

Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева

На правах рукописи

**Гаспарян Микаэл Давидович**

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

05.17.02 – технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов

Диссертация  
на соискание ученой степени  
доктора технических наук

Научный консультант  
доктор технических наук,  
профессор А.В. Беспалов

**Москва – 2016**

## ОГЛАВЛЕНИЕ

	Стр.
<b>ВВЕДЕНИЕ</b> .....	6
<b>ГЛАВА 1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР</b> .....	10
1.1 Современные технологии локализации газообразных радионуклидов в процессах обращения с РАО и ОЯТ.....	10
1.1.1 Детритизация газовых потоков .....	11
1.1.1.1 Обеспечение тритиевой безопасности .....	11
1.1.1.2 Методы поглощения молекулярного водорода .....	13
1.1.1.3 Каталитическая конверсия изотопов водорода в воду .....	19
1.1.1.4 Удаление паров тритированной воды .....	33
1.1.2 Улавливание радиоактивного йода и его соединений .....	38
1.1.3 Локализация летучих радионуклидов цезия .....	53
1.2 Получение, структура и области применения ВПЯМ .....	62
1.2.1 Основные методы синтеза высокопористых материалов .....	62
1.2.2 Структурные особенности высокопористых и высокопроницаемых ячеистых материалов .....	65
1.2.3 Керамические высокопористые блочно-ячеистые носители гетерогенных катализаторов .....	68
1.2.4 Сравнение степени использования поверхности и активности катализаторов на носителях различной структуры .....	71
1.3 Постановка задач диссертации .....	83
<b>ГЛАВА 2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНО-МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ</b> .....	85
2.1 Синтез полифункциональных керамических ВПЯМ с регулируемыми структурными и физико-химическими свойствами .....	85
2.1.1 Исходные материалы и методика синтеза керамических блочных ВПЯМ разных составов .....	85
2.1.2 Инструментальные методы исследования и основные характеристики синтезированных ВПЯМ .....	96

2.2 Нанесение на керамический каркас активной подложки и сорбционно-каталитических композиций .....	101
2.2.1 Активная подложка из $\gamma$ -оксида алюминия и его композиции с кремнеземом .....	101
2.2.2 Нанесение платины на композиционную подложку высокопористого ячеистого носителя катализатора .....	106
2.2.3 Химическое палладирование носителя катализаторов .....	108
2.2.4 Нанесение гидрофильного активного слоя из цеолита NaX .....	114
2.2.5 Нанесение на поверхность ВПЯМ активного оксида меди .....	116
2.2.6 Нанесение сорбционно-активного оксида кальция .....	118
2.2.7 Нанесение нитрата серебра и химическое серебрение поверхности носителя сорбента .....	120
2.3 Взаимосвязь структурных и физико-химических характеристик синтезированных ВПЯМ и классификация по области применения .....	122
<b>ГЛАВА 3 КЕРАМИЧЕСКИЕ ВПЯМ ДЛЯ ЛОКАЛИЗАЦИИ ИЗОТОПОВ ВОДОРОДА В ГАЗОВЫХ ПОТОКАХ</b> .....	127
3.1 Двухступенчатая система очистки воздуха от тритированного водорода .....	127
3.1.1 Исследование активности керамических высокопористых блочно-ячеистых катализаторов окисления изотопов водорода .....	128
3.1.1.1 Катализаторы с платиновым активным слоем .....	131
3.1.1.2 Катализаторы с палладиевым активным слоем .....	136
3.1.1.3 Сравнительный анализ эффективности керамических катализаторов на основе ВПЯМ и катализатора JM на гранулированном носителе .....	139
3.1.2 Керамические высокопористые блочно-ячеистые массообменные контактные устройства для колонн фазового обмена изотопов водорода .....	143
3.2 Локализация изотопов водорода в среде инертного газа .....	153
3.2.1 Керамические высокопористые блочно-ячеистые окислители водорода с активным слоем из оксида меди .....	154

3.2.2 Керамические высокопористые блочно-ячеистые сорбенты паров воды с активным слоем из оксида кальция .....	159
Выводы по главе 3 .....	164
<b>ГЛАВА 4 КЕРАМИЧЕСКИЕ ВЫСОКОПОРИСТЫЕ БЛОЧНО-ЯЧЕИСТЫЕ ЙОДНЫЕ СОРБЕНТЫ .....</b>	<b>167</b>
4.1 Улавливание радиойода и его соединений .....	167
4.2 Сорбенты с нанесенным нитратом серебра .....	172
4.2.1 Исследование сорбционной способности в процессе улавливания метилйодида, меченного изотопом $^{131}\text{I}$ , в потоке влажного воздуха .....	173
4.2.2 Хемосорбция $\text{CH}_3^{131}\text{I}$ в среде аргона .....	179
4.3 Исследование процесса разложения метилйодида .....	182
4.3.1 Термолиз $\text{CH}_3\text{I}$ в воздушной среде .....	184
4.3.2 Химическое разложение йодистого метила при взаимодействии с озоном .....	187
4.4 Улавливание радиойода в аргоне сорбентами с нанесенным металлическим серебром .....	192
4.5 Сравнение эффективности и сорбционной емкости блочных сорбентов на основе ВПЯМ и гранулированных промышленных йодных сорбентов .....	197
Выводы по главе 4 .....	202
<b>ГЛАВА 5 КЕРАМИЧЕСКИЕ ВЫСОКОПОРИСТЫЕ БЛОЧНО-ЯЧЕИСТЫЕ СОРБЕНТЫ ДЛЯ ХЕМОСОРБЦИИ ПАРОВ ЦЕЗИЯ .....</b>	<b>204</b>
5.1 Улавливание паров цезия сорбентами с алюмосиликатным активным слоем.....	204
5.2 Характеристики синтезированных цезиевых сорбентов на основе корундовых ВПЯМ .....	206
5.3 Исследование сорбционной емкости по оксиду цезия в статических и динамических условиях .....	211
5.4 Идентификация продуктов хемосорбции .....	217
Выводы по главе 5 .....	224



<b>ГЛАВА 6 ОПЫТНО-ПРОМЫШЛЕННЫЕ ИСПЫТАНИЯ РАЗРАБОТАННЫХ МАТЕРИАЛОВ .....</b>	<b>226</b>
6.1 Испытания керамических высокопористых фильтров-сорбентов для улавливания цезия-137 в процессе опытно-промышленного производства источников ионизирующего излучения .....	226
6.2 Тестовые испытания системы локальной газоочистки на основе ВПЯМ в процессе переработки плотного нитридного ОЯТ .....	232
<b>ГЛАВА 7 ПЕРСПЕКТИВНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ ПРИМЕНЕНИЯ КЕРАМИЧЕСКИХ ВПЯМ В АТОМНОЙ ОТРАСЛИ .....</b>	<b>242</b>
7.1 Предварительная фильтрация радиоактивных аэрозолей .....	242
7.2 Финишная конверсия оксидов азота в отходящих газах .....	246
7.3 Очистка технологических расплавов от продуктов деления .....	249
<b>ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....</b>	<b>253</b>
<b>СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ .....</b>	<b>261</b>
<b>ПРИЛОЖЕНИЯ .....</b>	<b>295</b>

## ВВЕДЕНИЕ

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

Федеральная целевая программа "Ядерные энерготехнологии нового поколения на период 2010-2015 годов и на перспективу до 2020 года" (ФЦП «ЯЭНП») призвана обеспечить ускоренное развитие и воспроизводство научно-технологического потенциала атомной энергетики России, создание условий для производства конкурентоспособной наукоемкой продукции мирового уровня в области использования атомной энергии [1].

В 2011 году стартовал проект "Прорыв", консолидирующий проекты по разработке реакторов большой мощности на быстрых нейтронах (РБН), технологий замкнутого ядерного топливного цикла (ЗЯТЦ), а также новых видов топлива. Цель проекта – создание ядерно-энергетического комплекса, включающего в себя АЭС с РБН, производства по регенерации и рефабрикации ядерного топлива, подготовке всех видов РАО к окончательному удалению из технологического цикла [2].

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

Разработанные в РХТУ им. Д.И. Менделеева керамические малообъемные блочные каталитические системы на основе высокопористых и высокопроницаемых ячеистых материалов (ВПЯМ) [3] обладают высокой

механической прочностью, термической и химической стойкостью, а также набором свойств, обусловленных сетчато-ячеистой лабиринтной структурой ВПЯМ (высокие доступная внешняя поверхность, степень диспергирования и перемешивания реакционных потоков; низкое гидравлическое сопротивление; высокий коэффициент внешней диффузии).

Данный комплекс структурных и физико-химических характеристик позволяет эффективно проводить массообменные процессы с высокой удельной нагрузкой, большими значениями объемных расходов жидкостей и газов при малых концентрациях реагирующих веществ в высокотемпературных и химически агрессивных средах. Универсальные керамические (на основе  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) высокопористые блочно-ячеистые носители таких катализаторов, которые при оптимизации их составов также могут быть носителями практически любых массообменных элементов, максимально соответствуют требованиям и условиям протекания процессов утилизации РАО.

Поэтому представляется актуальным разработать новые массообменные контактные элементы на основе керамических ВПЯМ для гетерофазных процессов сорбции, каталитической конверсии и фазового изотопного обмена (ФИО), применяемых при очистке вентиляционных и технологических газовых потоков от радионуклидов и испытать их в условиях реальных производств.

В качестве основных летучих радионуклидов для исследования процесса их локализации в газовой фазе выбраны такие глобальные «загрязнители», как: тритий, радиойод и радиоцезий, определяющий безопасность хранения ОЯТ.

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

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

На защиту выносятся:

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

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

«Радиационная защита и радиационная безопасность в ядерных технологиях» (Москва, 2015), VIII Международной конференции "ПЫЛЕГАЗООЧИСТКА-2015" (Москва, 2015), специальном семинаре проекта "Прорыв" - "Результаты исследований по пирохимическим переделам" (Димитровград, 2015).

По теме диссертации опубликовано 30 научных работ; из них 20 статей в российских и зарубежных рецензируемых научных журналах, в которых должны быть опубликованы основные результаты диссертаций на соискание ученой степени доктора наук. Новизна разработок защищена 10 патентами РФ и одним зарегистрированным паспортом секрета производства ("ноу-хау").

Автор диссертации выражает искреннюю признательность за помощь в методологических, теоретических и литературных подходах к изложению работы научному консультанту, доктору технических наук, профессору А.В.Беспалову.

Благодарю коллектив и заведующего кафедры ОХТ доктора технических наук, профессора В.Н. Грунского за создание благоприятной творческой атмосферы и поддержку работы на всех этапах.

Выражаю благодарность заведующим и специалистам кафедр химической технологии керамики и огнеупоров, технологии изотопов и водородной энергетики, химии высоких энергий и радиоэкологии, инновационных материалов и защиты от коррозии РХТУ им. Д.И. Менделеева, кафедры редких металлов и наноматериалов УРФУ им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, а также сотрудникам предприятий ГК "Росатом": ФГУП "ПО "Маяк", АО "ГНЦ–НИИАР", АО "Радиевый институт им. В.Г. Хлопина", АО "ГНЦ РФ–ФЭИ им. А.И. Лейпунского" – за предоставленную возможность проведения научно-исследовательских работ и опытно-промышленных испытаний.

## ГЛАВА 1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

### 1.1 Современные технологии локализации газообразных радионуклидов в процессах обращения с РАО и ОЯТ

Рост масштабов ядерной энергетики неизбежно приводит к загрязнению биосферы радиоактивными отходами как в газообразном, так и в жидком виде.

Поэтому одной из наиболее важных проблем, решаемых на предприятиях атомной энергетики, является охрана окружающей среды и производственных помещений от загрязнения радиоактивными веществами, образующимися в процессах производства и переработки ядерного топлива и эксплуатации ядерных реакторов. Требования международного и Российского законодательства по радиационной безопасности постоянно ужесточаются.

Летучие радионуклиды в вентиляционном воздухе и технологических газах требуют особого подхода при их утилизации в связи с высокой химической активностью и легкостью распространения в атмосфере.

Методология обращения с РАО и ОЯТ включает проведение последовательных процессов локализации, кондиционирования, транспортировки, длительного хранения и захоронения ГРО. Решающим фактором при выборе той или иной высокоэффективной технологии утилизации является минимизация объема вторичных отходов, что соответствует требованиям подписанной Россией в 1999 г. Объединенной конвенции МАГАТЭ «О безопасности обращения с радиоактивными отходами и о безопасности обращения с отработавшим топливом».

Для локализации газообразных радиоактивных веществ применяются следующие процессы: фильтрация, различные виды сорбции, конденсация, изотопный обмен и т.д. Наиболее предпочтительными являются сорбционно-каталитические методы очистки, приводящие к образованию компактных твердых радиоактивных отходов (ТРО). Выбранные для исследования радионуклиды занимают важнейшее место среди радиоактивных отходов.

### 1.1.1 Детритизация газовых потоков

Радиоактивный изотоп водорода тритий ( $^3\text{H}$ ), образующийся на всех объектах ядерного топливного цикла, в большей части попадает в окружающую среду, разбавляясь в системах вентиляции до безопасной концентрации. При этом его годовой выброс уже сопоставим с количеством трития, выбрасываемым при испытаниях термоядерного оружия, и необходимость очистки газовых потоков от этого глобального "загрязнителя" (детритизация) признается во всех странах, развивающих ядерные технологии.

Являясь продуктом тройного распада ядерного топлива,  $^3\text{H}$  может диффундировать из негерметичных твэлов и через стенки их оболочек в теплоносители реакторов на АЭС, а также находиться в продувочном газе. Образование трития происходит и в результате активации лития, бора и дейтерия, входящих в состав теплоносителя, замедлителя и конструкционных материалов. Для реакторов ВВЭР переход  $^3\text{H}$  в окружающую среду с жидкими и газообразными отходами составляет около 80 ГБк/МВт(эл)·год [4]. Для тяжеловодных реакторов и РБН с жидкометаллическими теплоносителями величина выброса трития увеличивается на порядок, а для термоядерных энергетических установок – в  $10^4$ - $10^6$  раз. Одним из основных источников поступления  $^3\text{H}$  в окружающую среду являются радиохимические производства по переработке ОЯТ. Если не принимать меры по улавливанию трития в процессах вскрытия твэлов и растворения топлива, то выброс завода производительностью 1500 тн/год в атмосферу и водосток за это время может достигать  $4 \times 10^4$  ГБк трития [5].

#### 1.1.1.1 Обеспечение тритиевой безопасности

Тритий обладает мягким  $\beta$ -излучением ( $E_\beta = 0-18,6$  кэВ), период его полураспада  $T_{1/2} = 12,3$  года, удельная активность 356,3 ГБк/г [6]. Свободный пробег испускаемых тритием электронов в воздухе равен 4,6-5,8 мм, в воде и биологической ткани 6-6,5 мкм. И если газообразный тритий, попадая с

воздухом, быстро (примерно за 3 мин) выводится из организма человека, то тритированная вода задерживается в нем на 10 суток, успевая передать значительную дозу радиации, вызывая нарушение структуры ДНК [7].

В странах МАГАТЭ установлены допустимые пределы концентрации радионуклидов в воздухе рабочих помещений ядерных объектов – DAC (Derived Air Concentration), вычисляемые из расчета годовой дозы облучения  $20 \text{ м}^3$  в для одного условного работника в течение 2000 часов рабочего времени в год при стандартной частоте дыхания  $1,2 \text{ м}^3/\text{ч}$ . Для газообразного трития ( $T_2$ )  $1 \text{ DAC} = 5 \text{ ГБк}/\text{м}^3$ , для трития в форме воды (НТО)  $1 \text{ DAC} = 0,5 \text{ МБк}/\text{м}^3$  [8]. Таким образом, тритий в форме воды считается в 10000 раз более радиотоксичным, чем в форме водорода. Российские нормы радиационной безопасности (НРБ-99/2009) [9] приведены в соответствие с международными. Величина допустимой среднегодовой объемной активности для персонала по  $T_2$  ДОА<sub>перс</sub> (соответствует 1 DAC) равна  $4,4 \text{ ГБк}/\text{м}^3$ , по НТО –  $0,44 \text{ МБк}/\text{м}^3$ , уровень вмешательства по содержанию трития в воде составляет  $7,6 \text{ кБк}/\text{кг}$ , а концентрация трития в отходящих газах (ДОА<sub>нас</sub>) должна быть  $\leq 1900 \text{ Бк}/\text{м}^3$ .

