

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^3 до 5 г/м^3 для газовой фазы и от $0,07$ до 3 г/дм^3 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).

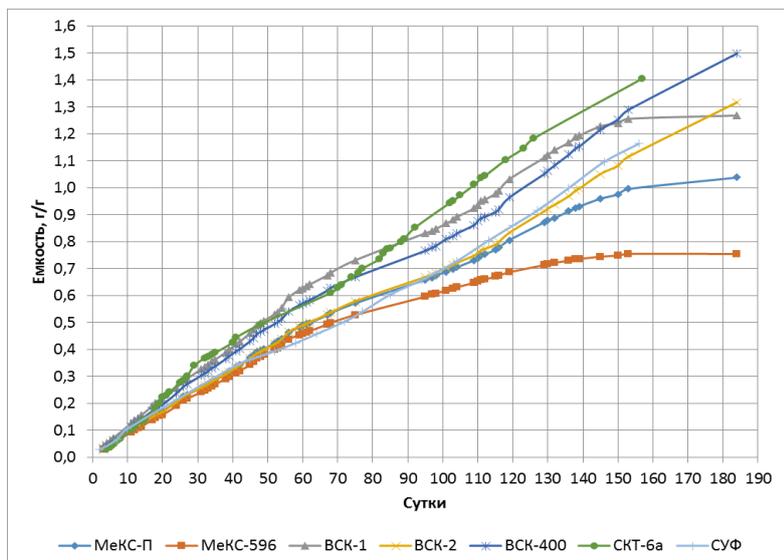


Рисунок 1 – Зависимость емкости угольного сорбента в статических условиях

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

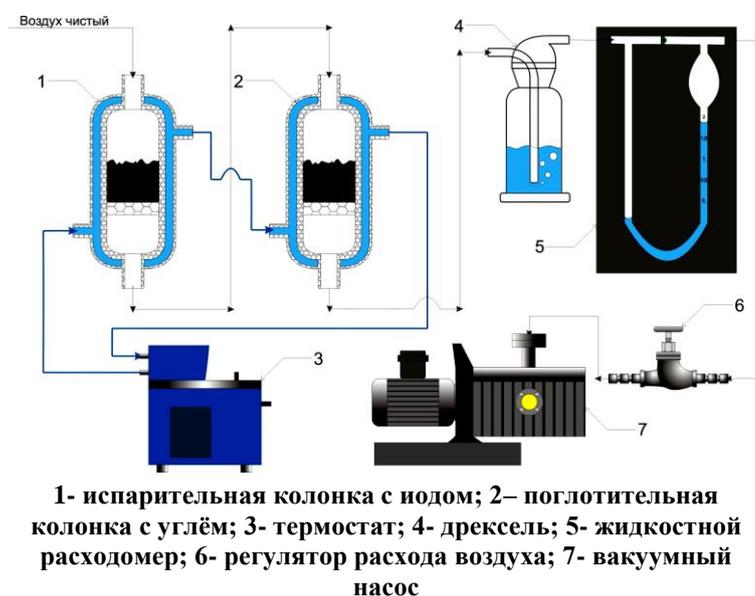


Рисунок 2 – Аппаратурная схема экспериментальной установки

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.

