

На правах рукописи

Обручиков Александр Валерьевич

**Разработка методов контроля и
прогнозирования работоспособности иодных
фильтров для АЭС**

05.17.02 – Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Москва – 2011

Работа выполнена в Российском химико-технологическом университете

им. Д.И. Менделеева

Научный руководитель: кандидат химических наук, доцент
Магомедбеков Эльдар Парпачевич

Официальные оппоненты: Советник генерального директора по
научно-аналитической работе ГУП
МосНПО «Радон»,
доктор химических наук, профессор
Стефановский Сергей Владимирович

Главный специалист кафедры ОХТ РХТУ
им. Д.И. Менделеева,
кандидат технических наук
Гаспарян Микаэл Давидович

Ведущая организация: **Федеральное государственное унитарное
предприятие «Ордена Трудового
Красного Знамени научно-
исследовательский физико-химический
институт им. Л.Я. Карпова»**

Защита состоится 22 декабря 2011 года в 13:00 на заседании диссертационного
совета Д 212.204.09 при РХТУ им. Д.И. Менделеева (123480 г. Москва, ул.
Героев Панфиловцев, 20, корп. 1) в аудитории 116.

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-библиотечном центре
РХТУ им. Д.И. Менделеева.

Автореферат диссертации разослан «16» ноября 2011 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
Д 212.204.09

Растунова И.Л.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. К системам, важным для безопасности атомных электростанций (АЭС), относят системы вентиляции и газоочистки, в состав которых входят иодные фильтры. Эффективность их работы определяется многими факторами, главным из которых является качество сорбентов, используемых в этих фильтрах.

Прежде всего, для контроля качества, а также для сравнения разных сорбентов необходима стандартная общепринятая методика проведения их испытаний. Для этого необходимо найти такой критерий, с помощью которого можно для неблагоприятных условий строго устанавливать сорбционную способность и пригодность сорбента для применения его на АЭС.

С другой стороны, при проектировании систем иодной очистки важно иметь возможность оценивать минимально необходимый объем сорбента с тем, чтобы обеспечить требуемую степень очистки и тем самым надежно и эффективно защитить атмосферу и окружающую среду. Это также важно и с позиции энергосбережения, поскольку энергозатраты, приходящиеся на эксплуатацию иодных фильтров, напрямую зависят от их гидравлического сопротивления, т. е. от высоты слоя сорбента в них.

При проектировании аппаратов нужно уметь оценивать потенциальную работоспособность иодных фильтров при заданных условиях, чтобы обоснованно выбрать для их снаряжения иодный сорбент и с учетом его свойств разработать соответствующую конструкцию аппарата. Одним из самых существенных факторов для такой оценки является способность сорбента улавливать радиоактивный метилиодид – наиболее проникающую форму радиоиода, присутствующую в ГРО АЭС.

До настоящего времени в России не существует единого подхода к определению качества иодного сорбента. Кроме того, в отличие от зарубежных стран, нет и стандартного метода их испытания.

Очевидно, что для обеспечения эффективной очистки газообразных радиоактивных отходов (ГРО) АЭС от радиоиода и его соединений необходим надежный контроль работоспособности изготавливаемых иодных сорбентов перед их поставкой на АЭС.

Цель работы заключается в разработке метода контроля соответствия иодных сорбентов требованиям, позволяющим их применение в системах очистки газообразных радиоактивных отходов АЭС от трудноулавливаемой формы радиоиода – радиоактивного метилиодида, а также метод определения минимально необходимого объема сорбента в иодном фильтре.

В работе были поставлены следующие **задачи**:

1. разработать контрольно-исследовательский иодный стенд для проведения испытаний сорбентов с помощью радиоактивного иодистого метила;
2. определить долю свободного объема в объеме гранулированных активированных углей различного фракционного состава;
3. обосновать параметры испытания импрегнированных активированных углей и разработать на их основе методику испытания сорбентов;
4. обосновать критерий для контроля иодных сорбентов и возможности применения их в системах вентиляции АЭС.

Научная новизна работы заключается в следующих положениях, выносимых на защиту:

1. впервые в России создана сертифицированная установка для изучения сорбционных свойств иодных сорбентов с помощью радиоактивного метилиодида.
2. выбран и обоснован критерий для оценки качества импрегнированного сорбента по радиоактивному иодистому метилу – индекс сорбционной способности α ;
3. установлены минимальные значения индекса сорбционной способности, определяющие допустимость применения иодных сорбентов на АЭС;
4. разработан метод определения доли свободного объема в гранулированных сорбентах на основании их фракционного состава;
5. разработан метод испытания иодных сорбентов;
6. установлено, что значения индекса сорбционной способности позволяют составить рекомендации по применению иодного сорбента, а также проектировать аппарат иодной очистки по заданному времени контакта объема газового потока с объемом сорбента.

Практическая значимость. Испытание сорбентов по разработанной методике позволяет строго устанавливать возможность их применения для очистки ГРО АЭС

от радиоиода. По рассчитанным значениям индекса сорбционной способности α можно определять минимально необходимый объем сорбента и, следовательно, разработать конструкцию газоочистного аппарата с требуемыми параметрами очистки.

Апробация работы. Материалы диссертационной работы доложены на:

Шестых петряновских чтениях (к 100-летию со дня рождения) (Москва – 2007), I отраслевой конференции «Вентиляция, газоочистка и аэрозольный контроль на предприятиях атомной отрасли» (Санкт-Петербург – 2008), Международной конференции молодых ученых по химической технологии «МКХТ-2008», «МКХТ-2010» (Москва – 2008, 2010), XIII, XIV Международной научной конференции «Физико-химические процессы при селекции атомов и молекул» (Звенигород – 2009, 2010), VI Международной конференции «Воздух 2010» (Санкт-Петербург – 2010), Четвертой Российской школе по радиохимии и ядерным технологиям (Озерск – 2010), Молодежной конференции с элементами научной школы «Современные проблемы радиохимии и радиоэкологии» (Москва – 2011).