Для решения проблемы локализации РАО, содержащих тритий в газообразной и жидкой форме, необходимы технологии обращения с ними, обеспечивающие глубокое извлечение трития, особенно, при проведении ремонтных работ и внештатных ситуациях.

При выборе технологии детритизации определяющее значение имеет химическое состояние трития в очищаемом газе: двухатомный газ (НТ,  $T_2$ ), пары воды (НТО,  $T_2O$ ) или тритий содержащие органические соединения.

Современная концепция обращения с тритированным водородом предусматривает двухступенчатую схему детритизации газовых потоков, принятую в национальных проектах США (установка RTF в Саванна Ривер сити) [10], Великобритании (в системе тритиевой безопасности термоядерного реактора JET) [11] и международном проекте ITER (г. Кадараш, Франция). На первой ступени водород (при  $t = 140^\circ\text{C}$ ) и органические примеси (при  $t = 500^\circ\text{C}$ )



предварительно дожигаются на платиноидных катализаторах с производительностью по воздуху  $\sim 500 \text{ м}^3/\text{ч}$ , а финишное удаление трития в форме паров воды проводится методом адсорбции на цеолитовых молекулярных ситах.

#### 1.1.1.2 Методы поглощения молекулярного водорода

Безусловно, учитывая отмеченную выше значительно более высокую радиотоксичность трития в форме воды, при удалении НТ из газов на хранение и утилизацию наиболее привлекательными являются методы, позволяющие проводить процесс очистки без конверсии водорода в воду, исключая, таким образом, образование новых жидких радиоактивных отходов (ЖРО). К этим методам относятся: физическая адсорбция; поглощение (хемосорбция) водорода с образованием гидридов металлами, интерметаллическими соединениями (ИМС) и геттерами. Заслуживают внимания водородсодержащие вещества, способные к изотопному обмену с молекулярным водородом; металлорганические каркасы и твердые непередельные углеводороды, поглощающие водород в процессе их гидрирования.

Физическая адсорбция за счет ван-дер-ваальсовых сил характеризуется наименьшей прочностью связи водорода с поверхностью адсорбента. Теплота взаимодействия невелика ( $< 30\text{-}50 \text{ кДж/моль}$ ) и выше критической температуры оно проходит практически с первым слоем молекул адсорбата [12]. Поэтому, в качестве адсорбентов выбираются материалы с максимально развитой поверхностью на уровне рассчитанного в [13] отношения плотности водорода (% масс.) к удельной поверхности ( $\text{м}^2/\text{г}$ ), равного  $2,27 \times 10^{-3}$ . Примером могут служить цеолиты и активированные угли. Первые имеют низкие значения водородоемкости. Для цеолитов типа NaY эта величина достигает 0,3 % масс. при температуре 300 К и 1,8% масс. при температуре жидкого азота и давлении 1,5 МПа [14]. Максимальное значение измеренной в [15] адсорбции водорода и дейтерия на синтетических цеолитах NaX, NaA и CaA составило  $120 \text{ см}^3/\text{г}$  ( $< 1\%$ ), причем тяжелый изотоп водорода во всех случаях адсорбируется лучше.

Исследования активированных углей низкой плотности в качестве адсорбентов водорода также проводится на протяжении многих десятилетий. Их результаты дают интервал значений обратимой сорбционной емкости 4-6 % масс. для давлений 0,2-5,5 МПа и температур 60-80 К [16].

Перспективными материалами для улавливания водорода являются также углеродные нанотрубки и высокопористые металлоорганические каркасы с удельной поверхностью до 3000 м<sup>2</sup>/г [17]. Сорбционная емкость по водороду соединения Zn<sub>4</sub>O[O<sub>2</sub>C–C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>–CO<sub>2</sub>]<sub>3</sub> может достигать 4,5 % масс. при давлении 2 МПа и температуре 70 К.

Более эффективной является абсорбция водорода металлами, открытая как явление, еще в середине XIX века на примере палладия и получившая дальнейшее развитие после открытия интерметаллических соединений (ИМС).

Обратимая реакция гидридообразования, как правило экзотермичная, может протекать при прямом взаимодействии практически любого металла Периодической системы элементов с газообразным водородом по схеме:



Гидриды интерметаллидов, обратимо взаимодействующих с водородом при "умеренных" температурах и давлениях и имеют общую формулу A<sub>n</sub>B<sub>m</sub>H<sub>x</sub>, где только А – гидридообразующий металл. Наибольшее практическое значение имеют структуры АВ<sub>5</sub>, АВ<sub>2</sub>, АВ и А<sub>2</sub>В.

Атомные соотношения Н/М составляют в бинарных гидридах от 0,5 до 3,75 (Th<sub>4</sub>H<sub>15</sub>), в гидридах интерметаллидов 0,3-2,0. Массовое содержание водорода в металлогидридах достигает 6-7 % [18].

Однако, кроме водородоемкости, большое значение имеют термодинамические характеристики, которые определяют температуру, давление водорода и экономические затраты на процесс.

По данным [19-20] отрицательная энтальпия образования бинарных гидридов (–ΔH<sub>f</sub>) в ряду CoH<sub>0.5</sub>, NiH<sub>0.5</sub>, CrH<sub>0.6</sub>, VH<sub>2</sub>, PdH<sub>0.7</sub>, NbH<sub>2</sub>, MgH<sub>2</sub>, UH<sub>3</sub>, NaH, TiH<sub>2</sub>, ZrH<sub>2</sub>, CaH<sub>2</sub>, LiH, LaH<sub>2</sub> возрастает от 0 до 207,5 кДж/моль H<sub>2</sub>, для

большинства ИМС эта величина находится в промежуточном интервале 20-60 кДж/моль  $H_2$ , например,  $-\Delta H_f$  для  $TiFeH_{1,95}$  равна 28,1; для  $LaNi_5H_{6,5}$  – 30,8; для  $ZrMn_2H_{3,6}$  – 53,1. Величина энтропии ( $-\Delta S_f$ ) более или менее постоянна для всех металлгидридов (100 – 140 Дж/моль  $H_2 \cdot K$ ).

В зависимости от природы гидридообразующего металла или ИМС обратимая сорбция водорода может быть реализована в чрезвычайно широких диапазонах давлений и температур. На рис. 1.1 приведены рассчитанные по уравнению (1.3) температуры при  $P = 0,1$  МПа и равновесного давления  $P$  при комнатной температуре [18].

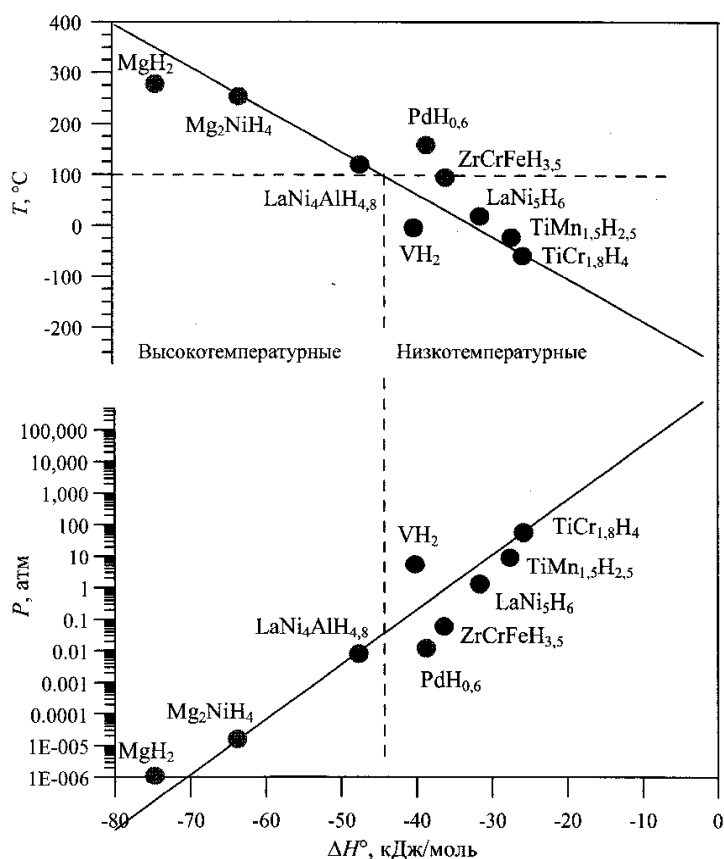


Рис.1.1. Зависимость P-T параметров образования некоторых гидридов от  $\Delta H^0$

Из прикладных соображений металлгидриды делят на низкотемпературные, с равновесным давлением водорода выше атмосферного при температурах до 100°C, и высокотемпературные. К первым относятся ИМС классов  $AB_5$ ,  $AB_2$ ,  $AB$  и некоторые бинарные гидриды ( $VH_2$  [21]). Их характеризуют низкие тепловые эффекты реакции (1.1), высокие скорости гидридообразования при умеренных P-T условиях. Недостатком является малая

водородоемкость (1,5-2,0 % масс.). К высокотемпературным относятся прежде всего сплавы и ИМС на основе магния. Они имеют высокую сорбционную емкость по водороду (до 7,6 % масс.), но низкую скорость сорбции [22].

Главное преимущество гидридного метода хранения водорода – это компактность. В металлическом гидриде находится больше водорода, чем в том же объеме жидкого  $H_2$ . Максимальная его плотность составляет  $0,15 \text{ г/см}^3$  для  $TiH_2$  и  $0,19 \text{ г/см}^3$  для  $VH_2$ , а для гидридов ИМС – достигает  $0,56 \text{ г/см}^3$ . На рис. 1.2 представлены данные по плотности водорода в различных средах [23].

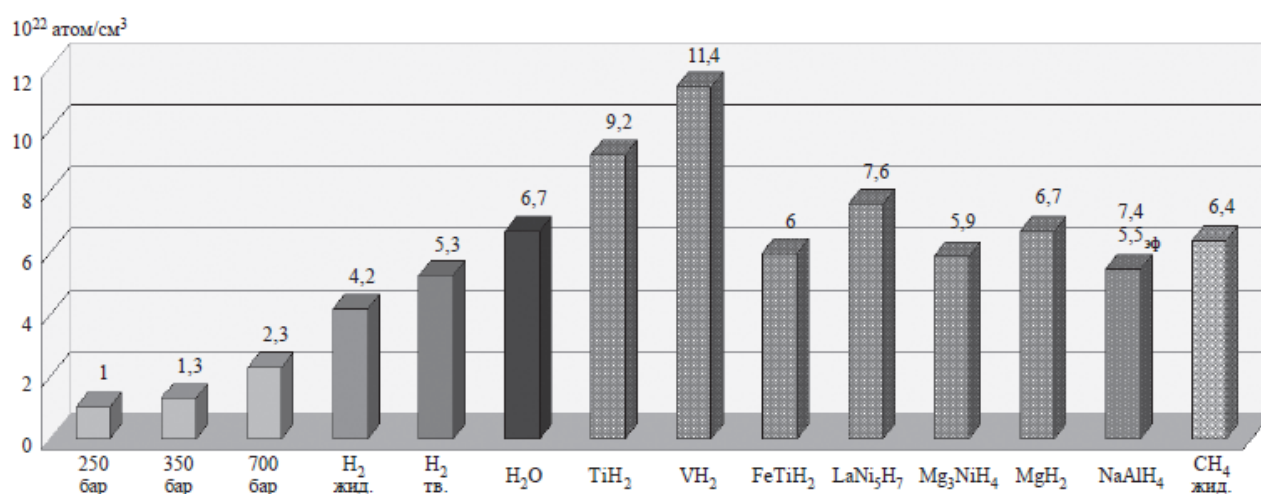


Рис. 1.2. Плотность водорода в различных средах

Наиболее перспективными для практического улавливания водорода с последующим длительным хранением в виде гидридов являются магний, титан, палладий и интерметаллиды:  $TiFe$ ,  $ZrFe$ ,  $LaNi_5$ ,  $Mg_2Ni$ , фазы Лавеса [24-30].

Для достижения высокой скорости гидрирования и повышения выхода продукта металлы-сорбенты должны иметь высокую удельную поверхность, как, например, у структурированной титановой «губки» [31]. Максимально развитая высоко дефектная поверхность может создаваться также в процессе механохимической активации, когда производится не только размол исходного материала, но и "реактивный помол" образующегося гидрида в контролируемой водородной среде [32]. Гидридная фаза в условиях постоянного механического воздействия не образует сплошного слоя на поверхности частиц и, тем самым, устраняются диффузионные ограничения;

Подтверждением этих преимуществ является многократное увеличение скорости процесса образования гидроксида магния и снижение его P-T параметров до комнатной температуры и давления 0,2-0,5 МПа [22, 33].

При использовании гидридов металлов и ИМС для улавливания тритированного водорода необходимо учитывать условия не только фазового, но и изотопного равновесия [5, 34]. Изотопы водорода могут занимать как тетраэдрические (в основном, при низких температурах), так и октаэдрические позиции внедрения. В первом случае, характерном для циркония или магния, твердая фаза с тяжелым изотопом водорода оказывается более стабильной, т.е. давление образования тритида или дейтерида меньше, чем гидроксида. Во втором случае, например, для палладия, титана, ванадия и некоторых ИМС, наблюдается обратная картина. В ряде гидридов РЗЭ (La, Ce, Nd) и ИМС водород может иметь оба типа координации в кристаллической решетке.

Металлические геттеры также используются для абсорбции водорода из газовых смесей [35]. В [36] предложен способ поглощения водорода иттрием, покрытым никелем. Никель препятствует диффузии кислорода и углеводородов к поверхности тритида иттрия. Фильтр представляет собой цилиндрический корпус из нержавеющей стали. Иттрий в виде гофрированной фольги, покрытой никелем, помещают внутри корпуса. Толщина фольги 0,076-0,25 мм, толщина никелевого покрытия 0,025-0,076 мм. Иттрий может быть в виде стружки, проволоки, колец и др. Рабочая температура фильтра 540-760°C. Область рабочих давлений определяется только парциальным давлением трития в газе и равновесным давлением трития над иттрием. Эффективность улавливания трития составляет 99,9 %.

Сущность метода, предложенного в работе [37], заключается в изотопном обмене тритированного водорода с водородом, содержащимся в структуре гидратированного оксида алюминия с нанесенной на него платиной:



Платина предназначена для активации молекулярного водорода и служит

катализатором процесса. Процесс ведется при комнатной температуре. В этой системе термодинамически предпочтительной является форма оксида алюминия, содержащая тритий. Поэтому последующая его регенерация в атмосфере водорода позволяет при необходимости получать поток водорода, содержащий концентрацию трития, как минимум, в пять раз больше, чем в очищаемом потоке воздуха. Однако фактор детритизации зависит от концентрации трития в очищаемом газе и растет при ее увеличении. Например, для достижения 1000 кратного уменьшения требуется исходная концентрация трития, равная  $1,2 \cdot 10^{10}$  ДАС. Такая экстремально высокая концентрация трития ограничивает применение этого метода только частными задачами.

В работе ФГУП "РФЯЦ–ВНИИЭФ" [38] предложен метод поглощения водорода и его изотопов из газовых смесей при содержании водорода примерно  $1 \times 10^{-4}$  об. % путем взаимодействия с агентом гидрирования, состоящим из твердого алкина (1,4-бис-(1-гидроксициклогексил)-бутадиин-1,3) и палладий содержащего катализатора на инертном носителе. Содержание палладия в катализаторе 5 - 7 масс. %, соотношение алкина и катализатора выбирают в диапазоне 60 - 80 и 40 - 20 масс. %, соответственно. Емкость поглотителя водорода максимально приближается к теоретически возможной и составляет 364,2 мл/г в расчете на алкин. Однако, в реальных газовых смесях в присутствии органических и неорганических ядов, неизбежно попадающих из различных химических и физических систем, емкость по водороду алкина существенно снижается из-за имеющего место в данных условиях отравления катализатора и экранировки алкина побочными продуктами реакции на катализаторе, которые требуют дополнительного сорбента для их удаления.