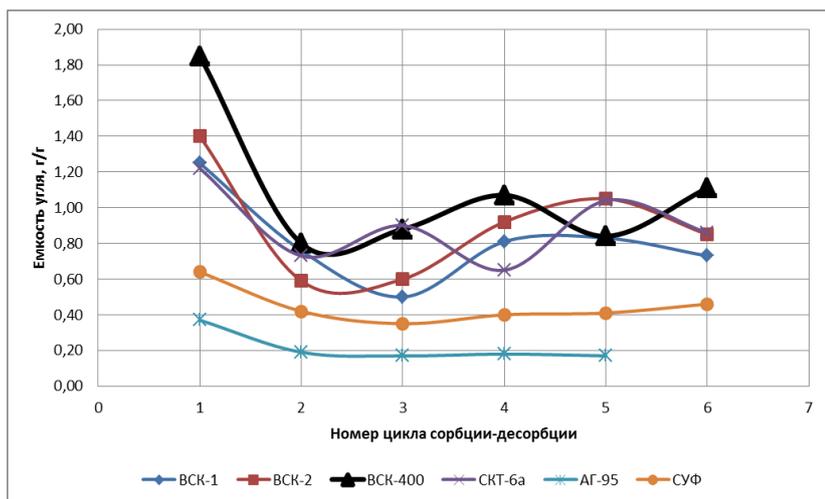


Рисунок 3 – Зависимость емкости угольных сорбентов от количества циклов сорбции

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 ₂ SO ₃	
	Масса иода, г	C _{иода} , г/Г _{угля}	Время контакта, ч	Раствор Na ₂ SO ₃		C _{иода} , г/дм ³	Масса иода, г	% десорбции	г/Г ₁	Избыток, %
				V/V	C, г/дм ³					
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.

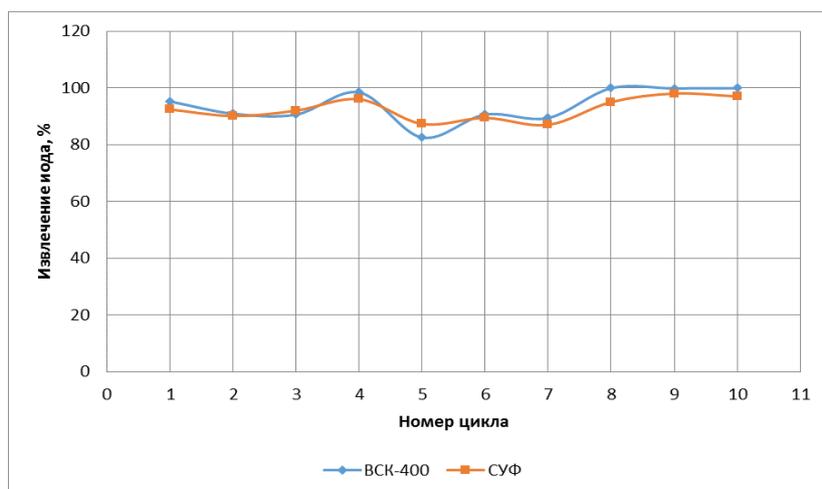


Рисунок 4 – Извлечение иода на каждой стадии десорбции

С промывками в десорбат возвращается от 15 до 20 % иода, обеспечивая полное удаление иода из фазы угля. Регенерированные и отмывые 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 ³ /г	2,0	1,5	2,7	2,3	2,3
Пористость, % см ³ /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 _{угля} из раствора	0,3	0,3	0,5	0,5	0,5
Емкость по иоду, г/г _{угля} 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 ₂ SO ₃				Промывка				Σ V/V _{угля}	Σ время техн. цикла, ч	Σ извлечение иода, %
			C _{иода} , г/г _{угля}	V/V	τ, ч	C, г/дм ³	Выход, %	V/V	τ, ч	C, г/дм ³			
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.

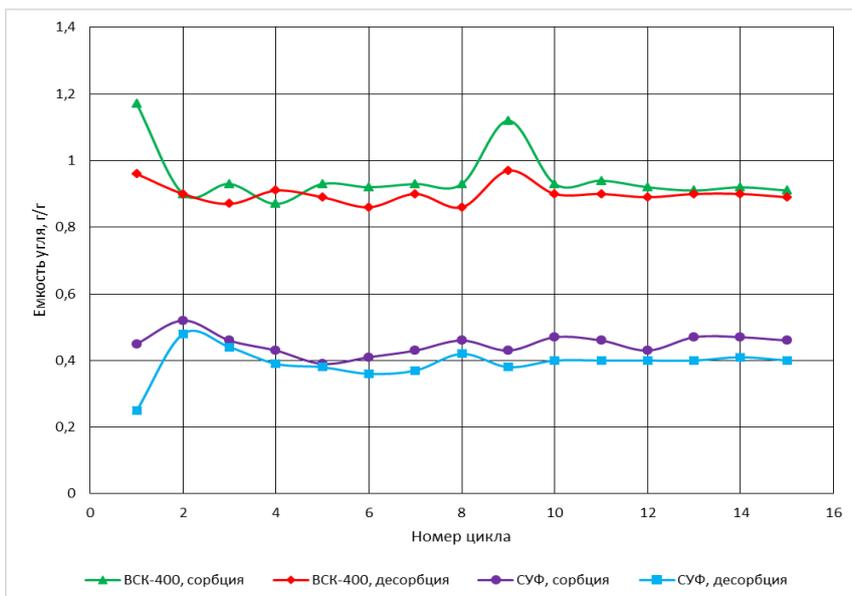


Рисунок 5 – Изменение емкости углей в циклах сорбции-десорбции

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».