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 12 работ, из них 5 тезисов докладов, 7 статей, 3 из которых опубликованы в журналах, определенных Высшей аттестационной комиссией.

Структура и объем диссертации. Работа состоит из введения, обзора литературы, методической и экспериментальной частей, выводов, списка литературных источников и приложений. Основной материал изложен на 126 страницах и содержит 26 рисунков, 12 таблиц, 137 ссылок, 3 приложения.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Введение. Обоснована актуальность диссертационной работы, ее новизна и практическая значимость, сформулированы основные положения, выносимые на защиту.

Глава 1. Обзор литературы. Рассмотрены формы существования радиоактивного иода в газовых потоках атомных станций и наиболее вероятные процессы образования метилиодида, который является наиболее трудноулавливаемой формой радиоиода. Приведены факторы, влияющие на сорбцию радиоиода, а также на распределение метилиодида вдоль слоя сорбента, подчиняющееся экспоненциальной зависимости. Рассмотрены различные критерии контроля

сорбционной способности иодных сорбентов. Приведены варианты исследовательских установок, предназначенных для испытания сорбентов, селективных к улавливанию радиоиода и существующие в настоящее время методики испытания сорбентов, применяемых для очистки ГРО от радиоактивных изотопов иода. В заключении сделаны основные выводы по обзору литературы и сформулированы задачи настоящей работы.

Глава 2. Методическая часть. Для исследования сорбционных свойств, а также контроля качества иодных сорбентов, применяемых на АЭС, разработан, создан и аттестован контрольно-исследовательский иодный стенд. Анализ конструкционных особенностей установок, описанных в зарубежной литературе, позволил разработать технологическую схему (рис. 1) и подобрать основные приборы и аппараты, обеспечивающие работу стенда при следующих условиях:

температура	до 60°C;
относительная влажность газового потока φ	до 95 %;
линейная скорость газа в испытуемой колонке	до 0,4 м/с;
объемную активность реперного агента ($\text{CH}_3^{131}\text{I}$)	от 10^3 до 10^6 Бк/м ³ ;
можно поддерживать	

Стенд состоит из следующих секций:

- *секция подготовки газа-носителя*, в которой атмосферный воздух последовательно осушается в цеолитовой колонне (4) и очищается от присутствующих примесей в колонне с активированным углем (6);
- *секция увлажнения газа*, предназначенная для обеспечения и поддержания заданной относительной влажности газового потока, основным аппаратом которой является увлажнитель барботажного типа (10);
- *секция испытания сорбентов*, в которой расположен испаритель радиоактивного иодистого метила (13) и термостатируемая секционированная колонка с испытываемым сорбентом (17).

Секции имеют внутренний диаметр $30,0 \pm 0,1$ и $50,0 \pm 0,1$ мм и высоту $10 \pm 0,5$ мм. В экспериментах диаметр секции выбирался таким образом, чтобы он был больше или равен десятикратному максимальному размеру гранул сорбента.

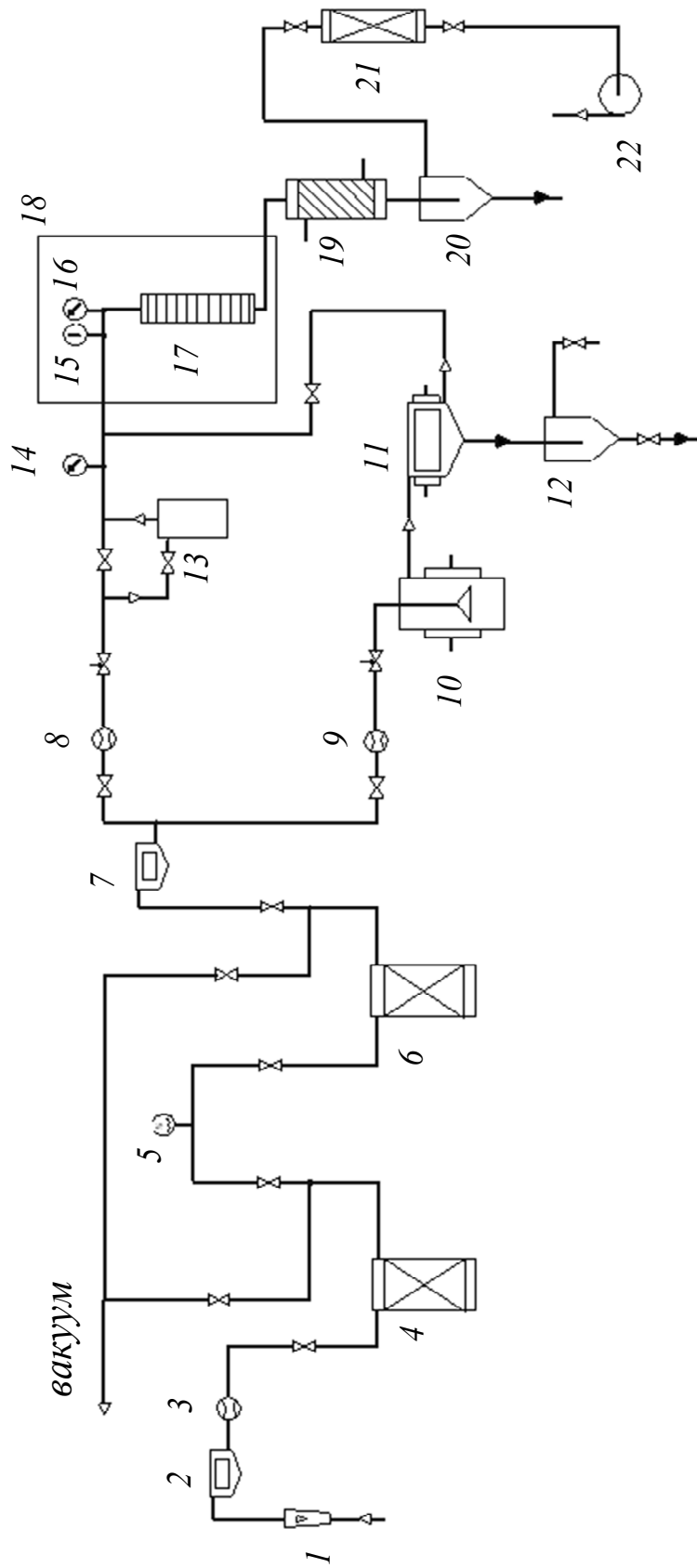


Рис. 1. Аппаратурно-технологическая схема установки.