По аналогичному механизму может проходить каталитическое гидрирование двойных связей в фуллеренах [16]. Например, твердый фуллерен  $C_{60}$  может обратимо связывать до 6,3 % масс.  $H_2$  в присутствии гидридов интерметаллидов, образуя соединение формулы  $C_{60}H_{48}$ . Однако процесс реализуется при высоких температурах и давлениях ( $\sim 400^\circ C$ ,  $\sim 10$  МПа).

Необходимо отметить, что большинство процессов улавливания молекулярного водорода идет только с малыми расходами очищаемого газа и требует сверхнизких или высоких температур, больших избыточных давлений для смещения фазового и изотопного равновесия в сторону сорбции трития, а также высоких начальных концентраций водорода для достижения приемлемой степени очистки при относительно низкой сорбционной емкости. Сорбенты, содержащие органику, имеют низкую радиационную и термическую стойкость. Поэтому вышеуказанные методы малопригодны для эффективной детритизации больших (до 5000 м<sup>3</sup>/ч) вентиляционных выбросов.

### 1.1.1.3 Каталитическая конверсия изотопов водорода в воду

При решении задач обеспечения тритиевой и водородной безопасности на крупных ядерных объектах в России, также, как в США, Канаде и странах Европейского Союза, для предварительного окисления водорода и водородсодержащих органических соединений перед последующим удалением паров тритированной воды используются каталитические методы. Процессы химического превращения (конверсии) водорода в воду осуществляются непрерывно при невысокой температуре и большой объемной скорости (5000-10000 ч<sup>-1</sup>) с применением нанесенных катализаторов, в качестве активного компонента которых, как уже отмечалось, используют в основном благородные металлы. При значимых концентрациях водорода (> 1об.%) его реакция с кислородом сопровождается выделением большого количества тепла:



Эксплуатация катализаторов в таких жестких термодинамических режимах выдвигает ряд основных требований к их носителям: низкое газодинамическое сопротивление, высокая доступная внешняя поверхность и удельная внутренняя поверхность, высокая механическая прочность и термостойкость.

Эффективность каталитической очистки зависит от содержания трития. При среднем выбросе на АЭС до 10 Ки/сутки и выбросе в 50-432 Ки/сутки на

заводах по переработке ОЯТ концентрация Т в газах, отходящих из активной зоны или помещений первого контура ядерных реакторов (воздух, инертные газы), а также из технологических камер (каньонов) производств по регенерации твэлов колеблется в широких пределах от  $10^{-5}$  до 20 Ки/л [39], что соответствует содержанию изотопов водорода от  $0,37 \cdot 10^{-7}$  до 0,74 % объемных. Как отмечено выше, в России допустимая активность трития в воздухе составляет  $1900 \text{ Бк/м}^3$ , что соответствует его концентрации в виде  $T_2 \sim 19 \cdot 10^{-9} \text{ см}^3/\text{м}^3$  (ppmv). Достижение такой остаточной концентрации, да и ее измерение, обычными химическими или физико-химическими методами практически невозможно, однако задача решается, если тритий в очищаемом потоке предварительно разбавить в 1000 раз водородом и провести глубокое окисление полученной смеси [40]. При исходной активности очищаемого потока  $1900 \text{ кБк/м}^3$  ( $10^3 \text{ ДОА}_{\text{нас}}$ ) добавление  $1 \text{ дм}^3$  водорода на  $1 \text{ м}^3$  воздуха (1000 ppmv) и окисление водорода до остаточной концентрации  $1 \text{ ppmv}$  позволит снизить уровень активности воздуха до значения  $\text{ДОА}_{\text{нас}}$ , а 99,9 % от исходного количества трития в нем будет при этом переведено в форму воды. Такой расчет показывает, что степень конверсии или фактор детритизации (DF) на уровне  $10^3$  может считаться удовлетворительной оценкой работы катализатора.

Современные промышленные устройства для каталитической очистки газов от водорода позволяют снизить содержание  $\text{H}_2$  с 1-2 до  $10^{-4}$  об. %.

Не менее важным эксплуатационным критерием оценки катализаторов является их компактность и термомеханические свойства с точки зрения пригодности к последующей утилизации по окончании срока службы.

На российских АЭС, в соответствии с «Общими положениями обеспечения безопасности атомных станций» НП-001-97, для предотвращения превышения концентрационных пределов воспламенения водородсодержащих парогазовых смесей в гермопомещениях в случае проектных или запроектных аварий применяются в основном пассивные каталитические рекомбинаторы водорода (ПКРВ) различных производителей. Например, типа "PAR" (производство фирмы



Siemens AG [41], или типа "РВК", разработанные в ВТИ (Всероссийский теплотехнический институт) [42]. Носителями в первых являются пластины из нержавеющей стали с тонким слоем  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , на который нанесено каталитически-активное покрытие (сплав платины и палладия). Аппарат-конвертор кассетного типа с вертикально расположенными в конвективном корпусе параллельными пластинами имеет производительность по воздуху 0,18-5,36 кг/ч при давлении 1,5 бар и концентрации  $\text{H}_2$  - 4 об. %. В варианте ВТИ каталитические элементы с платиновым и гидрофобным пористым покрытием выполнены в виде стержней, расположенных в двухъярусном корпусе. Наличие в устройстве тяговой зоны усиливает конвективный поток.

В модификации стержневого ПКРВ [43] добавление в слой  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  нанодисперсного диоксида циркония повышает стабильность работы катализатора при высоких температурах и скорости окисления водорода.

В этом же ряду традиционных катализаторов на металлических носителях отметим катализатор окисления водорода, содержащий палладий, его сплавы либо платину и носитель, соответственно – нержавеющую или ферритовую сталь либо монель – металл (сплав Ni-Cu), выполненные в виде листового материала, ткани, сетки или гранулята [44].

Все указанные выше катализаторы имеют минимальное газодинамическое сопротивление. Однако их внешняя объемная поверхность довольно низка, как и степень конверсии водорода в воду, зависящая от скорости воздушного потока. При повышенных концентрациях водорода, особенно в условиях запроектной аварии ( $\text{C}_{\text{H}_2} > 5$  об. %), может происходить перегрев первичного металлического носителя и, как следствие, возгорание водорода. Применяемые полимерные гидрофобные покрытия, проницаемые для газа и непроницаемые для влаги, также могут разрушаться, что приводит к образованию пленки на каталитически активном металле и деактивации катализатора. Термическая нестабильность дисперсного слоя промежуточного покрытия  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  и наноструктур платины или палладия, распределенных на его пористой

поверхности, является причиной увеличения содержания драгоценных металлов [45].

На рис.1.3 представлен ПКРВ, состоящий из трубчатого корпуса 1, свободно сообщающегося в своих верхнем и нижнем торцах 1.1 и 1.2 с окружающей средой, и сборок каталитических элементов 2,3 в виде вертикальных плоских каталитических пластин 4. Последние установлены в каналах 5 из гофрированных или сетчатых пластин 6 из термо- и коррозионно-стойкого материала, ориентированных под углом (5-70)° к вертикали. При такой конструкции выравнивается тепловая нагрузка экзотермической реакции, что приводит к более пологому профилю снижения концентрации водорода вдоль восходящего газового потока и устраняет локальный перегрев [46].

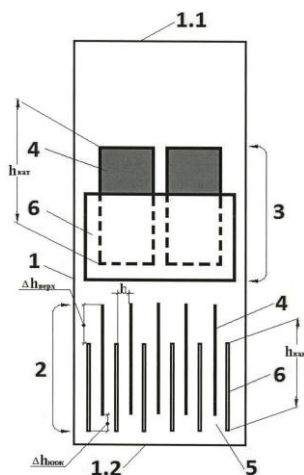


Рис.1.3. Пассивный каталитический рекомбинатор водорода (ПКРВ)

С учетом особенностей развития аварийных ситуаций наиболее реальны три температуры, при которых следует рассматривать начало работы катализаторов окисления водорода по времени выхода на режим с заданной производительностью: 50 и 70 °С (при естественной влажности помещений) и 110 °С (в присутствии водяного пара с концентрацией > 1 об.%) [47]. В соответствии с указанными выше нормами безопасности на АЭС минимальная (пороговая) объемная концентрация водорода при его автокаталитической рекомбинации должна быть  $\leq 2\%$  при  $t < 100\text{ °С}$  и  $\leq 1\%$  при  $t > 100\text{ °С}$ , а время выхода ПКРВ на режим должно составлять не более 10 мин при температуре парогазовой смеси менее 100°С и не более 1 мин при температуре более 100°С.

Не все перечисленные катализаторы удовлетворяют этим требованиям. Авторы работы [47] приходят к выводу, что пластинчатые платиноидные катализаторы выходят на стационарный режим при концентрации водорода 3 об.% и расходе среды 50 см<sup>3</sup>/с. Повышение концентрации H<sub>2</sub> до 4-8 об.% показывает, что обеспечение заданной производительности по очищаемой среде 40-70 см<sup>3</sup>/с достигается в интервале степеней превращения 0,52-0,25, соответственно. Вместе с тем, увеличение количества водорода приводит к повышению температуры реакционной смеси на 80 °С при полном превращении 1 об.% H<sub>2</sub> и на 320°С при наличии в среде 8 об. % H<sub>2</sub> и степени превращения 50%.

Шагом в сторону увеличения доступной внешней поверхности и, как следствие, эффективности процесса конверсии водорода является трансформация характера расположения каталитических массообменных элементов в единице объема в блочные сотовые или ячеистые структуры [48].

К сотовым можно отнести блочные катализаторы, в качестве инертного носителя которых используют свернутые в блок гофрированную и гладкую ленты из стальной фольги X15Ю5, содержащей около 5% алюминия [49,50]. Эту фольгу термообработывают при температуре 850-920 °С в токе воздуха. При этом происходит миграция атомов Al к поверхности ленты и окисление их до Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, образование которого на поверхности ленты обеспечивает адгезию промежуточного покрытия к поверхности стальной фольги. Платиноидные катализаторы окисления изотопов водорода, независимо от типа носителя, как правило, имеют промежуточный активный слой из оксидной керамики на основе  $\gamma$ -модификации Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, имеющего высокую удельную поверхность (до 200 м<sup>2</sup>/г) с электроноакцепторными свойствами и гидроксильным покровом [51]. В [49,50] этот слой состоит из модифицированного оксида алюминия с различными добавками (оксиды церия, циркония, лантана; силикат кальция, базальт), оказывающими термостабилизирующее воздействие. Каталитически активной фазой являются металлы платиновой группы (Pt-Rh, Pt-Pd, Pt-Pd-Rh).

Аналогичный по структуре и составу сотовый катализатор [52] предназначен для окисления продуктов сгорания различных топлив.

Для окисления изотопов водорода разработан платиновый сотовый катализатор на металлической сетке (производство Tanaka Kikinzo) [53] с содержанием Pt – 2 г/дм<sup>3</sup>. Его насыпная плотность 1,2 г/см<sup>3</sup>, геометрические размеры – d15×20 мм (рис.1.4).



Рис.1.4. Внешний вид сотового катализатора Pt на металлической сетке

На рис.1.5 показан катализатор на ячеистом металлическом каркасе из



Рис. 1.5. Внешний вид блока Pt/C/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Ti-6Al-4V

материала Ti-6Al-4V с нанесенным промежуточным слоем (γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + углерод), который является носителем активного компонента катализатора – платиновых металлов. Слой оксида алюминия толщиной 20-50 микрон с углеродным покрытием увеличивает рабочую поверхность блоков на два порядка. Масса вторичного носителя составляет 10% от массы блока [54].

Еще в одном катализаторе ячеистой структуры [55] носителем служит вспененный никель в виде блоков d=23 мм и l=50 и 30 мм с подложкой из оксида алюминия, на которую нанесен каталитически активный кобальтит кобальта. Степень конверсии водорода достигает 97%.

В работе Института водородной энергетики и плазменных технологий (РНЦ "Курчатовский институт") [56] рассмотрен рекомбинатор с каталитическим элементом на основе высокопористого ячеистого материала (ВПЯМ) из пористой металлической губки с тонким вторичным слоем из  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , покрытым платиной вакуумным методом напыления. Самопроизвольное "зажигание" катализатора происходит при концентрации водорода  $< 1$  об.% и температурах окружающей воздушной среды. Полученная производительность составляет  $300 \text{ см}^3/\text{с}$  при концентрации водорода 2 об. %.

В блочно-ячеистых катализаторах, производимых в одном из ведущих центров по разработке ВПЯМ – НЦ ПМ (г. Пермь), вопрос улучшения адгезии  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  с поверхностью никромового носителя решается замещением ионов  $\text{Cr}^{3+}$  ионами  $\text{Al}^{3+}$  при его осаждении. Каталитический слой формируется из высокодисперсной платины в атмосфере водорода [57]. Такие катализаторы с различным активным покрытием применяются в экологическом катализе для окисления органических соединений, монооксида углерода и восстановления оксидов азота при нейтрализации выхлопных газов двигателей внутреннего сгорания [58-60] и отходящих газов теплоэнергетических предприятий [61,62].

Металлические ВПЯМ получают, в основном, методом дублирования первичной полимерной матрицы по технологиям порошковой металлургии [63] или, как в работе НИИ ПМ (г. Минск), электрохимическим осаждением [64].

Недостатки перечисленных катализаторов, связанные с материалом основного носителя – металлом, отсутствуют у нанесенных катализаторов окисления водорода на основе пористой керамики с различной структурой: гранулированных, сотовых и ячеистых. Керамические носители обладают более высокой термической стабильностью и химической стойкостью в агрессивных средах, сравнительно высокой удельной поверхностью, более низкой стоимостью самого материала и изготовления изделий (сотовых и ячеистых). Проблема слабой адгезии промежуточного активного слоя на основе  $\gamma$ -оксида алюминия с поверхностью металла исключается применением

пористых гранул из этого материала либо решается в ходе несложного процесса спекания его с первичной керамической матрицей.

Керамические гранулированные катализаторы традиционно применяются во многих процессах гетерогенного газофазного катализа, в том числе, с нанесенным активным слоем, как правило, платиноидным – для конверсии изотопов водорода с широким диапазоном концентраций, начиная от следовых. Носители из оксидной или бескислородной керамики в виде гранул, сфер, колец и т.д. получают по технологиям шликерного литья, полусухого (таблетирование) и пластического (экструдирование) прессования [65-67].

Например, катализаторы для удаления водорода из газовых смесей путем селективного окисления [68, 69] состоят из носителя (84-99,5%), например, оксида алюминия, карбида кремния, оксида кремния, цеолита, оксида магния, оксида циркония, оксида или диоксида титана; активного компонента (0,003-1%) металлов из платиновой группы и (0,005-15%) соединений щелочных, щелочно-земельных или переходных металлов.

В [70] описан катализатор, применяемый для разделения и удаления любых изотопов водорода, состоящий из двухкомпонентного сплава палладия и платины, нанесенного на неорганическую основу. В качестве базового материала в форме гранул, волокон или сфер используются карбид кремния; нитриды кремния, бора и титана.

В работе [71] проведено сравнительное исследование активности катализаторов нескольких типов. Одним из наиболее перспективных для глубокого окисления водорода признан промышленный гранулированный гидрофильный катализатор JM фирмы "Johnson Matthey Process Technologies" (Великобритания) на керамическом носителе ( $Pt/\gamma-Al_2O_3$ ). Каталитический слой в данном случае состоит из цилиндрических гранул размером 3x4 мм с насыпной плотностью 1,0 г/см<sup>3</sup>. Содержание платины составляет 3,0 г/дм<sup>3</sup>. По способу приготовления этот катализатор является «корочковым» – платина нанесена на поверхность гранул [40]. Заметную каталитическую активность он

начинает проявлять при температурах выше 360К. Полученные при разных исходных концентрациях  $H_2$  в воздухе и температурах данные приведены в таблице 1.1. Поток воздуха через реактор составлял  $500 \text{ ндм}^3/\text{ч}$ .

Таблица 1.1

Значения наблюдаемой константы скорости реакции окисления водорода.