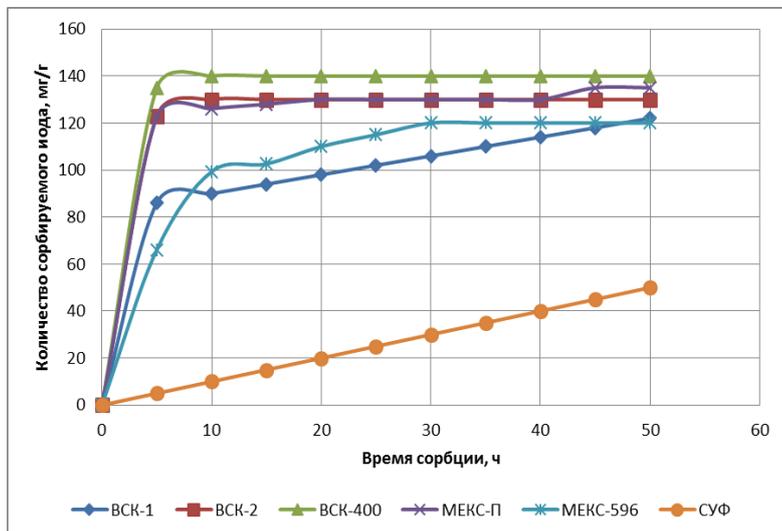
В цехе из оборотного раствора иод осаждают перманганатом калия с подкислением серной кислотой, после чего пульпу фильтруют. Иод, оставшийся после фильтрации в растворе, находится в форме I_2 .

Химический состав раствора после осаждения иода представлен в таблице 6.

Таблица 6 – Химический состав раствора после осаждения иода

Содержание, мг/дм ³											
Na	K	Fe	Ca	Zn	Cd	Ni	Co	Mn	Mg	Cu	I ₂
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/дм³. 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.

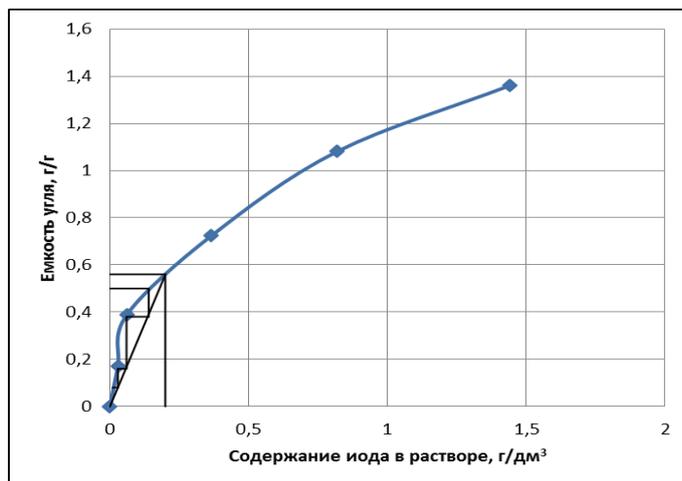


Рисунок 7 – Изотерма сорбции для угля ВСК-400

В нашем случае оптимальная удельная нагрузка - 5 ч⁻¹. При этом ёмкость угля ВСК-400 по иоду – 0,35 г/г угля. При увеличении удельной нагрузки до 12,6 ч⁻¹ 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_2SO_3 . Он подходит как для угля ВСК-400, так и для угля СУФ.