1 – ротаметр; 2,7 – аэрозольные фильтры; 3,8,9 – расходомеры; 4 – колонка с осушителем; 5 – влагомер; 6 – колонка с активированным углем; 10 – увлажнитель газа; 11 – стекловолоконный аэрозольный фильтр; 12 – сборник уловленной капельной жидкости; 13 – манометр $\text{CH}_3^{131}\text{I}$; 14 – испаритель вакуумметрического давления газа; 15 – термогигрометр; 16 – манометр дифференциальный; 17 – секционированная колонка с испытуемым сорбентом; 18 – суховоздушный термостат; 19 – конденсатор; 20 – сборник конденсата; 21 – контрольно-защитная колонка; 22 – побудитель расхода газа.

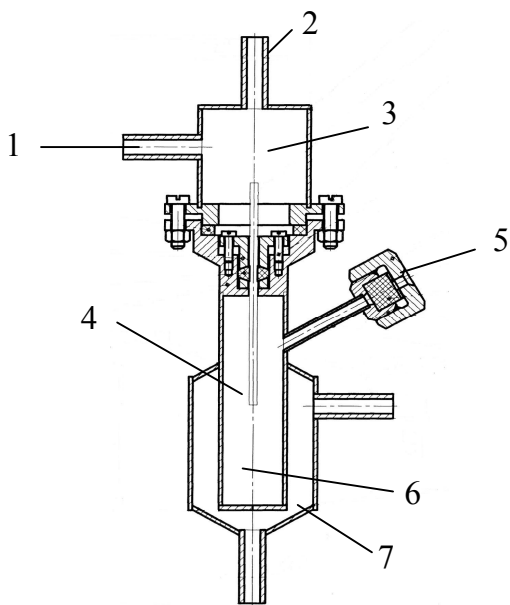


Рис. 2. Испаритель паров радиоактивного метилиодида

Колонки изготовлены из коррозионностойкого материала, легко поддающегося дезактивации. Испаритель паров $\text{CH}_3^{131}\text{I}$ (рис. 2) состоит из: входного патрубка газа-носителя (1), выходного патрубка газа-носителя (2), смесителя паров радиоактивного метилиодида с газом (3), капиллярной трубки (4), патрубка для ввода порции жидкого метилиодида, меченного изотопом иод-131 (5), емкости для радиоактивного метилиодида (6), термостатируемой водяной рубашки (7). Проскок

метилиодида через колонку с сорбентом контролируется измерением активности в защитной колонке (рис. 1, поз. 21), заполненной алюмосиликатом, пропитанным нитратом серебра, который при $200\text{ }^\circ\text{C}$ полностью улавливает $\text{CH}_3^{131}\text{I}$.

Стенд оснащен современными приборами контроля газовых потоков, температуры, относительной влажности, разряжения и гидравлического сопротивления. Все параметры работы установки выводятся на компьютер и автоматически через определенные промежутки времени регистрируются.

Стенд прошел первичную аттестацию в 2008 году во ФГУП ВНИИФТРИ и повторную в 2010 году. В результате были подтверждены все его рабочие параметры.

Разработка метода испытания иодных сорбентов основывалась на опыте проведения испытаний в зарубежных странах, а также на ряде следующих положений:

- распределение концентрации радиоиода вдоль слоя сорбента подчиняется экспоненциальной зависимости;
- в слое сорбента существует работающая зона, или зона массопередачи;
- наиболее трудноулавливаемой формой радиоиода является радиоактивный метилиодид;
- время контакта объема газового потока в объеме сорбента должно быть достаточным для формирования работающей зоны.

На основании литературных и наших экспериментальных данных установлено, что надежное экспоненциальное распределение концентрации радиоиода в сорбенте достигается при высоте слоя более 10 см. Скорость газового потока выбиралась таким образом, чтобы время пребывания газовой смеси в объеме сорбента составляло 0,2 – 0,5 с.

Сорбент необходимо предварительно приводить в контакт с влажным газовым потоком, чтобы избежать влияния теплоты адсорбции воды на сорбцию $\text{CH}_3^{131}\text{I}$, т. к. распределение радиоиода вдоль слоя сорбента при испытании без предварительного увлажнения отличается от распределения при испытаниях с предварительным увлажнением активированного угля. Установлено, что нет необходимости в проведении продувки влажным воздухом после испытания импрегнированных сорбентов, так как процесс улавливания $\text{CH}_3^{131}\text{I}$ обусловлен хемосорбцией.

Для определения качества иодных сорбентов в зарубежной практике применяют стандартные методы испытаний, основанные на определении проскока радиоактивного метилиодида через слой сорбента с последующим вычислением либо

эффективности улавливания $\text{CH}_3^{131}\text{I}$ $E = \left(1 - \frac{1}{DF}\right)$, либо индекса эффективности

$K = \frac{\lg DF}{\tau}$, где DF – коэффициент очистки, τ – время контакта газового потока с сорбентом.