№	T, K	Объем катализатора, $\text{см}^3$	$[H_2]_0$ , ppm	$[H_2]_{\text{кон}}$ , ppm	Время контакта, с	k, $\text{с}^{-1}$
1	366	78	52	26	0,42	1,6
2	399	78	52	5	0,38	5,9
3	424	39	52	7	0,18	10,9
4	443	39	52	4	0,17	15,2
5	381	39	104	62	0,20	2,6
6	440	26	350	55	0,113	16,3
7	452	26	1000	140	0,110	17,9
8	466	26	1000	162	0,107	17,6
9	474	26	1000	112	0,107	20,5
10	483	26	1000	90	1,100	24,1
11	493	19,5	2000	170	0,078	31,6
12	503	19,5	2000	130	0,078	35,1

Рассчитанная по кинетическим уравнениям для реакции 1-го порядка наблюдаемая константа скорости практически не зависит от исходной концентрации водорода в воздухе, однако достаточно сильно зависит от температуры. Расчетное значение энергии активации составляет  $38 \pm 5 \text{ кДж/моль}$ .

Отдельно стоит отметить гидрофобные керамические катализаторы, способные работать в условиях неконтролируемой влажности среды при конверсии больших потоков тритированного водорода, а также используемые в верхних узлах обращения потоков разделительных колонн химического изотопного обмена в системе вода-водород [72]. Например, для рекомбинации водорода в вентиляционных потоках на АЭС разработан гидрофобный катализатор на цеолитовой основе с активной платиной [73].

Платиновый катализатор марки Н1Р (Япония) эффективно окисляет тритий при комнатной температуре и в присутствии насыщенного водяного пара [74]. Неорганический носитель этого катализатора после нанесения на

него платины гидрофобизируется. Константа скорости зависит от концентрации водорода примерно до 10 ppm для влажного воздуха и до 1 ppm для сухого воздуха. Для влажного воздуха константа скорости на порядок ниже, чем для сухого и в обеих средах растет с увеличением температуры. Для окисления углеводородов  $C_nH_m$  (этот процесс требует более высокой температуры, чем окисление  $H_2$ ) разработан палладиевый катализатор H2P [75].

В [76] описан способ получения катализатора и его использование при сжигании водорода в реакторе каталитического окисления, размещенном в установке извлечения трития. Его гидрофобность создается за счет модификации расположенных на поверхности гранулированных носителей из оксидов алюминия, кремния, цеолитов и т.д. гидроксильных групп в алкильные путем обработки органическими силанами. Приведенные характеристики катализатора свидетельствуют о достижении степени конверсии водорода  $10^3$  при начальной концентрации  $H_2$  – 10300 ppm, относительной влажности – 95%, температуре газа на входе в каталитический слой объемом  $100\text{ см}^3$  –  $20\text{ }^\circ\text{C}$ .

В одном ряду с гидрофобными керамическими гранулированными катализаторами логично рассмотреть катализаторы окисления водорода на полимерных носителях. Последние работают только при невысоких температурах из-за опасности деструкции и не обладают высокой радиационной стойкостью, но способны создавать гидрофобную поверхность, что предотвращает капиллярную конденсацию паров воды в порах носителя.

Выделим здесь платиновый катализатор на носителе из сополимера стирола с дивинилбензолом Pt/SDVB (Корея [77]) и его российский аналог на полимерной основе, разработанный в РХТУ им. Д.М. Менделеева совместно с ФГУП «ПО «Маяк» многоцелевой гидрофобный платинированный катализатор РХТУ-3СМ [78]. В таблице 1.2 приведены значения константы скорости (k) реакции окисления водорода на первом катализаторе при разных температурах.

Значения наблюдаемой энергии активации составили 37,1 и 41,9 кДж/моль для сухого и влажного воздуха, соответственно.



Характеристика активности катализатора Pt/SDVB  
в сухом воздухе и в присутствии водяного пара

сухой воздух		воздух+пары воды (0,1 кПа)	
T, К	k, 1/с	T, К	k, 1/с
270	0,48	318	1,2
293	2,04	329	1,87
304	3,17	339	2,69
318	5,27	349	3,64
330	10,9	372	12,8

Сравнение данных об активности катализаторов Pt/SDVB и PXTY-3CM в реакции окисления следовых количеств водорода (40-400 ppm) в воздухе [71] показывает, что активность второго, измеренная при использовании влажного воздуха выше и составляет:  $k=3,7\pm 0,4 \text{ с}^{-1}$  при  $T=298\text{K}$ , а значение наблюдаемой энергии активации – ниже (около 12 кДж/моль).

Гранулированные катализаторы имеют свои характерные недостатки, в первую очередь связанные с низкой порозностью, используемой или доступной внешней поверхностью насыпного каталитического слоя, и истиранием гранул внутри него. Последнее обстоятельство вызывает унос, засорение продуктов реакции и, как в случае с металлическими носителями, необходимость повышения концентрации благородных металлов в активном слое. При достаточно высокой каталитической активности организация равномерного распределения газового потока по сечению аппарата в таких условиях является сложной задачей. В каталитическом реакторе будет наблюдаться градиент скоростей, концентраций и температур по сечению аппарата, приводящий к образованию «мертвых» зон, уменьшающих степень конверсии.

В известном смысле улучшают ситуацию катализаторы на керамических носителях сотовой структуры, которые получают методом непрерывного пластического прессования через фильеры с последующей сушкой и спеканием. Каналы в блочном катализаторе сотовой структуры – сквозные и имеют по всей высоте один и тот же гидравлический диаметр [79,80]. За рубежом и в России

сотовые керамические катализаторы на кордиеритовых, как правило, носителях с промежуточной подложкой (оксиды алюминия и церия) и активным металлом (Pd, Pt, Rh) широко и успешно применяются для очистки отходящих газов от продуктов сгорания топлива в двигателях различных типов [81-84]. Российские производители катализаторов используют, в основном, импортные кордиеритовые блоки, например, фирмы Раушерт (Германия), содержащие 400 продольных каналов на 1 кв. дюйм.

В Институте катализа СО РАН разработаны керамические сотовые катализаторы очистки газовых выбросов от органических веществ, монооксида углерода и окислов азота на носителях, содержащих оксиды алюминия, кремния и клиноэнстатит ( $MgSiO_3$ ) с нанесением активной платины без промежуточного слоя [85] пропиткой раствором  $H_2PtCl_6$ , и катализаторы, в состав которых, кроме  $Al_2O_3$  и  $SiO_2$ , входят оксиды переходных и редкоземельных элементов и не входят благородные металлы [86].

Для окисления тритированного водорода также разработаны катализаторы сотовой структуры на кордиеритовой основе производства фирм Такака Kikinnzoku [87] и Nagamine [88] со следующими характеристиками: содержание Pt – 2 г/дм<sup>3</sup>, насыпная плотность 0,82 г/см<sup>3</sup>, размеры: d15×20 мм (рис. 1.6).



Рис. 1.6. Внешний вид сотового катализатора Pt/NA

Известен также сотовый носитель катализаторов на основе красной глины и карбоксиметилцеллюлозы (КМЦ), в котором для увеличения поверхности контакта в каналах используют вставки цилиндрической, шнекообразной или звездообразной формы из того же материала [89].

Однако сотовые блочные катализаторы не могут обеспечить полную однородность потока по сечению блока. Для ее достижения необходим разрыв его системы сплошных каналов.

Интересная идея заложена в решении, предлагаемом в работе [90]. Каталитический элемент регулярной структуры состоит из двух конструктивно объединенных компонентов, первым из которых является несущая высокопористая матрица из пенометалла, а вторым – размещенные в ней дискретные керамические гранулы одного или более типов. Причем, матрица из металлических ВПЯМ может являться как защитным корпусом, предотвращающим разрушение гранул и играющим роль теплового радиатора, так и сама иметь нанесенный каталитически активный слой.

И наконец, обратимся к катализаторам с носителями на основе керамических ВПЯМ, которые достаточно активно разрабатываются для процессов нейтрализации  $C_nH_m$ , CO и  $NO_x$  в отходящих газах. В качестве материала керамического каркаса могут использоваться различные природные алюмосиликаты [91], кордиерит [92], электрофарфор [93] и другие виды оксидной и бескислородной керамики. Для синтеза высокопористой керамики используются различные методы структурирования, порообразования и прямого вспенивания керамических суспензий разного состава [94-96].

Подробнее методы получения и характеристики керамических высокопористых блочно-ячеистых носителей разного состава и нанесенных катализаторов, в том числе для окисления изотопов водорода [97-98] будут рассмотрены в следующих разделах и главах. Здесь же отметим лишь основные их преимущества. Ячеистые структуры обеспечивают радиальную конвекцию с диспергированием и перемешиванием среды [99], поток реагентов становится турбулентным уже при скоростях 0,1 м/с [100], а большая доступная внешняя объемная поверхность (до  $2000 \text{ м}^2/\text{м}^3$  и выше по сравнению с  $\sim 1000\text{-}1200 \text{ м}^2/\text{м}^3$  у сотовых структур [3]) резко повышает удельную производительность по очищаемому газу и снижает необходимые размеры каталитических элементов и

аппаратов газоочистки. Также, как и у сотовых, эффективность ячеистых катализаторов в меньшей мере зависит от гидрофобности поверхности, так как у них практически работает внешний активный слой и роль капиллярной конденсации при больших скоростях газовых потоков незначительна.

Керамические катализаторы окисления водорода на разных носителях с благородными металлами в качестве активного компонента являются самыми эффективными современными каталитическими элементами, способными работать в широком диапазоне температур (50-1000°C) и в агрессивных средах.

Многочисленная группа оксидных катализаторов ( $MnO_2$ ,  $CuO$ ,  $ZnO$ ,  $FeO$ ,  $NiO$ ,  $MgO$ ,  $Co_3O_4$ , оксиды РЗМ и т.д.) имеют недостаточную каталитическую активность при низких температурах. Например, медномагниевый ( $CuO-MgO$ ) катализатор окисления водорода [101] начинает стабильно работать только при температурах выше 300°C при значительно большей энергии активации (50÷150 кДж/моль для разных составов). Однако, благодаря способности  $H_2$  активно восстанавливать металлы из оксидов меди, никеля, марганца, палладия и т.д. [102], последние могут использоваться как окислители в бескислородной среде. В этом случае оксиды металлов играют роль расходуемых и регенерируемых "псевдокатализаторов". Например, для очистки инертных газов от примесей водорода используют комковый оксид меди с насыпной массой  $(1,5-1,7) \cdot 10^3$  кг/м<sup>3</sup> [103]. Скорость окисления водорода на оксиде меди достаточно велика уже при 350°C, однако процесс обычно проводится при температуре до 500°C. При полном превращении 1 кг  $CuO$  связывает 322 л водорода, однако действительная емкость поглотителя не превышает 30% максимальной и в производственных условиях 1 кг  $CuO$  связывает лишь 100 л водорода. При объемной скорости 2000 ч<sup>-1</sup> и начальной концентрации водорода около 1% к моменту, когда степень насыщения поглотителя достигает 65 л  $H_2$  на 1 кг  $CuO$ , содержание водорода в очищенном газе снижается до 0,0001 %.

Таблетированный оксид меди используется в дожигателе устройства для определения микроколичеств водорода в топливных таблетках из диоксида

урана [104], а CuO губчатой структуры – для локализации тритированного водорода в перчаточных боксах [105]. В работе [106] представлены предварительные результаты теоретического моделирования окисления водорода смесью оксидов MnO<sub>2</sub>/Ag<sub>2</sub>O (10 % масс.).

Отметим, что дожигание водорода на оксидах металлов также ограничено небольшими очищаемыми газовыми потоками из-за высокой температуры, низкой поглотительной емкости и необходимости регенерировать окислитель-катализатор. Этот метод актуален только при работе в инертной среде.

Поверхность керамических ВПЯМ с сетчато-ячеистой структурой, иногда называемых керамической губкой, используется при массообмене почти на 100% [107], что позволило предложить их, после нанесения активного оксида меди, для окисления тритированного водорода в среде аргона [108].

Необходимо отметить еще одно значимое явление в катализе. Реакция глубокого окисления водорода протекает через стадии диссоциативной адсорбции реагентов (H<sub>2</sub> и O<sub>2</sub>) на активных центрах катализатора (Pt, Pd). Атомарно адсорбированные водород и кислород эффективно взаимодействуют между собой, образуя H<sub>2</sub>O, которая в условиях реакции быстро десорбируется в газовую фазу. Таким образом, наличие H<sub>адс</sub> на поверхности платины может служить критерием активности катализатора в реакции (1). Атомарный водород обладает способностью "перетекать" (spills over) на поверхность носителя-акцептора или "перепрыгивать" (jump over) на нее в газовой среде, активируя соседний центр, который сам не адсорбирует атомы H в обычных условиях. Особую роль играет спилловер водорода в реакциях гидрирования [88,109].

#### 1.1.1.4 Удаление паров тритированной воды

После каталитической очистки газового потока от тритированного водорода завершающей стадией принятого процесса детритизации является удаление из него трития в виде паров воды.

В современной технике глубокая осушка газов с помощью адсорбентов (цеолиты, силикагель, алюмогель) вытеснила практически все другие

возможные методы [110]. В принятой на больших и малых ядерных объектах системе детритизации газов в настоящее время используются цеолитовые адсорбенты-осушители (NaA, CaA и NaX и др.) [10-11,111,112], имеющие наибольшую влагоемкость и пригодные для осушки горячих газовых сред.

Адсорбция воды на цеолитах имеет ряд характерных особенностей. Крутой подъем изотерм адсорбции в области малых концентраций паров воды (рис.1.7) свидетельствует об их способности эффективно поглощать воду при небольшой влажности воздуха в области малых парциальных давлений. Высокая адсорбционная способность (около 15г/100г) сохраняется при температурах до 100°С и скоростях потока до 30 м/мин [113].

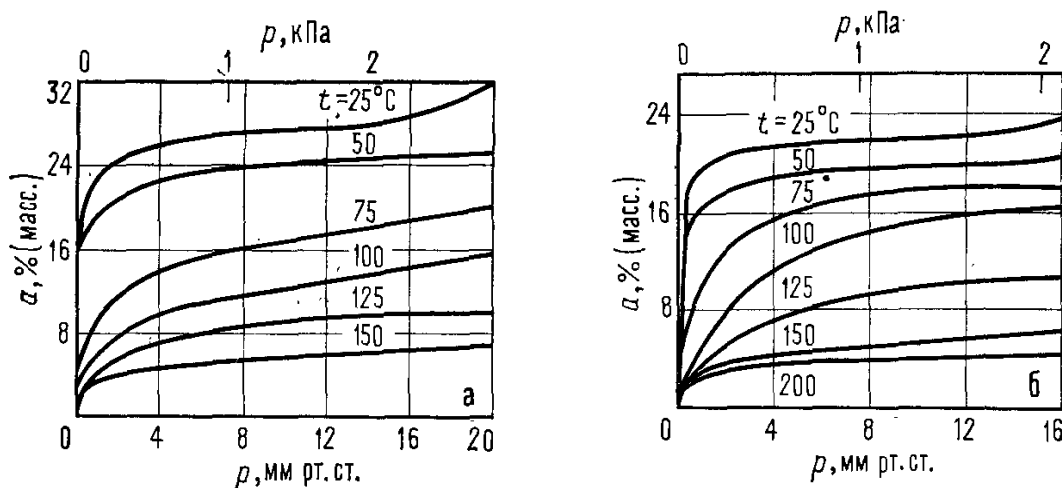


Рис.1.7. Изотермы адсорбции паров воды на цеолитах: а – NaX, б – NaA

Кроме высокой эффективности поглощения воды у цеолитов наблюдается термодинамический изотопный эффект в системе НТО-Н<sub>2</sub>O с коэффициентом разделения на уровне 1,1 [114,115]. Это их свойство приводит к недостаткам, связанным с так называемым эффектом "волны" [115,116], когда первые слои поглощенного адсорбата обогащены легкой водой, которая легче проходит в поры свежего адсорбента, а НТО идет волной впереди фронта влажности. Также наблюдается эффект "памяти" цеолита [117,118], заключающийся в том, что тритий связан в нем более прочными химическими связями, чем водород, и трудно удаляется при термической регенерации. Процесс изотопного обмена обратимый и в следующем адсорбционном цикле связанный тритий снова

обменивается с парами воды, увеличивая свое содержание в них.

