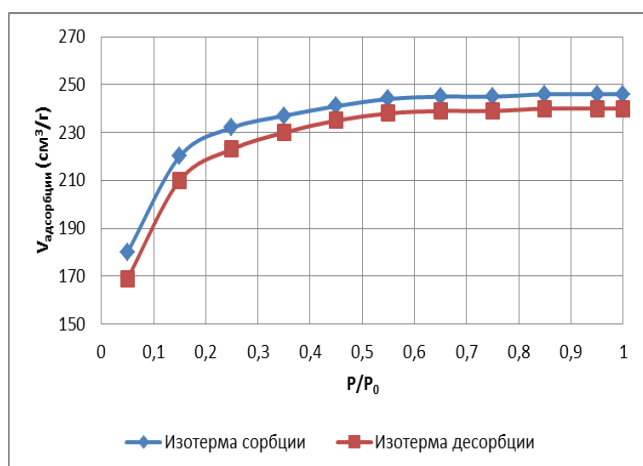
Кинетика процесса сорбционного выщелачивания, как любого сорбционного процесса в гетерогенной среде, во многом определяется рабочей поверхностью сорбента. Представляет определенный интерес изучение характера изменения удельной поверхности активного угля при сорбционном извлечении иода из газовой фазы и маточных растворов, и в последующем использование полученных данных в качестве контролирующего параметра. Для этого возможно применение метода низкотемпературной физической адсорбции азота (метод БЭТ).

Результаты измерений и расчетов удельной поверхности и сорбционной ёмкости углей ВСК-400 и СУФ представлены в таблице 7.

Таблица 7 – Показатели удельной поверхности и сорбционной ёмкости углей

| Марка угля               | Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г | Сорбционная емкость, см <sup>3</sup> /г |
|--------------------------|---|---|
| ВСК-400 исходный         | 1284 ± 70                               | 295,0                                   |
| ВСК-400 15 циклов        | 1250 ± 49                               | 288,1                                   |
| Уголь СУФ исходный       | 1070 ± 45                               | 246                                     |
| Уголь СУФ после 5 циклов | 1030 ± 22                               | 240                                     |

Как видно из данных, удельная поверхность угля ВСК-400 составила 1284 м<sup>2</sup>/г и после 15 циклов сорбции-десорбции она практически не изменилась – 1250 м<sup>2</sup>/г. Следует заметить, что незначительное снижение удельной поверхности угля после



**Рисунок 10 – Изотерма адсорбции-десорбции азота для угля марки СУФ**

адсорбции азота на исследованных образцах имеют вид, характерный для физической адсорбции микропористыми телами – 1 тип изотермы по классификации.

На изотермах наблюдается крутой подъем при низких относительных давлениях (менее 0,03) и наличие почти горизонтального плато, свидетельствующего о заполнении микропор адсорбатом (азотом).

Значения объема микропор, рассчитанные по *t*-граммам, представлены в таблице 8. Из результатов таблицы видно, что большую долю всех пор составляют микропоры (поры размером менее 20 Å).

Таблица 8 – Показатели объема пор

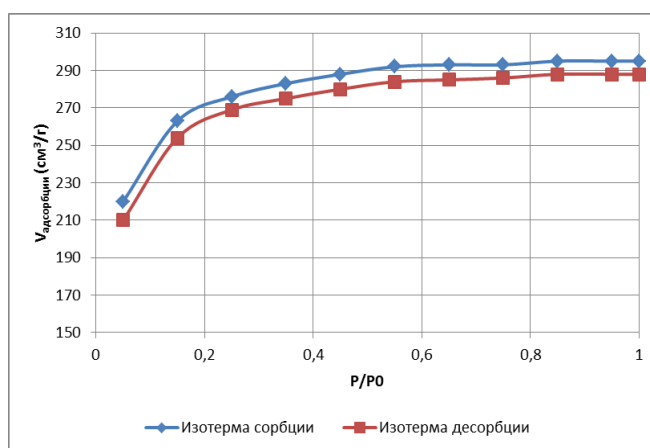
| Марка активного угля                 | Суммарный объем пор, см <sup>3</sup> /г | Объем микропор (размером менее 20 Å), см <sup>3</sup> /г |
|--------------------------------------|---|--|
| Угольный сорбент ВСК исходный        | 0,6                                     | 0,38   |
| Угольный сорбент ВСК после десорбции | 0,59                                    | 0,38   |
| Угольный сорбент СУФ исходный        | 0,55                                    | 0,34   |
| Угольный сорбент СУФ после десорбции | 0,52                                    | 0,42   |