Однако оба эти показателя лишь косвенно характеризуют способность сорбентов улавливать радиоиод в динамических условиях. Это связано с тем, что проскок зависит от многих факторов, главными из которых являются плотность заполнения колонки сорбентом, грануляция сорбента, высота слоя, линейная скорость газового потока и др. Кроме того, даже небольшая погрешность в определении проскока приводит к заметному изменению значений K и E .

Нами предложен критерий для определения качества сорбента и для сравнения сорбционной способности различных иодных сорбентов – *индекс сорбционной способности* α – показатель, указывающий на степень снижения содержания $\text{CH}_3^{131}\text{I}$ в газовой фазе за 1 секунду нахождения объема газового потока в объеме сорбента при данных условиях.

Индекс сорбционной способности определяется по экспериментальным данным с помощью выражений* :

$$\ln \frac{A}{A - A_x} = \alpha \chi \frac{L}{U} \quad \text{или} \quad \ln \frac{A}{A - A_x} = \alpha \tau_k \quad (1)$$

где: A – суммарная активность радиоактивного вещества, поступившая в колонку с сорбентом (Бк); A_x – активность радиоиода на длине слоя сорбента с текущей координатой $x \rightarrow L$ (Бк); L – высота слоя сорбента (см); U – линейная скорость газового потока, отнесенная к полному сечению аппарата (см/с); $\chi = \frac{V_{св}}{V_{сорб}}$ – доля свободного объема, равная отношению свободного объема к полному объему (см³), занимаемому сорбентом; τ_k – время нахождения объема газового потока в объеме сорбента (с).

Множитель χ фактически учитывает влияние размера и формы гранул испытуемого сорбента на индекс α . Это влияние учитывается действительным временем контакта, определяемым по формуле:

$$\tau_k = \frac{V_{св}}{Q_{кол}} \quad (2)$$

где $Q_{кол}$ – объемная скорость газового потока при условиях испытаний (см³/с).

Таким образом, предлагаемый подход к оценке работоспособности иодного сорбента состоит в том, что α определяется на основании распределения радиоактивного изотопа иода в слое испытуемого сорбента, при этом не имеет значения, какая его часть не была поглощена сорбентом.

Глава 3. Экспериментальная часть. В приводимых в литературе методах испытания иодных сорбентов не учитывается фактор размера гранул и гранулометрического состава сорбента, т. е. фактор, значительно влияющий на истинное время пребывания газовой смеси в объеме сорбента. Поэтому было проведено определение долей свободного объема активированных углей, применяемых на АЭС. По экспериментальным данным была построена номограмма для определения доли свободного объема в зависимости от грануляции сорбента (рис. 3).

* Полуэктов П.П., Растунов Л.Н., Тетерин Э.Г., Репкина З.М. Очистка газообразных радиоактивных отходов АЭС от радиоиода при нестационарных условиях // Избранные труды ВНИИНМ, 2003. – М.: ВНИИНМ, – Т. 3. – С. 158 – 164.

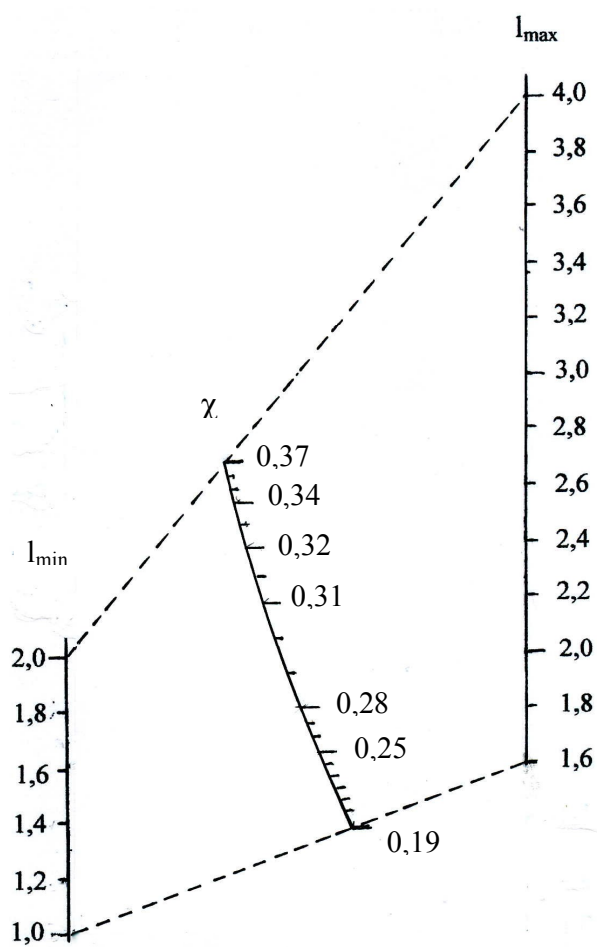


Рис 3. Номограмма для определения доли свободного объема (χ) в полном объеме, занятом гранулированными активированными углями

влажностью 90% и линейной скоростью 20-30 см/с в течение 16 часов при заданной температуре испытания.

Испытания сорбентов проводятся при следующих условиях:

температура	$30,0 \pm 0,2$ °С;
относительная влажность	$90,0 \pm 1,0$ %;
время прохождения объема газового потока в объеме сорбента	0,2 – 0,5 с;
массовая концентрация CH_3I в газе	2 – 79 мг/м ³ ;
объемная активность $\text{CH}_3^{131}\text{I}$ в газе	$10^3 - 10^5$ Бк/м ³ .