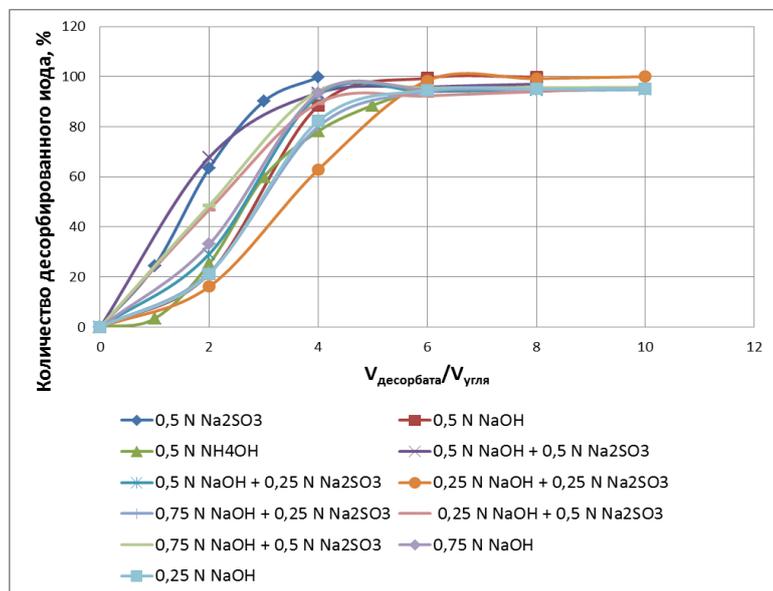


Рисунок 8 – Полнота десорбции иода с угля ВСК-400 различными десорбирующими растворами

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_2SO_3 для

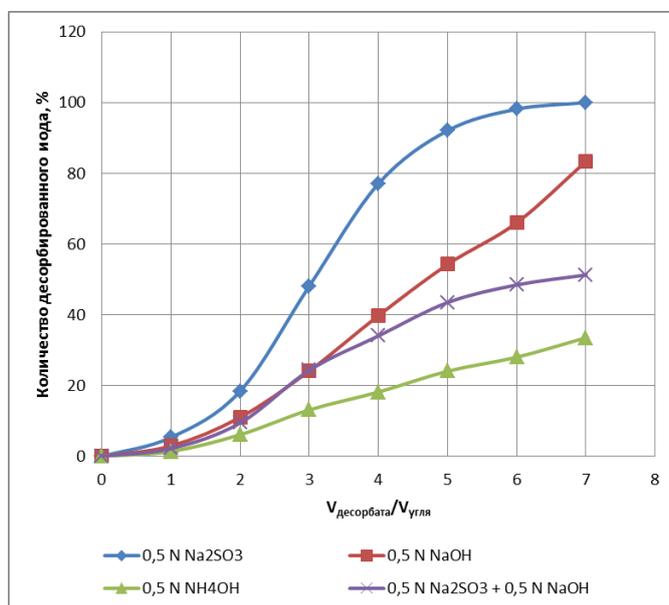


Рисунок 9 – Полнота десорбции иода с угля СУФ различными десорбирующими растворами

Ресурсные испытания показали, что в выбранных условиях сорбция иода при исходном содержании 0,2-0,4 г/дм³ 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 Na₂SO₃ 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 ² /г	Сорбционная емкость, см ³ /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 м²/г и после 15 циклов сорбции-десорбции она практически не изменилась – 1250 м²/г. Следует заметить, что незначительное снижение удельной поверхности угля после

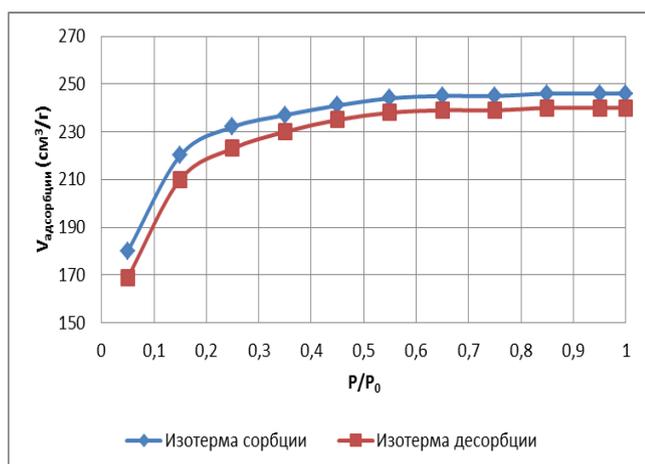


Рисунок 10 – Изотерма адсорбции-десорбции азота для угля марки СУФ

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 ³ /г	Объем микропор (размером менее 20 Å), см ³ /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 м²/г и после 5 циклов сорбции-десорбции она снизилась незначительно – 1030 м²/г.