Заметим, что адсорбционная сушка – длительный процесс (несколько часов), проходящий с небольшими скоростями газового потока, к тому же периодического действия. Регенерация адсорбента осуществляется при температурах 300-350 °С и требует больших энергетических затрат.

Совместно с международной организацией ITER в РХТУ им. Д.М. Менделеева разработан альтернативный метод удаления из газов паров тритированной воды, основанный на противоточном процессе фазового изотопного обмена с жидкой водой природного изотопного состава в колоннах с высокоэффективными насадочными элементами [119-121].

Удаление трития из жидких и газообразных сред по методикам разделения изотопов химическим (ХИО) – в системе вода-водород [122,123] или фазовым (ФИО) изотопным обменом [124] является самым эффективным и надежным, позволяя достичь максимального значения DF [5].

На рис. 1.8 приведена принципиальная схема процесса ФИО в противоточной колонне (КФИО) применительно к очистке газов от паров НТО.

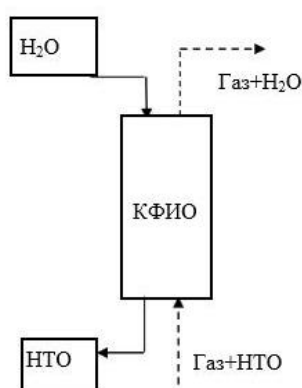


Рис. 1.8. Принципиальная схема процесса фазового изотопного обмена

Сверху в колонну ФИО, заполненную насадкой, подается поток воды природного изотопного состава заданной величины, а снизу – поступает газ, содержащий пары тритированной воды. В основе очистки газа от трития лежит многократное повторение в колонне процесса изотопного обмена между жидкой водой и ее парами [121]:



В результате тритий, первоначально содержащийся в паре, переходит в жидкую воду, которая, выходя из колонны, представляет собой вторичные отходы. Поскольку на орошение колонны подается вода, не содержащая трития, остаточное содержание тритированной воды в газе, выходящем из колонны, в зависимости от ее высоты может быть на сколь угодно малом уровне. Реакция (1.6) сопровождается изотопным эффектом, в результате которого равновесная концентрация трития в жидкой воде выше, чем в паре. Величина изотопного эффекта хорошо известна [72,125] так как эта реакция лежит в основе давно используемого для получения тяжелой воды процесса ректификации. Значение коэффициента разделения  $\alpha_{HT}$  при данной температуре может быть рассчитано по уравнению:

$$\alpha_{HT}^t = (P_{H_2O}^*/P_{T_2O}^*)_t^{0,5}, \quad (1.5)$$

где  $P_{H_2O}^*$  и  $P_{T_2O}^*$  – парциальное давление паров легкой и тритированной воды при данной температуре.

Например, при температуре 298К  $\alpha_{HT} = 1,092$ .

Процесс детритизации газа, протекающий в колонне, наглядно можно представить в виде диаграммы Мак-Кэйба – Тиле (рис. 1.9).

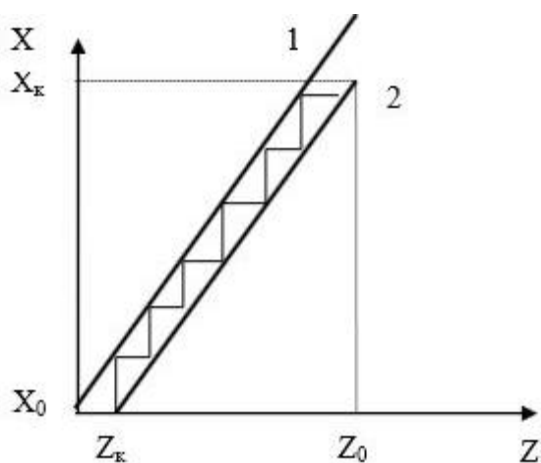


Рис.1.9. Диаграмма Мак-Кэйба –Тиле

На рисунке:  $X$  – концентрация трития в воде,  $Z$  – концентрация трития в паре, 1 – равновесная линия  $X = \alpha_{HT}Z$ , 2 – рабочая линия, угол наклона которой равен величине отношения  $\lambda$  потоков пара в газе ( $G_{H_2O}$ ) и жидкой воды ( $L_{H_2O}$ ):  $\lambda = G_{H_2O}/L_{H_2O}$ . Количество треугольников, вписанных между линиями 1 и 2,



соответствуют числу теоретических ступеней разделения ( $n$ ) в колонне, на которых в условиях противотока устанавливается равновесие в соответствии с константой равновесия ( $\alpha_{HT}$ ) реакции (1.4).

Из материального баланса колонны ФИО:

$$L_{H_2O} \cdot (X_k - X_0) = G_{H_2O} \cdot (Z_0 - Z_k) \quad (1.6)$$

следует, что для колонны ФИО с бесконечно большой величиной  $n$ , когда значение  $X_k = \alpha_{HT} \cdot Z_0$ , и величине фактора детритизации  $DF = Z_0/Z_k \gg 1$  минимальное количество вторичных отходов составляет:

$$L_{H_2O, \min} = G_{H_2O} / \alpha_{HT} \quad (1.7)$$

Из уравнения (1.7) следует, что при использовании метода ФИО для детритизации газов количество вторичных отходов в виде жидкой воды может быть даже меньше, чем количество тритированного водяного пара в очищаемом потоке. Для минимизации количества вторичных отходов колонна ФИО должна работать при экстремально низкой плотности орошения водой, аналогично используемым при ректификации значениям для разных типов насадок в диапазоне от 2000 до 4000 кг/м<sup>2</sup>·ч [126].

Для достижения высокой эффективности в таких условиях в качестве массообменных элементов колонн, развивающих поверхность контакта фаз, применяют различные промышленные нерегулярные (насыпные) насадки в виде мелких колец с перегородками, витков и спиралей, имеющих объемную удельную поверхность в интервале 800 - 3500 м<sup>2</sup>/м<sup>3</sup>, а также регулярные насадки сотовой структуры. Одним из наиболее эффективных промышленно применяемых регулярных контактных элементов является насадка СУ-типа концерна Sulzer Chemtech [5], которая изготавливается из вертикальных полосок нержавеющей стальной сетки с наклонным рифлением из проволоки диаметром 0,16 мм. Ее удельная поверхность составляет 700 - 800 м<sup>2</sup>/м<sup>3</sup>, доля свободного объема – 0,85; кажущаяся плотность – 0,35 г/см<sup>3</sup>.

По сравнению с адсорбционным удалением паров тритированной воды из газов метод ФИО значительно проще в аппаратурном оформлении, является

непрерывным и не требует энергетических затрат для регенерации адсорбента. Количество вторичных ЖРО при этом значительно меньше.

Перспектива использования ВПЯМ в качестве насадочных элементов колонн ФИО основана на соответствии их структурных и гидродинамических характеристик требованиям к устройствам такого типа [127].

### 1.1.2 Улавливание радиоактивного йода и его соединений

Радионуклиды йода представляют особую опасность с радиологической и экологической точки зрения. Из целой гаммы изотопов йода с массовыми числами от 110 до 141 наибольшее внимание уделяется одному из основных, как уже отмечалось, продуктов деления – йоду-131 (период полураспада ~ 8 дней, удельная активность  $4,6 \times 10^{15}$  Бк/г) и самому долгоживущему из летучих продуктов – йоду-129 ( $T_{1/2} = 1,57 \times 10^7$  лет, удельная активность  $6,53 \times 10^6$  Бк/г, выход при делении  $^{235}\text{U}$  – 0,718%), образующихся в ядерных реакторах. Энергии  $\beta$ -излучения равны для них, соответственно: 606 и 154,4 кэВ,  $\gamma$ -квантов – 364,5 и 39,6 кэВ [128], ДОА<sub>нас</sub> составляет 7,3 и 2,9 Бк/м<sup>3</sup> [9].

При нормальной эксплуатации АЭС радионуклиды йода поступают в теплоноситель из дефектных ТВЭлов, число которых растет во время кампании реактора. На ВВЭР введен лимит на активность  $^{131}\text{I}$ , превышение которого требует останова реактора и удаления негерметичных ТВС [129]. Утечки при разгерметизации 1-го контура приводят к попаданию радиойода в газовые выбросы. Их среднее нормализованное количество оценивается в 0,022 и 0,15 ТБк/ГВт(эл)·год для реакторов ВВЭР и РБМК, соответственно [130].

Из-за высокой радиоактивности йода-131 в первые несколько недель после тяжелой (запроектной) аварии наносится огромный ущерб окружающей среде и особенно здоровью человека. Наиболее интенсивному облучению при его попадании в организм подвержена щитовидная железа, в которой уже при малых дозах могут происходить канцерогенные изменения.

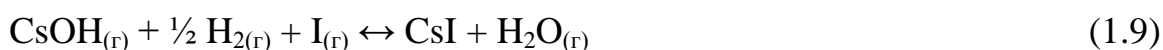
Элементарный йод при обычной температуре – твердое вещество с

температурой плавления 114 °С и температурой кипения 184 °С. Он имеет высокое давление паров (135 Па при 40 °С) и легко сублимируется. В разнообразных химических соединениях йод может иметь степени окисления - восстановления: -1, 0, +1, +3, +5 и +7 [131].

На ранних стадиях исследований считалось, что в выбросах АЭС основную опасность представляет молекулярный йод. Но в 1960-х годах было показано, что одной из форм нахождения радиойода в воздухе может быть йодистый метил [132]. Из сведений по шести энергетическим реакторам США следует, что в газе деаэрата 73% йода находится в органических соединениях, 22% – а виде гипойодной кислоты и 5% – в форме I<sub>2</sub>; а в воздухе вблизи реакторов ВВР ~ 60% йода найдено в органической форме [133].

В настоящее время наиболее проникающей и труднолокализуемой химической формой йода в газовых потоках как в стационарном, так и в аварийном режимах работы АЭС, считаются его органические соединения. В основном это радиоактивный метилйодид, содержание которого, в зависимости от среды, может составлять 10-90% от общего количества йода [130, 134-136].

Из газонеплотных твэлов и при их вскрытии после выдержки для переработки топлива, особенно с высоким выгоранием, радионуклиды йода выделяются преимущественно в виде соединения CsI – продукта взаимодействия элементарных йода и цезия внутри оболочки [137,138]. Как отмечено в [139], при аварийном выходе в защитный бокс реактора 95% радиоактивного йода находится в форме CsI, остальные 5 % распределены между атомарным йодом (I) и йодистым водородом (HI). Из термодинамических соображений главную роль играют реакции:



Уже в теплоносителе, например, водно-водяных энергоблоков (ВВЭР, РБМК) в результате окислительно-восстановительных реакций радиойод

может присутствовать в ионной ( $I^-$ ,  $IO_3^-$ ) и молекулярной ( $I_2$ ) формах, а также, вследствие радиационного разрушения ионообменных смол, в форме  $CH_3I$  [140]. Йодистый метил может образовываться из метилового спирта (продукт деструкции анионитов) по реакции [141]:



Возможно образование йодорганических соединений под действием  $\gamma$  - излучения из растворенных и взвешенных примесей по схеме:



и в результате контакта с погруженными поверхностями (S), имеющими лакокрасочное покрытие [142]:



При контакте аэрозолей  $CsI$  с паровоздушной средой в условиях сильных радиационных полей возможны реакции окислительного гидролиза и взаимодействия  $I_2$  с компонентами окружающей среды ( $H_2O$ ,  $O_2$ ,  $CH_4$ ) [140]:



Образование радиоактивного йодистого метила может происходить путем изотопного обмена радиойода со стабильным  $CH_3I$  из атмосферного воздуха [143] и при контакте с поверхностями фильтрующих материалов [144].

После достаточно длительной выдержки из радионуклидов йода в ОЯТ остается только йод-129, который, несмотря на низкую удельную активность, также, как и тритий, относят к глобальным "загрязнителям", активно проникающим во все геосферы. Ежегодно на атомных станциях нарабатывается около 2 т этого радионуклида, при этом его суммарное накопление в выгруженном топливе к 2010 г. оценивается на уровне 60 т [140]. На заводах по переработке ядерного топлива высвобождается еще примерно 430 кг  $^{129}I$  в год (активность  $\sim 2,8$  ТБк), 2% из которых может попадать во внешнюю среду. По прогнозам, к 2060 г. концентрация  $^{129}I$  в биосфере может превысить на 4 и 5

порядков современный уровень, если все отработанное топливо будет подвергнуто переработке. Следовательно, появляется необходимость резко увеличить коэффициент очистки выбросов йода-129 [130]. В ОЯТ реакторов ВВЭР, перерабатываемом на комплексе РТ-1 ПО «Маяк», после 3 лет выдержки содержится 0,23 кг  $^{129}\text{I}$  на 1 т урана. При мощности завода 200 т/год в операции рубки-растворения выделяется  $\sim 50$  кг  $^{129}\text{I}$  активностью  $\sim 280$  ГБк/год [145].

Разнообразие химически активных форм йода, обладающих высокой миграционной способностью как в водной, так и в газовой среде, требует сложных систем для его локализации, наиболее надежными и самыми распространенными из которых признаются сорбционные.

Для локализации радиоизотопов йода в водной среде (например, в теплоносителе 1-го контура) существует ряд сорбентов, из которых отметим разработанный в ИФХЭ РАН им. А.Н. Фрумкина совместно с ООО «НПП «ФильтроСорб Технологии» композитный сорбент под торговой маркой "Физхимин", модификации которого для использования в паровоздушной среде будут представлены ниже. Основа сорбента – катионит КУ-2, содержащий различные соединения Ni, Zn, Cu и Ag. Композитные материалы, содержащие в своем составе нанометровые частицы Ag и Cu, способны быстро и эффективно поглощать  $\text{I}_2$ . Коэффициенты распределения  $K_d$  превышают величину  $10^3$  мл/г при  $V/m = 100$  ( $V$  – объем жидкой фазы, мл;  $m$  – масса сорбента, г). Композитные материалы, содержащие в своем составе соединения Ni и Zn, способны быстро и эффективно конвертировать  $\text{I}_2$  в ионные формы. Через 15 мин контакта жидкой фазы и разработанного материала достигается практически полная конверсия  $\text{I}_2$  (>99%) в водной фазе. При этом использование тандема из разработанного материала и анионита АВ-18 позволяет практически полностью локализовать  $\text{I}_2$  в водном теплоносителе первого контура на АЭС [146].

Также для сорбции йода в жидкой и газообразной среде успешно применяются сорбенты на основе металлзамещенных цеолитов. Сорбенты для улавливания йода или его органических соединений фирмы Байер АГ [157]

представляют собой натриевые цеолиты типа фожазита (X) или типа А, модифицированные путем ионного обмена свинцом и серебром, следующей формулы:  $a\text{Na}_2\text{O} \cdot b\text{PbO} \cdot c\text{Ag}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (2,5 \pm 0,5)\text{SiO}_2$ , где  $b$  и  $c$  - степени обмена ионов натрия ионами свинца и серебра соответственно. Причем  $b = 0,05 - 0,5$ ;  $c = 0,3 - 0,7$ ;  $a+b+c=1$ . Адсорбционную способность определяли в слое гранулята (размер гранул 2-4 мм) диаметром 2,5 см и толщиной 5 и 7,5 см, который обрабатывали смесью пара и воздуха в объемном соотношении 2,7: 1 с линейной скоростью 31 см/с при температуре 146°С и давлении около 1 бар в течение 30 мин. Затем в течение 0,5 ч к указанному газовому потоку добавляли маркированный I-131 элементарный радиоактивный йод. После окончания процесса обработки указанный газовый поток подают еще в течение 1,5 ч. Эффективность улавливания при времени контактирования 0,16 и 0,24 с составила 99,58% и 99,76%; показатель дезактивации 2400; 4200.

Аналогичный сорбент на основе цеолитов типа NaX или NaA, полученный путем ионного обмена с ионами серебра или меди, разработанный в ИФХЭ РАН, обладает высокими сорбционными характеристиками не только по отношению к йоду, но и к цезию, как в водных растворах, так и в парогазовой среде [148, 149]. Сорбент представляет собой мелкодисперсный порошок с размерами частиц 2 мкм, модифицированный обработкой ацетиленом в газовой или жидкой среде так, что содержание в нем углеродного соединения в пересчете на углерод растет по сравнению с исходным цеолитом от 0,03-0,05 до 0,4 - 2,0 мас.%. Обменная емкость Na ( $\chi$ ) составляет от 0,14 до 0,72 при  $\chi_{\text{max}} = 1$ . Показатели эффективности сорбентов представлены в таблицах 1.3 и 1.4.