Далее следует измерение активности секций с сорбентом на γ -спектрометре с погрешностью, не превышающей 5%. По данным измерений активности каждого слоя

Комплекс проведенных нами исследований, а также анализ методов испытания иодных сорбентов, приводимых в литературе, дал основание к определению параметров и разработке методики испытания иодного сорбента, применяемого для улавливания радиоиода из ГРО. Метод состоит из двух последовательных этапов: *подготовка испытуемых образцов иодных сорбентов и проведение испытаний сорбентов.*

Подготовка испытуемых образцов иодных сорбентов включает в себя определение фракционного состава сорбента, доли свободного объема (χ) по составленной номограмме, измерение его насыпной плотности, взвешивания каждой секции испытуемой колонки с сорбентом, предварительного увлажнения сорбента газовым потоком с относительной

сорбента (A_x) строится прямолинейная зависимость $\ln \frac{A}{A-A_x} = f(x)$ при $x \rightarrow L$. По тангенсу угла наклона прямой к оси абсцисс (рис. 4) определяется индекс сорбционной способности сорбента.

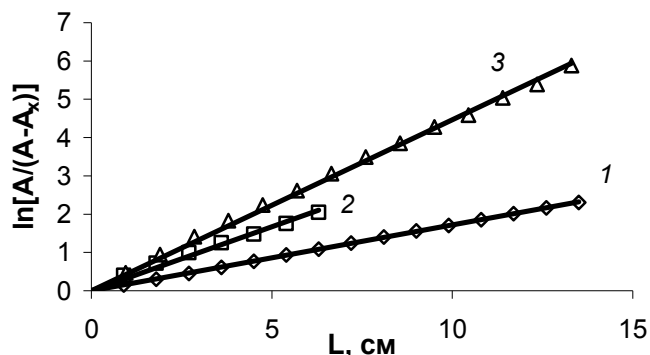


Рис. 4. Распределение $\text{CH}_3^{131}\text{I}$ вдоль слоя импрегнированных активированных углей. 1 – СКТ-ЗИ (2% ТЭДА), 2 – 207B5TEDA (5% ТЭДА), 3 – NWC 6/12 (6,5% ТЭДА)

Проведенные в соответствии с разработанной методикой испытания образцов промышленного сорбента СКТ-ЗИК показали, что влияние температуры и влажности на индекс сорбционной способности этого угля имеет довольно сложный характер (рис. 5). Рассчитанные на основании распределения $\text{CH}_3^{131}\text{I}$ в слое сорбента значения α растут с увеличением температуры и с уменьшением влажности.

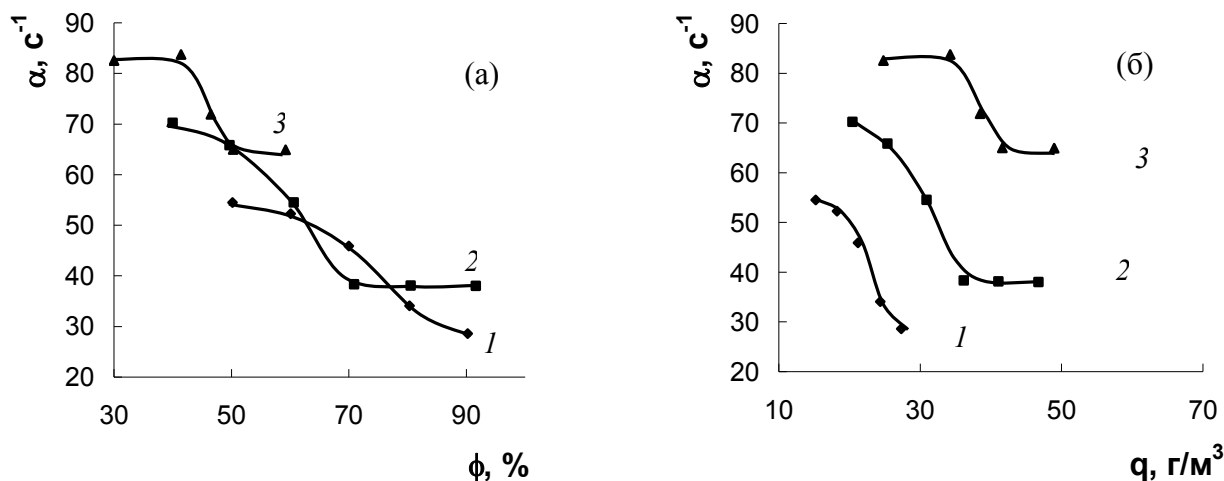


Рис. 5. Изменение индекса сорбционной способности от относительной влажности (а) и от абсолютной влажности (б) при температуре: 1 – 30 °С, 2 – 40 °С, 3 – 50 °С

На сорбционную способность влияет также старение и отравление иодных сорбентов. Сорбция $\text{CH}_3^{131}\text{I}$ проводилась на свежих образцах угля СКТ-ЗИК, импрегнированного иодид-дiazобиклооктаном бария (комплексное соединение $m\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_2 \cdot n\text{BaI}_2$), и СКТ-ЗИ, импрегнированного ТЭДА (триэтилендиамин – $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_2$).

Для сравнения были испытаны такие же образцы сорбентов, через которые было пропущено 10^6 колоночных объемов атмосферного воздуха.

В последних случаях наблюдалось значительное снижение индекса сорбционной способности (табл. 1), что связано с отравлением импрегнантов такими кислыми газами, как CO_2 , NO_x и SO_2 , которые всегда присутствуют в виде примеси в атмосферном воздухе. Кроме того, для угля СКТ-3И изменение сорбционной способности связано также с частичным уносом триэтилендиамина, вследствие довольно высокой его упругости пара.

Таблица 1.

Влияние отравления сорбента на его индекс сорбционной способности

Образец	СКТ-3ИК		СКТ-3И	
Содержание импреганта, ммоль/100 г	ТЭДА	27	ТЭДА	45
	BaI_2	5		
α , с^{-1}	свежий $22,4 \pm 0,5$	отравленный $17,5 \pm 0,8$	свежий $16,3 \pm 0,4$	отравленный $9,4 \pm 1,1$

Изучение образцов свежеприготовленного угля, содержащего ТЭДА, и угля с тем же количеством импреганта, хранившегося менее года, показали, что они имеют одинаковую сорбционную способность (табл. 2). Однако более длительное (4 года) хранение приводит к существенному снижению индекса сорбционной способности.