**В шестой главе** представлен Техничко-экономический расчет процесса регенерации иода из газовых потоков и маточных растворов при иодидном рафинировании циркония. Представлена принципиальная технологическая схема, приведенная на рисунке 12.

Эксплуатационные затраты составляют около 860 тысяч рублей, а прибыль – 3,7 миллиона рублей.

десорбции связано с неполным опорожнением микропор после десорбции. Аналогично, для угля СУФ удельная поверхность составила 1070 м<sup>2</sup>/г и после 5 циклов сорбции-десорбции она снизилась незначительно – 1030 м<sup>2</sup>/г.

На рисунках 10 и 11 представлены изотермы адсорбции-десорбции азота на угле марки СУФ и ВСК-400. Изотермы



**Рисунок 11 - Изотерма адсорбции-десорбции азота для угля марки ВСК - 400**



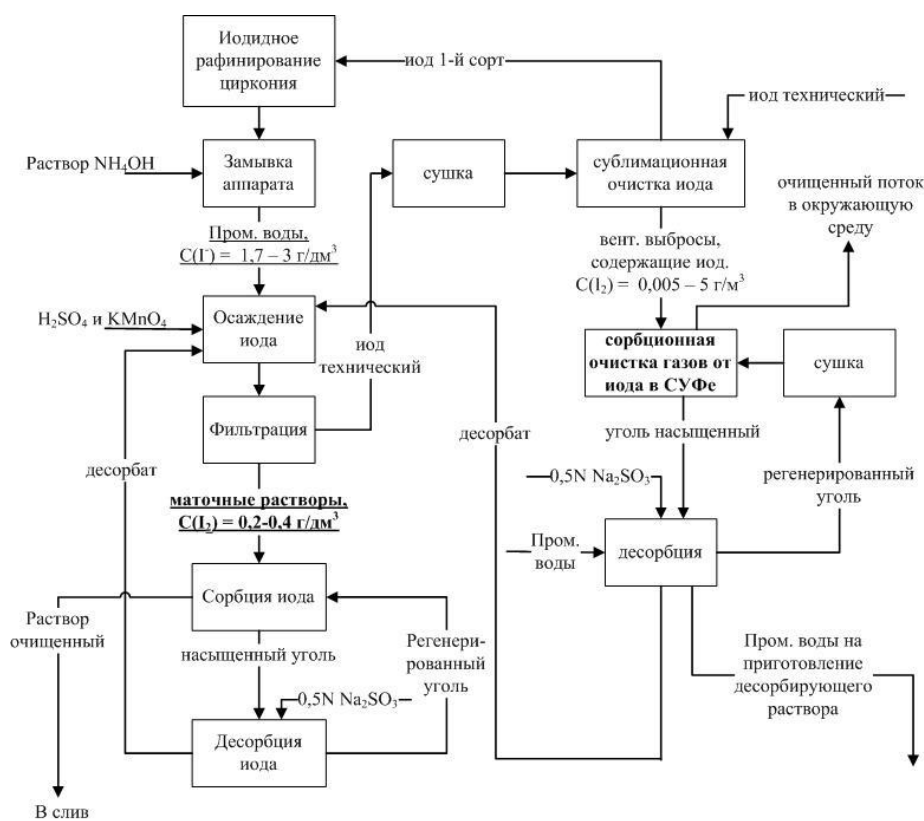


Рисунок 12 – Принципиальная технологическая схема

## Заключение

1. Выполнено детальное обследование и поиск источников потерь иода в технологической цепочке его оборота при иодидном рафинировании циркония в цехе № 60 АО «ЧМЗ». Установлено, что основными источниками потерь являются:

- отходящие газы сублимационной очистки оборотного иода – 83 %;
- сбросные маточные растворы после осаждения иода из промывочных растворов аппаратов иодидного рафинирования циркония – 16 %.