Таблица 1.3

Коэффициенты распределения  $K_d$  ( $10^3$ ) радиойода и радиоцезия в водных растворах для исходных и модифицированных металлзамещенных сорбентов ( $[\text{I}] = 0,07$  мг/л,  $[\text{Cs}^+] = 0,08$  мг/л, температура 273К)

Элемент	Исходные цеолиты				Модифицированные цеолиты			
	AgX	AgA	CuX	CuA	AgX-m	AgA-m	CuX-m	CuA-m
I	0,3	0,3	0,3	1,3	1,4	1,3	10,6	5,2
Cs	3,1	2,1	4,1	3,0	5,0	3,1	5,1	4,0

Таблица 1.4

Фактор очистки DF ( $10^2$ ) паровоздушного потока от радиойода и радиоцезия для исходных и модифицированных металлзамещенных сорбентов ( $h = 6$  мм,  $d = 7$  мм., время контакта с сорбентом 0,2 с)

Элемент	Исходные цеолиты				Модифицированные цеолиты			
	([H <sub>2</sub> O] = 150 мг/л, температура 423К)							
	AgX	AgA	CuX	CuA	AgX-m	AgA-m	CuX-m	CuA-m
I	19,0	7,0	0,6	0,2	23,0	23,0	72,0	1,1
Cs	11,0	11,0	12,0	12,0	13,0	14,0	13,0	14,0
([H <sub>2</sub> O] = 30 мг/л, температура 298К)								
I	2,0	1,7	0,3	0,2	2,5	2,3	0,5	0,5
Cs	11,0	10,0	10,0	10,0	12,0	12,0	12,0	11,0

При прохождении паровоздушной смеси с большим содержанием пара (более 50 об.%) через слой сорбента на основе цеолита возможно слипание частиц между собой и образование каналов в слое сорбента, что нарушает его однородность и снижает эффективность улавливания летучих форм радиоактивного йода. Кроме того, для приготовления такого сорбента требуется значительное количество серебра (от 30 до 60 мас. %).

Для очистки воздушных выбросов от радиоизотопов йода на АЭС в настоящее время используют в основном сорбционные насыпные фильтры на основе активных углей, импрегнированных различными соединениями: йодидами металлов (K, Hg, Al, Zn, Pb, Sn, Ti, Ba); органическими веществами (триэтилендиамин, триэтаноламин, гексаметилентетрамин, 4-йодфенол, фенол); серебром и его соединениями, а также их смесями [150].

Типичными представителями аппаратов такого типа для улавливания радиойода в различных формах являются фильтры-адсорберы типа АУИ-1500 различных модификаций. Сорбент за счет вибраций в процессе эксплуатации подвержен измельчению, что вызывает пылеобразование и увеличение аэродинамического сопротивления. Необходимо отметить высокую степень пожароопасности сорбентов на основе активированных углей. В то же время, фильтры-адсорберы АУИ-1500 неразборны и неремонтопригодны, утилизация их практически исключена. В фильтре-адсорбере АУИ-1500ВМ с выемным легкозаменяемым модулем используются сорбенты – модифицированные

гидрофобизированные угли марки СКТ-3, импрегнированные  $K_2[HgI_4]$  [151].

Кроме указанных аппаратов, для объектов Росатома АО "Прогресс-Экология" (г. Обнинск) выпускает новые йодные фильтры-адсорберы модульного типа ФАИ-2000-1Е, снабженные сорбентом СКТ-ЗИК [152]. Их характеристики даны в таблице 1.5.

Таблица 1.5

Характеристики фильтров-адсорберов

Показатель	АУИ-1500	ФАИ-2000-1Е	
Номинальная производительность, м <sup>3</sup> /ч	1500	1500	2300
Аэродинамическое сопротивление, Па	2500	550	1100
Эффективность очистки воздуха, %, не менее:			
• по молекулярному йоду	99,9	99,99	99,9
• по метилйодиду	99,0	99,9	99,0
Температура очищаемой среды, °С	+5 ÷ +90	+5 ÷ +120	
Относительная влажность очищаемой среды, %	до 90		

К сожалению, существующие системы газоочистки, за более чем 40 лет с момента разработки, морально и физически устарели. Угольные сорбенты теряют эффективность улавливания йода при высокой относительной влажности (~ 100 %) и температуре более 100 °С, при наличии в воздухе оксидов азота, серы, органических примесей. В условиях аэрозольного смога и газовых загрязнений атмосферы происходит резкое снижение эффективности существующих сорбционных систем и потеря их проектных характеристик.

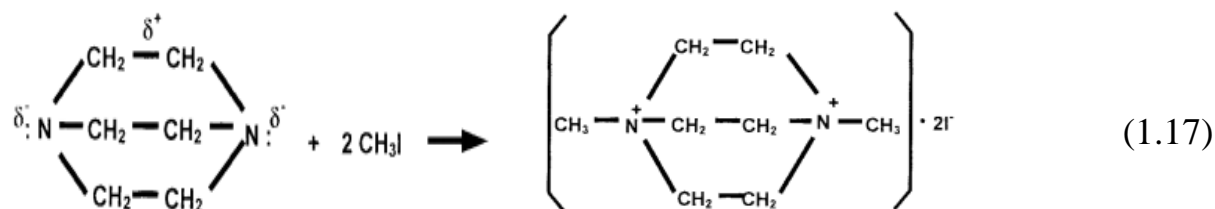
Определенным их развитием являются системы очистки воздушных потоков вентсистем и сдувок с оборудования АЭС от радиоактивного йода и его соединений на основе углеродных волокон [153,154]. Содержание  $CH_3I$  в воздухе вентсистем составляет 60-85%. При этом учитывается, что коэффициент динамической адсорбции  $CH_3I$  на активированном угле в 30-50 раз ниже по сравнению с  $I_2$ , что приводит к необходимости увеличения площади поверхности для достижения полноты поглощения  $CH_3I$ . Для решения этой задачи предложены карбонизированные углеродистые волокнистые материалы (КУВМ), импрегнированные йодидом калия и/или амином с малым диаметром волокна (2-15 мкм), развитой удельной поверхностью  $4 \cdot 10^3 - 1,3 \cdot 10^4$



см/см<sup>3</sup> и поверхностной плотностью не менее 200 г/м<sup>2</sup>. По скорости сорбции КУВМ превосходят активированные угли в 10-100 раз.

По разработкам [155] изготовлена и испытана опытная партия фильтров комбинированного типа ФАИ-3000 нового поколения на основе многослойного волокнистого сорбционно-фильтрующего материала "Филосорб-2", содержащего 150-500 г/м высокодисперсного активированного угля ОУ-А, импрегнированного 4-10 масс.% иодидов бария (калия) или аминоспиртов, и 1-2 слоя углеволокнистого материала. Через 3,5 года эксплуатации на блоке №1 Курской АЭС фильтры показали эффективность очистки по радиоактивным аэрозолям 99,95%, по неорганическому йоду – 99,0%, по метилйодиду – не менее 90,0%.

Механизм сорбционного улавливания радиойода заключается в диффузии к поверхности сорбента, диффузии внутри пор и в последующей хемосорбции или изотопном обмене, а также физической адсорбции на поверхности пор. Например, в [156] активированный уголь импрегнирован триэтилендиамином C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub> (1,4-диазо-бицикло (2.2.2.) октаном), который химически взаимодействует с метилйодидом и удерживает его в сорбенте по реакции:



Недостатком является то, что амин обладает повышенной летучестью, что приводит к его уносу из сорбента во время эксплуатации, вследствие чего снижается его эффективность и уменьшается срок службы.

При изотопном обмене в качестве импрегнатов активированного угля используются стабильные соединения KI, CuI<sub>2</sub>, PbI<sub>2</sub> и др. [157].

Пример реакции изотопного обмена (<sup>127</sup>I – стабильный изотоп):

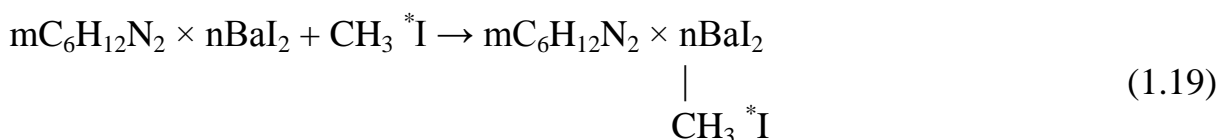


Необходимо отметить, что изотопный обмен – обратимый многостадийный процесс, поэтому для обеспечения высокой эффективности

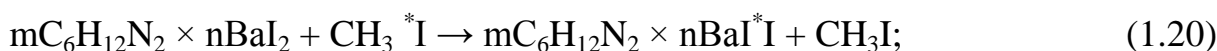
удаления  $\text{CH}_3^{131}\text{I}$  из газового потока требуется существенное избыточное количество стабильного йода на поверхности сорбента по сравнению с концентрацией радиойода в газовом потоке. Изотопный обмен протекает медленнее, чем химические реакции, поэтому удаление радиоактивного йода, содержащегося в метилйодиде, происходит менее эффективно [158].

В работе [159] применение в качестве импрегната комплексного соединения йодид 1,4-диазо-бицикло (2.2.2) октан бария -  $m\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_2 \times n\text{BaI}_2$ , для повышения эффективности улавливания радиойода, присутствующего в ГРО в виде соединений, связано с комбинацией процессов:

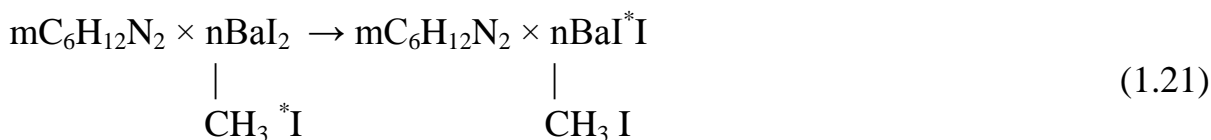
1) химическим взаимодействием ( $^*\text{I}$  - радиоактивный изотоп йода)



2) изотопным обменом между молекулами



3) изотопным обменом внутри молекулы комплекса



Кроме йодида бария в качестве комплексообразователя используют йодид стронция, или йодид цинка, или йодид свинца. При этом снижается летучесть и унос по сравнению, например, с триэтилендиамином  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_2$  (ТЭДА), повышается сорбционная емкость [160].

В [161] предлагается угольный сорбент с размером зерен 1,5-3,5 мм; объемом микропор 0,35-0,60  $\text{см}^3/\text{г}$ ; объемом транспортных пор 0,15-0,35  $\text{см}^3/\text{г}$ ; содержащий триэтилендиамин и йодид калия или бария. Импрегнирующий раствор имеет следующий состав, масс. %: ТЭДА – 2-3; йодид калия или бария – 0,8-1,5; дистиллированная вода – 95,5-97,2. Развитая транспортная пористость (мезопоры с размерами 1,5-1,6  $\times$  <100-200 нм и микропоры с размерами  $\times$  >100-200 нм) обеспечивают благоприятную диффузию хемосорбционной добавки

внутри пористой структуры и снижает аэродинамическое сопротивление сорбционного слоя. Эффективность очистки у полученного импрегнированного сорбента по радионуклиду йода-131 достигает 99,998%, а по метилйодиду-131 - 99,97%. Сопротивление слоя высотой 5 см составило 50 Па.

В процессе переработки ОЯТ 95 % масс. от теоретического накопления йода вместе с образующимися оксидами азота и радионуклидами благородных газов выделяется в парогазовоздушную смесь и лишь небольшая часть остаётся в азотнокислом растворе в ионных формах [162]. В настоящее время общепринятой концепцией обращения с  $^{129}\text{I}$  является максимальная его отдувка в газоаэрозольную фазу в голове процесса, извлечение из газового потока с последующей надёжной изоляцией от биосферы [163]. На ряде радиохимических предприятий ("Еврокемик" в Бельгии; "Селлафилд" в Британии; "Уэст-Валли", "Барнуэлл" и "Ок-Риджская национальная лаборатория" в США) были опробованы методы улавливания газообразного радиоактивного йода жидкими поглотителями, такими, как: растворы щелочи, содержащие  $\text{NaHCO}_3$  или  $\text{Hg}^{+2}$  (меркурекс – процесс); азотнокислые растворы (йодокс – процесс); кремнийорганические соединения и т.д. [162]. Общими недостатками этих методов являются образование большого количества вторичных радиоактивных отходов и сложность аппаратного оформления. В сравнении с ними предпочтение отдаётся улавливанию йода в газовых потоках твёрдыми сорбентами. Наряду с активированными углями на заводах по переработке ОЯТ применяются сорбенты на гранулированных керамических носителях различных составов. Кроме упоминавшихся цеолитов, используются алюмогель, силикагель, оксиды титана, циркония и магния, карбид кремния и т.д. Импрегнируются они, как правило, наиболее надёжными "фиксаторами" йода – соединениями серебра.

Йодные сорбенты на основе  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{SiO}_2$  используются в атомной энергетике на протяжении уже более полувека. Отметим патент США [164], в котором представлены насыпные сорбенты из глинозема, кремнезема или их

смеси, с удельной поверхностью 5-250 м<sup>2</sup>/г, пропитанный смесью нитрата серебра и ТЭДА в соотношении 0,3-1,0 с общим содержанием 3-9% от массы керамического материала. Радиоактивный материал (йод и метидйодид) удаляется из потока газа с эффективностью до 99,95%.

Сорбент марки АС6120 (Япония) представляет собой гранулированный мелкопористый силикагель, импрегнированный азотнокислым серебром в количестве 12 масс.% [165].

Гранулированный неорганический сорбент "Физхимин" [166] приготовлен на основе крупнопористого силикагеля, который импрегнирован серебром путем обработки его водным раствором азотнокислой соли серебра. Общее содержание серебра в сорбенте составляет 3-7 масс.%, при этом 30-70% серебра восстановлено до металла азотсодержащими основаниями, в качестве которых могут быть использованы: гидразин гидрат или его соли, гидроксиламин или его соли, а также аммиак. Свойства сорбента представлены в таблице 1.6.

Таблица 1.6

Основные свойства Ag-содержащего гранулированного сорбента "Физхимин"

№ п/п	Параметр		Значение
1	Исходный материал для приготовления сорбентов		силикагель КСКГ (ГОСТ 3956-76)
2	Цвет		Серый
3	Форма		гранулы
4	Теплоемкость, Дж·кг <sup>-1</sup> ·К <sup>-1</sup>		≥ 795,5
5	Теплопроводность, Вт·м <sup>-1</sup> ·К <sup>-1</sup>		≥ 1,4
6	Насыпной вес, кг/м <sup>3</sup>		580 ± 100
7	Свободный объем, %		60 ÷ 80
8	Размер гранул, мм		0,50 ÷ 6,00
9	Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г		310 ± 20
10	Средний радиус пор, Å		55 ± 10
11	Суммарный объем пор, см <sup>3</sup> /г		1,4 ± 0,2
12	Концентрация металла в сорбенте, масс.%		3 ÷ 7
13	Сорбционная емкость, г поглощенного вещества / кг сорбента)	СН <sub>3</sub> I –	0,5 ÷ 6,0
		I <sub>2</sub> –	2,0 ÷ 15
14	Эффективность поглощения из парогазового потока, %	СН <sub>3</sub> I –	≥ 99,0 %
		I <sub>2</sub> –	≥ 99,9 %
15	Температура эффективной работы сорбента, °С		30 ÷ 300
16	Температура начала десорбции радиойода, °С		600

Сорбенты с матрицей из крупнопористого гранулированного силикагеля марки МСКГ размером 0,25-2,0 мм, пропитанной аммиакатами и нитратами d-элементов ( $Zn^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  и  $Co^{2+}$ ), рассмотрены в работе [167]. Как прокаленные, так и непрокаленные сорбенты, содержащие Cu, Zn и Ni, показали низкую степень извлечения и сорбционную емкость по  $^{131}I_2$  и, тем более по  $CH_3^{131}I$ . Среди них сорбенты с нитратами имеют больший фактор очистки (DF), чем с аммиакатами. Модифицирование сорбентов, содержащих нитраты, гидразин-гидратом (ГГ) до восстановления d-металлов, повышает степень извлечения радиойода до уровня 99,1-99,8%. Удовлетворительная степень очистки (> 99,9%) и сорбционная емкость (8-18 г  $I_2$  и до 9 г  $CH_3I$  на 1г сорбента) достигается только применением композиции d-элементов Ag-Ni в различных соотношениях и формах. Причем, обработка раствором ГГ снижает эффективность по отношению к  $CH_3^{131}I$ .