Таблица 2.

Влияние старения углей на индексы сорбционной способности

Образец угля	Содержание импреганта, г/100 г	Условия испытаний			τ_k , с	$\ln\left(\frac{A}{A - A_x}\right)$	α , с^{-1}
		t, °C	ϕ , %	Q, л/мин			
свежий	2,1	20 ± 1	$90,0 \pm 1,5$	2,20	0,28	7,462	$26,6 \pm 0,5$
9 месяцев хранения	2,1	20 ± 1	$90,0 \pm 1,5$	2,16	0,28	7,601	$27,4 \pm 0,4$
4 года хранения	2,0	$30,0 \pm 0,1$	$89,7 \pm 1,5$	6,78	0,26	2,418	$8,8 \pm 0,3$

Это обстоятельство необходимо учитывать при применении промышленных иодных сорбентов в системах газоочистки АЭС после их длительного хранения, что может существенно отразиться на эффективности работы иодных фильтров. Поэтому целесообразно периодически проводить контроль сорбционной способности импрегнированных активированных углей, хранящихся на складе.

Для того чтобы оценить влияние количества и соотношения импрегнантов в иодном сорбенте на индекс сорбционной способности, проведено испытание образцов промышленных углей СКТ-3И, 207B5TEDA, NWC 6/12 TEDA и СКТ-3ИК, а также импрегнированных нами образцов активированных углей СКТ-3 и NWC 6/12, различным количеством ТЭДА и комплексного соединения иодид-диазобидциклооктан бария (табл. 3).

Было установлено, что сорбционная способность растет с увеличением количества (образцы 1, 2, 3) импреганта, а также зависит от мольного соотношения импрегнантов (образцы 6, 7), что отражается в полученных значениях α . Следует обратить внимание на то, что при одинаковом содержании и мольном отношении импрегнантов в сорбенте (образцы 5 и 8) индексы сорбционной способности могут отличаться в 1,5 раза при использовании реактивов, хранившихся с нарушением условий (“Merck KGaA”, образец 8), т. е. в негерметичных емкостях и на свету.

Таблица 3.

Индексы сорбционной способности импрегнированных углей

№	Марка угля	Импрегнант			Размер гранул, мм	Время контакта, с	α , с ⁻¹
		Химическое соединение	Содержание				
			г/100 г	ммоль/100 г			
<i>Промышленные сорбенты</i>							
1	СКТ-3И	ТЭДА	2,0	18	1,6 – 3,0	0,26	8,8±0,3
2	207B5TEDA	ТЭДА	5,0	45	1,2 – 2,4	0,14	22,3±0,9
3	NWC 6/12 TEDA	ТЭДА	6,5	58	1,7 – 3,4	0,21	31,3±1,0
4	СКТ-3ИК	ТЭДА	3,0	27	1,6 – 3,0	0,24	29,9±0,9
		BaI ₂	2,0	5			
<i>Приготовленные в лаборатории сорбенты*</i>							
5	СКТ-3	ТЭДА	2,0	18	1,6 – 3,0	0,24	20,7±0,7
		BaI ₂	2,0	5			
6	NWC 6/12	ТЭДА	3,0	27	1,7 – 3,4	0,21	29,9±0,9
		BaI ₂	2,0	5			
7	NWC 6/12	ТЭДА	1,3	12	1,7 – 3,4	0,21	15,1±0,5
		BaI ₂	2,4	6			
8	СКТ-3	ТЭДА	2,0	18	1,6 – 3,0	0,29	13,9±0,5
		BaI ₂	2,0	5			

* Образцы 5–7 – реактивы “Acros Organics”, образец 8 – реактивы “Merck KGaA”

Согласно требованиям МАГАТЭ в системах газоочистки и вентиляции должно быть обеспечено снижение содержания радиоактивного метилиодида в ГРО не менее чем в 100 раз. Тогда наименьшее значение логарифма в уравнениях (1) должно быть

равно 4,605. На основании этого были вычислены минимальные величины α при разных временах контакта (τ_k) (табл. 4).

Таблица 4.

Минимальные значения индекса сорбционной способности для иодных сорбентов

τ_k, c	0,20	0,25	0,30	0,35	0,40	0,45	0,50
$\alpha_{мин}, c^{-1}$	23,0	18,4	15,3	13,1	11,5	10,2	9,2

Сорбенты, имеющие α выше приведенных величин при данном времени контакта τ_k , а именно, образцы 3, 4, 5, 6 (табл. 3), могут быть рекомендованы для очистки ГРО от радиоактивного иода.

В свою очередь, образцы 1, 2, 7 и 8 могут быть использованы только при условии увеличения времени контакта газового потока с объемом сорбента. Однако это сопряжено с увеличением объема сорбента и соответственно высоты аппарата иодной очистки, что ведет к неизбежному росту затрат на изготовление и обслуживание адсорбера. Кроме того, повышение гидравлического сопротивления и, вследствие этого, увеличение высоты слоя сорбента неизбежно будет связано с повышенными энергозатратами.

По разработанной методике была изучена сорбционная способность и рассчитаны индексы α для углеволокнистого материала Бусофит, представляющего интерес как сорбент для контроля радиоиода в газоаэрозольных выбросах АЭС. Рассчитано накопление $CH_3^{131}I$, приведенное к массе сорбента, первым (лобовым) слоем углеткани, импрегнированной различным количеством иодид-диазобициклооктана бария.

Исследование показало, что значения α уменьшаются, по мере того, как импрегнант расходуется в сорбенте на связывание стабильного CH_3I , присутствующего в атмосферном воздухе, а также присутствующими в ГРО $CH_3^{129}I$ и $CH_3^{131}I$ (рис. 6) из-за поступления этих нуклидов наряду с другими нуклидами иода в воздух рабочих помещений АЭС.