2. На основании анализа литературных источников и лабораторных исследований различных марок активного угля в циклах сорбции – десорбции обоснован выбор в качестве лучшего образца по всем основным показателям – отечественный угольный сорбент ВСК-400 (из скорлупы кокосового ореха).

Для выбранного угля экспериментально определены физико-химические показатели:

- средняя рабочая емкость по иоду 1,09 г/г угля в газовой фазе и 0,5 г/г угля в жидкой фазе;
- высокая ресурсоспособность (после 15 циклов сорбции-десорбции уголь сохраняет рабочую емкость и не подвергается разрушению);
- удельная поверхность исходного угля ВСК-400 составила 1284 м<sup>2</sup>/г и после 15 циклов сорбции-десорбции она практически не изменилась – 1250 м<sup>2</sup>/г.

3. В ходе ресурсных испытаний впервые установлено, что при десорбции иода за счет образования иодводородной кислоты в качестве продукта десорбции происходит

деблокирование пор угля, что позволяет значительно увеличить ресурс его использования без потери емкостных свойств.

4. Разработанная схема извлечения иода из газовых потоков реализована в цехе № 60 АО «ЧМЗ. Для процесса извлечения иода из жидких потоков выданы Исходные данные с рекомендациями по оборудованию.

5. На основании проведенных лабораторных исследований, стендовых испытаний, ресурсных испытаний на АО «ЧМЗ» и исследований по коррозионной устойчивости различных полимерных и металлических конструкционных материалов рекомендованы промышленные аппараты и оборудование для процесса выделения иода из газовых потоков и сбросных маточных растворов.

6. Разработанный промышленный способ извлечения иода из газовых потоков и сбросных маточных растворов с использованием угля марки ВСК-400 может быть применён в процессах иодидного рафинирования циркония, гафния, титана и т.д, а также при переработке и иммобилизации газообразных радиоактивных отходов радиохимических предприятий атомной промышленности.

7. Ожидаемая прибыль от внедрения технологии составит 3,7 млн. рублей в год.

#### **Основные результаты отражены в следующих публикациях:**

1. Величкина Н.С., Кузнецов И.В., Юдина Т.Б., Кольцов В.Ю. Исследование возможности регенерации иода из газовых потоков при иодидном рафинировании циркония // Вестник МИТХТ. 2012. Т. 7. № 5. С. 73-76.
2. Величкина Н.С., Власова Т.В., Калашников А.В., Кольцов В.Ю. Извлечение иода из производственных сбросных маточных растворов активными углями // Журнал прикладной химии. 2014. Т. 87. Вып. 7. С. 998-1001.
3. Способ извлечения иода из жидкой или газовой фазы: пат. 2534250 Рос. Федерация. № 2013123230/05; заявл. 21.05.2013; опубл. 27.11.2014, Бюл. № 33. 6 с.
4. Величкина Н.С. Оптимизация процесса регенерации иода из газовых потоков при иодидном рафинировании циркония: тез. докл. / 6-ая конференция молодых ученых и специалистов, посвященная 60-летию ОАО «ВНИИХТ». М.: изд-во ООО «Леонардо-дизайн», 2011.
5. Величкина Н.С. Извлечение иода из производственных сбросных маточных растворов активированными углями: тез. докл. / 7-ая конференция молодых ученых и специалистов, посвященная дню химика. ОАО «ВНИИХТ». М.: Редакционно-издательский сектор (РИС) ВИМС, 2013.
6. Величкина Н.С. Исследование процессов регенерации иода из газовых потоков и сбросных маточных растворов при иодидном рафинировании циркония: тез. докл. / 8-ая конференция молодых ученых и специалистов АО «ВНИИХТ», посвященная 100-летию со дня рождения академика РАН Б.Н. Ласкорина. М.: Редакционно-издательский сектор (РИС) ВИМС, 2015.
7. Величкина Н.С., Кольцов В.Ю., Юдина Т.Б. Решение проблемы регенерации иода при иодидном рафинировании циркония: сб. науч. тр. / ВНИИХТ – 65 лет. М.: ООО «Винпресс», 2016.