В следующем сорбенте марки "Физхимин" [168] носитель из силикагеля импрегнируется смесью серебра и никеля, причем содержание серебра составляет 1,0-2,0 масс.%, содержание никеля соответствует мольному отношению его к серебру от 2:1 до 4:1; при этом 20-30% от общего количества серебра в сорбенте восстановлено аммиаком до металла, а 85-90% от общего количества никеля в сорбенте находится в виде высокодисперсного оксида.

Данный сорбент, практически не уступающий предыдущему по эффективности улавливания разных форм радиойода, применен для оснащения фильтров АУИ-1500 и пассивной системы фильтрации межболочного пространства защитного бокса реактора, поставленной на АЭС «Куданкулам» в Индии для локализации последствий возможных аварий. Одновременно на данном сорбенте возможна локализация радиоактивных аэрозолей CsI. В связи с незначительной сорбционной емкостью данных сорбентов образуется большой объем радиоактивных материалов, которые необходимо направлять на захоронение. В [169] предложен способ отделения радионуклидов от балластной матрицы после выработки ресурса сорбентов. Показано, что в

результате обработки последних разбавленным раствором 6,0 моль/л  $\text{HNO}_3$  при температуре  $95^\circ\text{C}$  практически весь  $^{137}\text{Cs}$  (более 99%) переходит в раствор. После промывки кристаллический  $\text{Ag}^{131}\text{I}$  подвергается восстановлению в матрице сорбента до металлического серебра раствором 10,0 моль/л  $\text{N}_2\text{H}_4 \times n\text{H}_2\text{O}$  также при  $95^\circ\text{C}$ , а  $^{131}\text{I}$  переходит в раствор в количестве до 80%. На конечной стадии проводится упаривание жидкой фазы до сухого остатка.

В ФГУП "НИТИ им. А.П. Александрова" разработан сорбент с активным нитратом серебра, гранулированный носитель которого приготавливается из каолина, жидкого стекла и оксида магния методом золь-гель конверсии [170]. Эффективность удаления как  $\text{I}_2$ , так и  $\text{CH}_3\text{I}$ , меченных  $^{131}\text{I}$ , обеспечивается на уровне не менее 99,9%.

Гранулированные сорбенты марки "Термоксид-58" (размер гранул  $0,4 \div 1,0$  мм) на основе  $\text{TiO}_2$ , модифицированного 10-20 масс. %  $\text{Pb}$  (II), разработаны в ЗАО ПНФ "Термоксид" (Свердловская обл., Заречный) специально для аварийных фильтров сброса давления из защитной оболочки реакторов [171,172]. Реальные газовые выбросы при тяжелых авариях характеризуются высокими теплотехническими параметрами (температура до  $200^\circ\text{C}$ , давление до 8 МПа, влажность до 80%) и продолжительностью до 36 ч. В связи с этим применяемый сорбент для улавливания радиойода должен обладать высокой гидротермальной стойкостью в парогазовых средах.

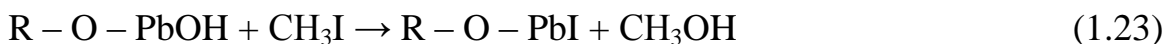
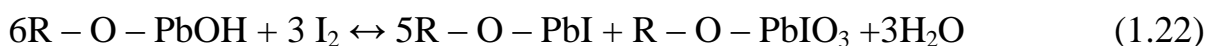
В [171] эффективность удержания летучих соединений йода из сухого воздуха или азота достигает более 99,9%. Значения емкости "Термоксида-58" по необратимо сорбированному йоду и метилйодиду приведены в таблице 1.7.

Таблица 1.7

Характеристики емкости "Термоксида-58"

Сорбат	Показатель емкости, мг/г	Температура, $^\circ\text{C}$					
		100	120	150	200	300	400
$\text{CH}_3\text{I}$	$\alpha_{\text{H}}$	74,1	95,3	105,6	98,0	95,5	47,8
$\text{I}_2$		46,4	40,7	36,3	16,3	17,2	4,6

Поглощение  $\text{I}_2$  и  $\text{CH}_3\text{I}$  проходит по реакциям:



где: R – матрица сорбента с модификатором, несущая гидроксильную группу; (R – O – PbI) – поверхностный продукт реакции метилйодида с сорбентом. Эффективность сорбента оценивается по величине коэффициента пропускания (КП), обратной степени очистки.

Как показано в [172], с увеличением влажности воздуха эффективность и сорбционная емкость "Термоксида-58" существенно снижаются.

На рис.1.10 приведены зависимости КП от влажности воздуха для сорбции  $CH_3I$  с концентрацией 25 мкг/л при линейной скорости 0,3 м/с и  $t = 100^\circ C$ .

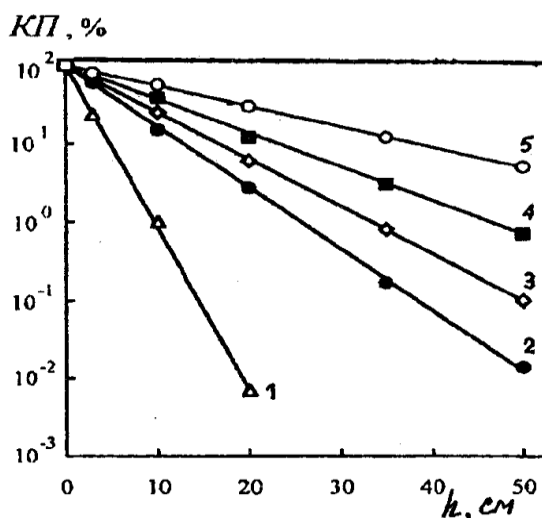


Рис.1.10. Зависимость  $K_{\Pi}$  от влажности воздуха: 1 – влажность 0%, 2 – 20%, 3 – 60%, 4 – 80%, 5 – 90%

Рассчитанная по экспериментальным данным константа скорости реакции уменьшается в ряду: 15,3 (для влажности 0%), 5,1 (20%), 3,9 (60%), 2,9 (80%) и 1,7 (90%)  $s^{-1}$ , особенно резко при переходе от "нулевой" к 20 %-ной влажности. Объясняется данный факт процессом капиллярной конденсации, приводящим к полному заполнению пор конденсатом и экранированию внутренней поверхности сорбента, который начинает работать как погружной фильтр.

В ПО «Маяк» на комплексе переработки ОЯТ для улавливания йода-129 из газоаэрозольного потока, выходящего с узла механического измельчения ТВС и растворения топлива в азотной кислоте, применяется сорбент на

основе активной  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (алюмогель), импрегнированный  $\text{AgNO}_3$  [162]. Процесс хемосорбции протекает по реакции:



Данная реакция обратима и в присутствии избытка оксидов азота может происходить выделение сорбированного йода в газовую фазу. Для исключения протекания обратной реакции процесс сорбции йода проводится в диапазоне температур 170-200 °С, не выше температуры плавления  $\text{AgNO}_3$ , равной 210 °С.

Однако химическое соединение йода с серебром в сорбенте не является окончательной формой долговременного его хранения за счёт низкой механической прочности носителя. Во избежание уноса радиоактивного йода в окружающую среду, а также учитывая высокую стоимость серебра, йод-129 выделяют из промежуточного поглотителя с целью окончательного его компактирования в надёжной, устойчивой форме. Для регенерации отработанного сорбента используют щелочной раствор гидразин-нитрата, при этом  $^{129}\text{I}$  из жидкой фазы выделяется в виде малорастворимого осадка  $\text{CuI}$  [173].

Специалистами ПО «Маяк» также для улавливания йода-129 разработан сорбент [174], отличающийся от предыдущего тем, что с целью повышения механической прочности гранул и коррозионной стойкости в агрессивных средах в качестве носителя, пропитанного азотнокислым серебром ( $\text{AgNO}_3$ ), используется карбид кремния с пористостью от 30 до 60%.

Общими недостатками гранулированных сорбентов, как и катализаторов, являются образование неравномерных каналов, резко снижающих эффективность очистки, что приводит к необходимости значительно увеличивать толщину фильтрующего слоя; склонность к механическому разрушению и истиранию в процессах эксплуатации и регенерации; недостаточная внешняя удельная поверхность и интенсивность массопередачи. Как и активированные угли, насыпные неорганические материалы не только не улавливают аэрозоли, но могут являться их источниками, особенно, при наличии в ходе эксплуатации вибронагрузок. Поэтому, по аналогии с



катализаторами, для улавливания радиоактивного йода и его соединений предложены сорбенты на основе ВПЯМ [175]. Благодаря своему жесткому керамическому каркасу и специфичной сетчато-ячеистой структуре они устраняют большинство недостатков насыпных сорбентов, обеспечивая радиальное перемешивание потока при значительно более высокой поверхности контакта фаз и минимальном газодинамическом сопротивлении (на уровне 10-20 Па при скорости газа 0,2-0,3 м/с). Меньшее влияние на их эффективность должно оказывать, как и в случае с катализаторами, явление капиллярной конденсации.

Промежуточное положение между гранулированными сорбентами и сорбентами с носителями из ВПЯМ по степени упорядоченности структуры и газопроницаемости занимает адсорбирующий фильтрующий материал, заявленный в [176]. Импрегнированные нитратом серебра блоки состоят из хаотически распределенных в пространстве жесткокрепленных между собой в точках контактов стержневидных элементов – дискретных керамических волокон на основе каолина ( $\text{SiO}_2$  45-55%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  45-55%) диаметром 2-6 мкм в сочетании с термообработанным кремнийорганическим связующим. Высокопористая структура с кажущейся плотностью 200-600 кг/м<sup>3</sup> позволяет обеспечить сочетание достаточно высокой прочности, пористости и емкости, с низкими плотностью и аэродинамическим сопротивлением материала. Эффективность очистки от  $\text{CH}_3^{131}\text{I}$  на таких сорбентах достигает 99,98% от аэрозолей – 99,96% сопротивление материала потоку газа 30 Па/(см·с).

### 1.1.3 Локализация летучих радионуклидов цезия

Наиболее значимый из 17 радиоизотопов цезия, образующихся в реакциях деления урана и плутония – долгоживущий  $^{137}\text{Cs}$  (период полураспада 30,07). Его удельная активность –  $3,2 \times 10^{12}$  Бк/г. Максимальная энергия достаточно жесткого  $\beta$ - и  $\gamma$ -излучения 514 кэВ и 661,7 кэВ, соответственно. Также в значительной мере присутствует в радиоактивных отходах продукт активации

стабильного цезия-133 –  $^{134}\text{Cs}$  ( $T_{1/2} = 2,065$  лет,  $E_{\beta}/E_{\gamma} = 658/604$  кэВ) [128].

Цезий-137, выделяясь из ядерного топлива в относительно большом количестве – примерно 1200 г в 1 т ОЯТ реактора ВВЭР при начальном обогащении урана – 3,2 % и глубине выгорания 33 МВт·сутки/кг (выход по активности – 6,2%), в большой степени определяет активность продуктов деления после длительного периода их "охлаждения" и безопасность долговременного хранения отходов. В течение 7 лет его содержание снижается всего на 10% [177]. Расчет газовых выбросов во время гипотетических аварий на АЭС дает оценочное содержание цезия при расплавлении активной зоны реактора PWR (аналог ВВЭР) в 167 кг (масса урана ~ 100 т, продолжительность выхода – 3800 с) [178].

Среди продуктов деления  $^{137}\text{Cs}$ , наряду со  $^{90}\text{Sr}$  (выход при делении  $^{235}\text{U}$  - 5,9%) и  $^{131}\text{I}$  (выход 2,9%), является одним из главных компонентов радиоактивного загрязнения биосферы и наиболее опасных радионуклидов для человека. Радиоцезий хорошо накапливается растениями, попадает в пищевые продукты и быстро всасывается в желудочно-кишечном тракте. Его среднегодовая величина для рабочего персонала  $\text{ДОА}_{\text{перс}}$  равна  $1,7 \text{ кБк/м}^3$ , а  $\text{ДОА}_{\text{нас}}$  в атмосферных выбросах – не более  $27 \text{ Бк/м}^3$  [9].

Задача выделения цезия-137 из РАО (жидких и газообразных), с дальнейшим переводом в безопасные для хранения и захоронения формы, является важнейшей на предприятиях атомной отрасли. Одновременно с ее решением создается возможность изготовления цезиевых источников  $\gamma$ -излучения, нашедших широкое применение в ядерной медицине, а также для стерилизации продуктов питания, газификации и сжижения твердых углеводородов, дезинфекции сточных вод [179].

В жидкой фазе основными процессами извлечения и утилизации  $^{137}\text{Cs}$  являются осаждение и соосаждение, сорбция и ионный обмен, экстракция – с последующей выпаркой и остекловыванием высокоактивных отходов (ВАО). Как и производство источников ионизирующего излучения (ИИИ), все

указанные технологии реализуются на ведущем российском предприятии по переработке ОЯТ – ФГУП "ПО "Маяк" [180-182].

Для извлечения цезия из растворов после экстрагирования растворенного ОЯТ (пурекс-процесс) используют гетерополикислотный метод и целый ряд ионообменных методик: на смолах, природных и искусственных гелях, цеолитах, глауконите, вермикулите, ферроцианидах Ni, Cu, Zn, K и т.д. [183].

Например, в [184] описан способ поглощения радиоцезия с помощью ионообменного сорбента – природного вермикулита, который жестко зафиксирован в конденсационной структуре пористого композиционного реакционноспособного фильтрующего материала – пенополивинилформаль.

Также для сорбции ионов цезия из растворов используют природный трепел с нанесенными на его поверхность ферроцианидами переходных металлов [185]. Минеральный трепел, распространенный во многих странах, состоит из аморфного кремнезема и глинистых компонентов, способных к ионообменному поглощению цезия. Коэффициент распределения цезия между твердой и жидкой фазами для никелевой модификации сорбента достигает значений 12800-16300 при степени поглощения ионов цезия 95,9-98,5%.

В [186] представлены неорганические сорбенты на основе природных алюмосиликатов – монтмориллонитовых глин, как естественного состава, так и модифицированных углеродом или ферроцианидом никеля, а также на природном клиноптилолите. Коэффициент распределения цезия из водных и азотнокислых растворов лежит в пределах  $(2.5 \pm 0.1) \cdot 10^3 \div (1.3 \pm 0.2) \cdot 10^4$ .

Вызывают интерес сорбенты с гранулированными носителями на основе гидроксидов титана и циркония, полученные по золь-гель технологии [187]. В работе [188] для сорбции цезия из растворов используется смешанный ферроцианид никеля-калия, нанесенный на высокоразвитую поверхность гидратированного  $TiO_2$  (промышленный носитель марки "Т-5" с размерами гранул 0,2-0,4 мм, представленной выше марки "Термоксид"). Значение коэффициента распределения цезия по фазам из имитатов ЖРО достигает

$10^{(5,6\pm 1,0)}$  мл/г, а общая сорбционная емкость не менее 270 мг/г. В [189] для очистки ЖРО от  $^{137}\text{Cs}$  и  $^{134}\text{Cs}$  предложен сорбент "Термоксид-35" на основе гранул гидратированного  $\text{ZrO}_2$  размером  $0,05\div 1,5$  мм с нанесенным  $\text{Me}(\text{I})_{4-2x}[\text{Ni}_x\text{Fe}(\text{CN})_6]$ , где  $\text{Me}(\text{I}) - \text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{NH}_4^+$ . Для предотвращения окисления и увеличения ресурса работы в состав сорбента вводят 0,2-2,0 масс. % гидразина. Коэффициент очистки достигает величины  $5,8 \times 10^5$ . Промышленный вариант сорбента "Термоксид", изготовленный по ТЗ Балаковской АЭС, имеет следующие характеристики:

1. Химический состав сорбента, масс. %: гидроксид циркония – 30; ферроцианид никеля,  $\text{Me}_{1,6}(\text{I})[\text{Ni}_{1,2}(\text{CN})_6]$  – 27; гидразин,  $\text{N}_2\text{H}_4$  – 1,1; вода – 41,9;
2. Солевая форма ферроцианида никеля – смешанная ( $\text{Na}^+, \text{NH}_4$ );
3. Гранулометрический состав сорбента, мм: 0,4 – 1,0;
4. Насыпная масса,  $\text{г/см}^3$  – 1,08.