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

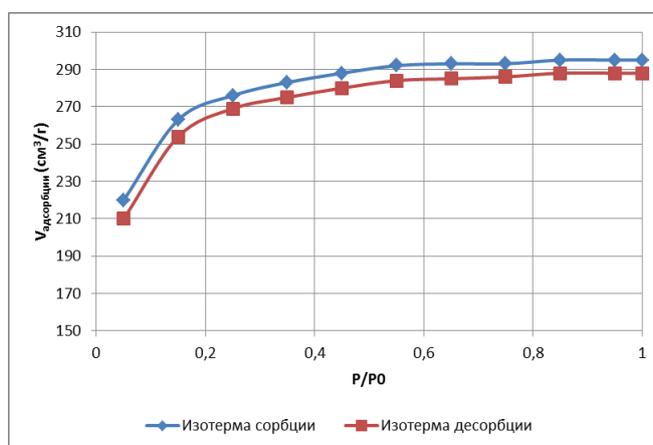


Рисунок 11 - Изотерма адсорбции-десорбции азота для угля марки ВСК - 400

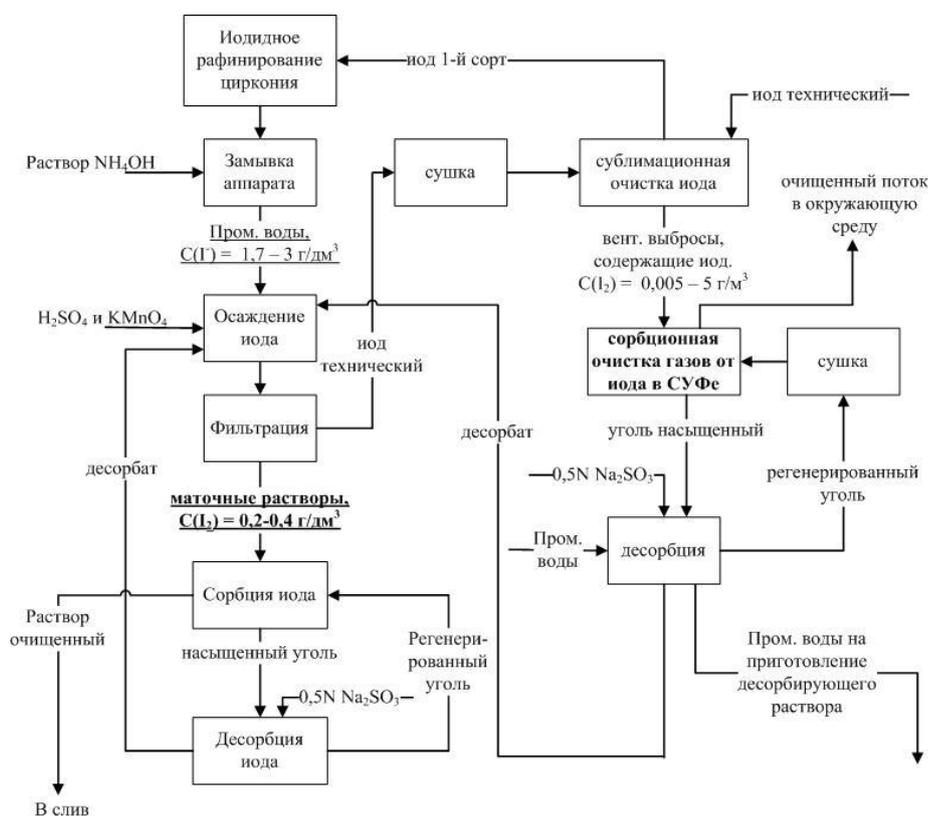


Рисунок 12 – Принципиальная технологическая схема

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 м²/г и после 15 циклов сорбции-десорбции она практически не изменилась – 1250 м²/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.