Следует отметить, что увеличение содержания импрегнанта в сорбенте не приводит к соответственному увеличению емкости сорбента по иодистому метилу из-за агрегации кристаллических структур импрегнанта (рис. 7).

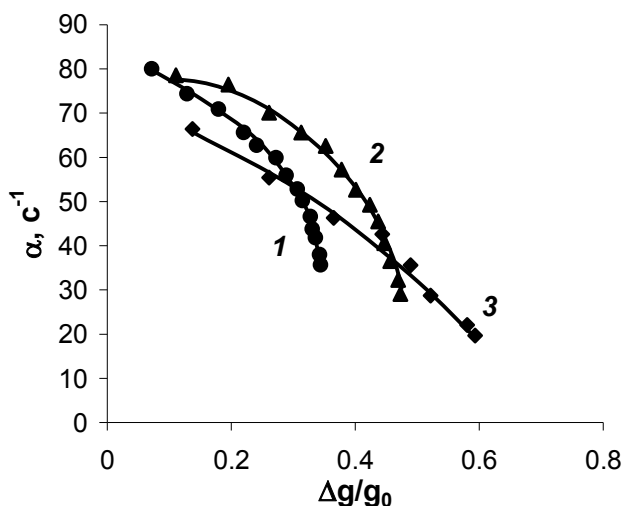


Рис. 6. Изменение индекса сорбционной способности в зависимости от доли прореагировавшего импреганта. Δg – абсолютное изменение количества вступившего в реакцию импреганта, мкмоль; g_0 – исходное количество импреганта в сорбенте, мкмоль. Концентрация иодид-диазобикаклооктана в сорбенте: 1 – 200 мкмоль/г, 2 – 100 мкмоль/г, 3 – 50 мкмоль/г

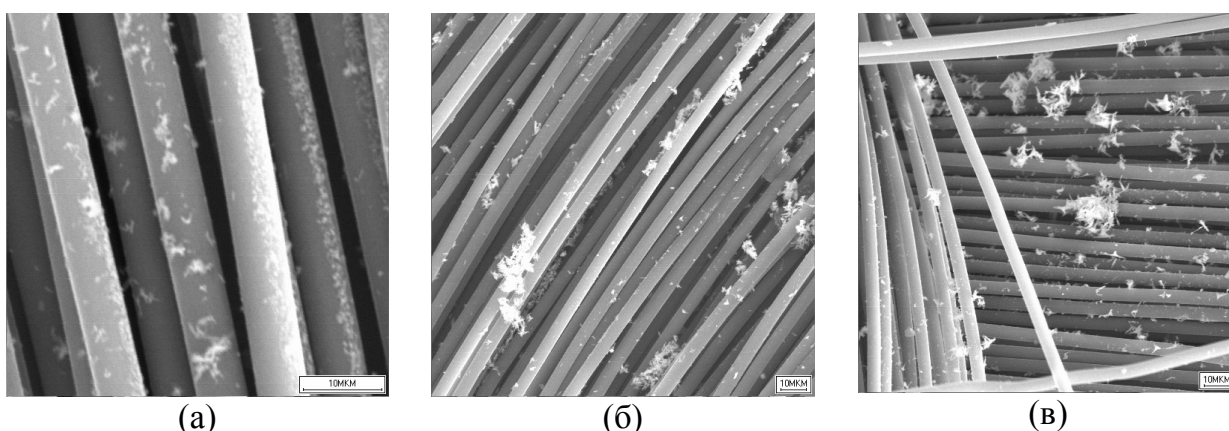


Рис. 7. Образцы Бусофита с содержанием 50 мкмоль/г (а), 100 мкмоль/г (б), 200 мкмоль/г (в) комплексного соединения*

Установлено, что индекс сорбционной способности α может являться критерием, характеризующим сорбционную способность не только импрегнированных активированных углей, но и сорбционно-фильтрующих материалов, обладающих высокоразвитой удельной поверхностью, применяемых в аналитических целях для контроля радиоиода.

Для того чтобы убедиться в адекватности разработанного метода испытания, была сделана оценка повторяемости результатов определения индекса сорбционной способности при испытании промышленной партии активированного угля СКТ-ЗИК в одинаковых условиях. Среднее значение индекса сорбционной способности, полученное после 3-х параллельных опытов составило $28,0 \pm 0,5 \text{ с}^{-1}$, α для каждого образца отличаются от среднего не более чем на 2%.

* Результаты электронной микроскопии предоставлены Институтом физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН.

Разработанный нами метод испытания иодных сорбентов и предложенный критерий для оценки их качества позволяет оценивать потенциальную работоспособность иодного фильтра в двух направлениях.

Для проектируемых аппаратов. Так как габариты газоочистного аппарата определяются объемом и высотой слоя сорбента, то для его проектирования достаточно этих параметров. Сначала необходимо выбрать сорбент с известным α , определенным при стандартных условиях испытания, и задаться номинальной производительностью ($Q_{пр}$) и внутренним диаметром корпуса (D). После этого рассчитать минимальное время контакта газового потока с сорбентом на основании существующих требований к удалению $CH_3^{131}I$ в системах вентиляции АЭС:

$\tau_{мин} = \frac{\ln 100}{\alpha}$. Далее определить свободный объем: $V_{св} = \tau_{мин} Q_{пр}$. По данным о грануляции сорбента найти долю свободного объема (χ) и вычислить минимальный объем: $V_c = \frac{V_{св}}{\chi}$ или высоту слоя сорбента: $H_{мин} = \frac{4V_c}{\pi D^2}$.

Для существующих и эксплуатируемых на АЭС иодных фильтров можно подобрать сорбент, обеспечивающий наиболее эффективное удаление радиоиода из газовых потоков. По объему сорбента и вычисленной доле свободного объема в нем следует определить фактическое время контакта: $\tau_k = \frac{V_{св}}{Q_{пр}}$ и, основываясь на данных

табл. 4, рекомендовать сорбент с α , превышающим минимальное значение. При расчете времени контакта необходимо провести коррекцию производительности к

условиям его эксплуатации по формуле: $Q_{пр} = \frac{Q \cdot \gamma_1}{\gamma_2}$, где Q – номинальная

производительность; $Q_{пр}$ – производительность, приведенная к условиям эксплуатации; γ_1 – плотность воздуха при номинальных условиях; γ_2 – плотность воздуха при рабочих условиях.

Выводы.

1. Впервые в России разработан, создан и аттестован контрольно-исследовательский иодный стенд для проведения испытаний и определения качества иодных сорбентов, а также для исследования сорбционных свойств новых сорбентов и сорбционно-фильтрующих материалов.

2. Предложен метод определения свободного объема в насыпном слое гранулированных сорбентов, а также создана номограмма для определения доли свободного объема на основании фракционного состава.
3. Разработана методика испытания импрегнированных активированных углей, применяемых для улавливания радиоиода на АЭС, и предложен критерий, определяющий качество иодного сорбента – индекс сорбционной способности α .
4. Экспериментально установлено влияние температуры, влагосодержания, старения и отравления сорбента на индексы сорбционной способности, а также сделана оценка влияния количества и соотношения импрегнантов в сорбенте на индекс α .
5. Показано, что индекс сорбционной способности может служить критерием качества, как для гранулированных сорбентов, так и для импрегнированных углеволокнистых материалов.
6. Предложен метод расчета объема сорбента, необходимого для обеспечения эффективного удаления радиоиода из ГРО АЭС, в аппарате иодной очистки на основании значений α .

Благодарности. Автор особо благодарит к.х.н. Растунова Л.Н. за помощь в проведении исследований и плодотворное обсуждение результатов, а также выражает признательность директору ЗАО «Прогресс-Экология» Ломазовой Л.А. за совместную работу и финансовую поддержку в создании иодного стенда.

Материалы диссертации опубликованы в работах:

1. Растунов Л.Н., Магомедбеков Э.П., Обручиков А.В., Ломазова Л.А. Индекс сорбционной способности – критерий контроля импрегнированных углей для АЭС // Атомная энергия. Москва, 2010. Т. 109. Вып. 1. С. 3 – 7.
2. Растунов Л.Н., Магомедбеков Э.П., Обручиков А.В., Зо Наинг Наинг. Сорбция $\text{CH}_3^{131}\text{I}$ углеродволокнистыми материалами // Перспективные материалы. Москва, 2010. Спец. вып. № 8. С. 285 – 287.
3. Растунов Л.Н., Магомедбеков Э.П., Обручиков А.В., Ломазова Л.А. Оценка толщины слоя сорбента в иодных фильтрах // Атомная энергия. Москва, 2011. Т. 110. Вып. 1. С. 55 – 57.
4. Растунов Л.Н., Обручиков А.В., Ломазова Л.А. Радиоактивный иод в газообразных радиоактивных отходах и способы его улавливания / Шестые петряновские чтения (к 100-летию со дня рождения): Тез. докл. Москва, 2007. С. 121 – 122.

5. Магомедбеков Э.П., Растунов Л.Н., Обручиков А.В., Ломазова Л.А., Широков В.В., Корниенко В.Н. Методика испытаний и срок службы сорбентов для улавливания радиоиода на АЭС / I отраслевая конференция “Вентиляция, газоочистка и аэрозольный контроль на предприятиях атомной отрасли”: Мат. конф. Санкт-Петербург, 2008. С. 19 – 20.
6. Обручиков А.В., Широков В.В., Растунов Л.Н. Создание контрольно-исследовательского иодного стенда / Сб. науч. тр. МКХТ “Успехи в химии и химической технологии”. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2008. Т. XXII. № 8. С. 9 – 12.
7. Растунов Л.Н., Ломазова Л.А., Магомедбеков Э.П., Обручиков А.В. Новый метод оценки работоспособности иодных фильтров для АЭС / VI Международная конференция “Воздух’2010”: Мат. конф. Санкт-Петербург, 2010. С. 63 – 65.
8. Лебедев С.М., Обручиков А.В., Растунов Л.Н. Импрегнированные углеволоконистые материалы как средство контроля радиоиода / Четвертая Российская школа по радиохимии и ядерным технологиям: Тез. докл. Обращение с радиоактивными отходами. Озерск, 2010. С. 136 – 138.
9. Обручиков А.В., Лебедев С.М., Магомедбеков Э.П., Растунов Л.Н. Сорбция $\text{CH}_3^{131}\text{I}$ импрегнированными активированными углями / Сб. науч. тр. МКХТ “Успехи в химии и химической технологии”. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2010. Т. XXIV. № 7. С. 29 – 33.
10. Обручиков А.В., Лебедев С.М., Магомедбеков Э.П., Растунов Л.Н. Влияние влажности на сорбцию радиоактивного иодистого метила активированным углем СКТ-3 / Сб. науч. тр. МКХТ “Успехи в химии и химической технологии”. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2010. Т. XXIV. № 7. С. 33 – 35.
11. Лебедев С.М., Обручиков А.В., Растунов Л.Н. Определение индекса сорбирующей способности материала марки Бусофит Т-040, импрегнированного иодид-диазобициклооктаном бария / Сб. науч. тр. МКХТ “Успехи в химии и химической технологии” М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2010. Т. XXIV. № 7. С. 36 – 39.
12. Лебедев С.М., Обручиков А.В. Углеволоконистый материал Бусофит как средство контроля иода-131 в газовых выбросах АЭС / Современные проблемы радиохимии и радиоэкологии: Материалы Молодежной конференции с элементами научной школы (к 25-летию аварии на ЧАЭС). ГЕОХИ РАН. Москва, 2011. С. 50.