За рубежом также используют аналогичные сорбенты, например, на основе силикагеля, импрегнированного гексаферроцианидами калия и меди [190].

Достаточно подробно изучены также ионообменные свойства цеолитов по отношению к ряду элементов I и II групп Периодической системы элементов. В работе [191] отмечается высокая эффективность природного цеолита клиноптилолита или морденита при селективной сорбции радионуклидов цезия-137 и стронция-90 из растворов ЖРО, позволяющая снизить их концентрацию в водносолевом растворе с  $10^5 - 10^7$  Бк/л до концентрации ниже уровня вмешательства. Степень сорбции радионуклида Cs-137 – 99,999%.

Для выделения больших количеств  $^{137}\text{Cs}$  из растворов от переработки ОЯТ на ПО "Маяк" ранее использовалась сорбционная технология, включающая в себя сорбцию цезия на сорбенте ФС-2 (ферроцианид меди-калия), десорбцию поглощенного цезия азотной кислотой и регенерацию сорбента [192].

В настоящее время сорбционные методы применяются в основном для получения коммерческого цезия-137 и очистки средне- и низкоактивных растворов. Наиболее перспективным для выделения цезия и стронция из ВАО

признается экстракционный метод с большей производительностью и степенью извлечения. В качестве экстрагентов применяются полиэферы (в основном гетероцепные краун-эферы) и сверхкислотный хлорированный дикарболлид кобальта (ХДК) [128,179]. Оба успешно испытаны на ПО "Маяк", где действует промышленная установка экстракционно-осадительного фракционирования рафинатов первого цикла пурекс-процесса с выделением  $^{137}\text{Cs}$  и  $^{90}\text{Sr}$ , в которой ХДК используется в смеси с разбавителем и полиэтиленгликолем (ПЭГ) [193].

Целый ряд высокотемпературных процессов, например: кальцинация, остекловывание ВАО, изготовление источников ионизирующего излучения, волоксидация ОЯТ и вскрытие твэлов в инертной среде, сопровождается выделением радиоактивного цезия в парогазовой фазе. Улавливание его возможно проводить "мокрым" способом – низкотемпературной конденсацией в системе газоочистки (конденсаторы, скрубберы, колонны Вентури и др., с последующей фильтрацией на высокоэффективных аэрозольных НЕРА – фильтрах). Однако этот способ не обеспечивает полную очистку от паров цезия, а также приводит к загрязнению коммуникаций и к образованию вторичных ЖРО, требующих дополнительной переработки.

Более привлекательным для многих исследователей является «сухой» метод фиксации цезия в различных силикатных матрицах, основанный на свойствах и структуре природных минералов, содержащих цезий.

Большинство минералов цезия являются алюмосиликатами, основной из которых – поллуцит. Природный поллуцит – водный алюмосиликат состава  $(\text{Cs}, \text{Na}) [\text{AlSi}_2\text{O}_6] \times n\text{H}_2\text{O}$ ; содержит 26-32%  $\text{Cs}_2\text{O}$ . Характерны примеси  $\text{Rb}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$  и  $\text{Tl}_2\text{O}$ . В основе кристаллической структуры поллуцита лежит алюмокремниевый каркас из связанных тетраэдров  $\text{SiO}_4$  и  $\text{AlO}_4$ , в пустотах которого размещены катионы  $\text{Cs}^+$  и  $\text{Na}^+$ , а также  $\text{H}_2\text{O}$  цеолитного характера (до 4%), причем вода не принимает участия в построении кристаллической решетки минерала, что подтверждается аналогичностью рентгеноструктурных характеристик его до и после обезвоживания [194].

Возможность проникновения воды в решетку поллуцита только при замене  $\text{Cs}^+$  на  $\text{Na}^+$  была доказана экспериментально еще в середине прошлого века [195]: синтетический чисто цезиевый поллуцит, полученный гидротермальным путем, не содержал воды и по составу отвечал формуле  $\text{Cs}_2\text{O} \times \text{Al}_2\text{O}_3 \times 4\text{SiO}_2$ . Сопоставление рентгеновских данных для природного поллуцита и искусственного безводного поллуцита, полученного высокотемпературным синтезом, также может служить косвенным подтверждением того, что вода в структуре поллуцита участвует при катионном замещении. Выполненные к настоящему времени исследования структуры и свойств поллуцита дают основание считать его состав отвечающим формуле  $(\text{Cs},\text{Na})_2\text{O} \times \text{Al}_2\text{O}_3 \times 4\text{SiO}_2 \times n\text{H}_2\text{O}$  или, сокращенно,  $(\text{Cs},\text{Na}) [\text{AlSi}_2\text{O}_6] \times n\text{H}_2\text{O}$  (теоретически  $\text{CsAlSi}_2\text{O}_6$ ).

На основании свойств и структуры алюмосиликатов цезия были разработаны методики высокотемпературной (выше  $700^\circ\text{C}$ ) хемосорбции оксида цезия алюмосиликатными материалами разных составов с образованием искусственного поллуцита и других устойчивых соединений по схеме [196]:



Исследования, проведенные в ФГУП НПО "Радиевый институт им. В.Г. Хлопина" [197-199], показали целесообразность использования аморфных пористых неорганических материалов – ПНМ ("губка", пористый шамот, изделия из муллитокремнеземистого волокна). Аморфная фаза этих ПНМ при высоких температурах взаимодействует с парами  $^{137}\text{Cs}$ , фиксируя их в устойчивых алюмосиликатных кристаллических фазах:  $\text{CsAlSiO}_4$  (кальсилит или цезиевый нефелин) и  $\text{CsAlSi}_2\text{O}_6$  (поллуцит).

"Губка" [200,201], разработанная изначально для очистки ЖРО, представляет собой скомпактированные в виде блоков алюмосиликатные полые микросферы диаметром 0,1-0,4 мм и толщиной стенки 5-10 мкм. Эти микросферы входят в состав летучих зол (около 1 масс.%), образующихся при

сжигании каменных углей на тепловых электростанциях [202]. Пористый шамот (ПШ) – легковесные огнеупорные изделия ШЛ-0,4 – производятся методом пенообразования из глин. Вырезанные из них фильтры ПШ-ТМ, прошедшие дополнительную термообработку при 1350-1500 °С в течение 3 ч, испытаны в качестве сорбентов паров цезия в процессе производства ИИИ. За 24 часа выдержки при 900°С сорбируется от 0,07 до 0,3 г Cs/г фильтра [203].

Физико-химические характеристики бескаркасных ПНМ–фильтров (БФ) с неупорядоченной структурой приводятся в таблице 1.8 [204].

Таблица 1.8

Основные физико-химические характеристики БФ

Характеристика БФ		"Губка"	ПШ-ТМ
Химический состав, % масс.	SiO <sub>2</sub>	64,9-66,3	54,8-56,9
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20,1-21,1	39,2-42,0
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,4-4,6	0,8-0,9
	MgO+CaO	1,8-2,7	0,8-1,0
	Na <sub>2</sub> O+K <sub>2</sub> O	2,1-3,5	0,3-0,7
	TiO <sub>2</sub>	0,2-0,5	1,7-2,3
Содержание аморфной фазы, % масс.		95	93-96
Открытая пористость, об.%		50-55	72-79
Кажущаяся плотность, г/см <sup>3</sup>		0,40-0,44	0,44-0,55
Предел прочности при сжатии, МПа		1,6-1,8	1,7-3,9
Температура применения (max), °С		1150	1350-1500
Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г		180	76,5,0-82,7
Основной радиус пор, мкм		3,0-6,3	6,3-37,6
Коэффициент газопроницаемости, мм <sup>2</sup>		0,03	0,65-0,68

Несмотря на значительную сорбционную емкость исследованных в НПО РИ фильтрэлементов, низкая газопроницаемость и механическая прочность приводят в процессе "насыщения" цезием к их разбуханию и разрушению.

В [205] для очистки воздуха от <sup>137</sup>Cs используют бентонит и вермикулит на бумажных подложках в качестве сорбентов и фильтрующего материала.

Улавливание радиоактивного цезия в "DUPIC" – процессе переработки ОЯТ реакторов PWR алюмосиликатными фильтрами рассмотрено в работах [206-208]. Фильтры получают пропиткой полиуретановой матрицы 25 ррi зольной пылью дисперсностью 1-150 мкм, состава, % масс.: SiO<sub>2</sub> - 62,04; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> -

25,02; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> -5,88; MgO - 0,68; CaO - 1,39; Na<sub>2</sub>O - 0,36; K<sub>2</sub>O - 2,10; TiO<sub>2</sub> - 0,09 – с последующей сушкой при температуре 95 °С и спеканием пенокерамики при t = 1200 °С. Плотность пор полученного материала 13-40/см, удельная поверхность 9,1 м<sup>2</sup>/г, открытая пористость 26 %. Источником цезия являлись соединения CsI, CsOH либо цезийсиликатное стекло, которое получали расплавлением смеси CsNO<sub>3</sub> и SiO<sub>2</sub> при t = 1100 °С. Температура в зоне улавливания паров цезия изменялась в интервале 600 ÷ 1000 °С, скорость подачи газа-носителя (воздух, воздух/SO<sub>x</sub>, воздух/NO<sub>x</sub> или Ar/4%Н<sub>2</sub>) – в пределах 2 ÷ 20 см/с. В результате реакции хемосорбции цезия образуются его устойчивые алюмосиликаты (CsAlSiO<sub>4</sub> – Cs-нефелин, CsAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub> – поллуцит и CsAlSi<sub>5</sub>O<sub>12</sub>) в различных соотношениях. Сорбционная емкость достигает 0,31 г Cs/г фильтра. В состав фильтров [209,210] кроме основных оксидов кремния и алюминия, могут входить оксиды железа, молибдена, хрома и ванадия в количестве до 15% (очевидно отходы промышленных катализаторов); по форме, кроме вспененных материалов, это могут быть пористые сферы.

Интерес к различным природным и искусственным минералам, содержащим радионуклиды стронция цезия (<sup>134</sup>Cs и <sup>137</sup>Cs) и <sup>90</sup>Sr, обуславливается также тезисом о недостаточной надежности современных методов длительного безопасного хранения радиоактивных отходов. В США, Франции, Германии и России для фиксации ВАО осуществляют их остекловывание. Однако в связи с тем, что стекло является метастабильной фазой, в последние десятилетия получили распространение разработки значительно более устойчивых – минералоподобных матричных материалов, например, стеклокристаллических [211]. Для минимизации диффузии радионуклидов в окружающую среду, матрица должна находиться в состоянии термодинамического равновесия с вмещающими породами и по своему химическому и фазовому составу должна быть максимально близка к породам места захоронения РАО [212,213]. Для иммобилизации радионуклида <sup>90</sup>Sr авторами выбраны матрицы, совместимые с реально существующими и часто



встречающимися горными породами – гранитами. Для радиоизотопов цезия ( $^{134}\text{Cs}$  и  $^{137}\text{Cs}$ ) предложены и синтезированы искусственные породы, состоящие из Cs-содержащего минерала и равновесного с ним минерала без Cs. В качестве исходных, в опытах применялись смеси: 1) Cs-кальсилита ( $\text{CsAlSiO}_4$ ) и очищенного природного нефелина ( $\text{NaAlSiO}_4$ ), 2) поллуцита из геля ( $\text{CsAlSi}_2\text{O}_6$ ) и стекла полевого шпата ( $\text{K}_{0,25}\text{Na}_{0,75}\text{AlSi}_3\text{O}_8$ ).

Эксперименты по синтезу проводились в гидротермальных условиях при температуре  $650\text{ }^\circ\text{C}$  и давлении 1.5 кбар в течение 20 суток. Содержание Cs подбиралось равным 15 вес.%. Синтезированные матричные материалы полиминеральны и состоят из минералов, по составу и стехиометрии соответствующих: 1) Cs-содержащему нефелину и поллуциту в массе нефелина и 2) поллуциту в массе (K, Na) - и (K, Na, Cs) - полевого шпата.

По результатам испытаний скорость выщелачивания Cs из матрицы на основе поллуцита и полевого шпата сравнима с таковой для Синрока – самого устойчивого на сегодняшний день матричного материала [214]. Такие полиминеральные матричные материалы на основе поллуцита с полевым шпатом, а также полевого шпата с кварцем могут служить фиксаторами цезия и стронция, значительно более устойчивыми боросиликатных стекол, и могут быть размещены в соответствующих по фазовому составу породах земной коры в пределах полигонов захоронения САО и ВАО [215].

Исследуемые в настоящей диссертационной работе фильтры-сорбенты цезия на основе ВПЯМ, в отличие от перечисленных в данном разделе, обладают более упорядоченной структурой и являются каркасными [204]. Их преимущества перед ПНМ-фильтрами, как и в случае йодных сорбентов, обусловлены жестким керамическим ячеистым каркасом с высокой внешней доступной объемной поверхностью и низким газодинамическим сопротивлением. Нанесенный сорбционно-активный слой из аморфных  $\gamma$ -оксида алюминия и кремнезема с удельной поверхностью на уровне  $300\text{ м}^2/\text{г}$  обеспечивает эффективную хемосорбцию паров цезия (до  $0,16\text{ г}/\text{см}^3$ ).

Подводя итог исследованию существующих процессов сорбционно-каталитической очистки ГРО, можно сделать заключение о том, что катализаторы и сорбенты на керамических высокопористых блочно-ячеистых носителях являются перспективными материалами и их применение будет наиболее эффективным при конверсии и улавливании летучих радионуклидов с малыми концентрациями в больших газовых потоках.

## **1.2 Получение, структура и области применения ВПЯМ**

В последние 20-30 лет высокопористые проницаемые ячеистые материалы (или пеноматериалы) на основе металлов, керамики, стекла и полимеров находят все более широкое применение в качестве фильтров для очистки газообразных и жидких сред, теплоизоляционных материалов и носителей катализаторов при решении технологических и экологических проблем в металлургии, химии и нефтехимии, энергетике, авиа- и машиностроении.

### **1.2.1 Основные методы синтеза высокопористых материалов**

Пеноматериалы известны еще с конца 30-х годов прошлого столетия. В патенте [217] описан способ получения пеностекла, вспенивание которого производится газообразующим агентом – карбонатом кальция или древесным углем – при температуре около 1650 F (~ 900 °C), выше температуры разложения агента и ниже  $t_{пл}$  стекломассы).

В [218] предложен способ получения металлической губки из алюминия, сплавов цинка, смеси железа с цинком или магния. Порообразование происходит за счет испарения добавленной в композицию более летучего металла – ртути (до 10%) при температуре не выше плавления основного металла. Полученный материал с внутренними закрытыми полостями может быть теплоизолятором, шумопоглотителем и виброгасителем. Для вспенивания металла при температуре плавления в [219] используются газовыделяющие агенты: гидриды титана и циркония, сульфат алюминия, карбонат кальция и т.д. Пенометалл, полученный выщелачиванием раствора каустической соды из

никель-алюминиевых расплавов [220], уже позиционируется, как катализатор процессов гидрирования органических соединений.

Керамические ВПЯМ (пенокерамика) при более низкой теплопроводности и механической прочности, чем у металлических, имеют более высокую химическую стойкость и огнеупорность, обеспечивают более прочное сцепление основы с вторичным покрытием и достижение необходимой удельной поверхности и структуры последнего.

Получают керамические высокопористые материалы следующими способами: введением в исходную массу с последующим удалением (испарением, возгонкой, растворением, выжиганием) порообразующих добавок; добавлением в керамические суспензии пенообразователей (ПАВ) или отдельно приготовленной пены; пропусканием через суспензию или расплав воздуха; образованием в суспензии или расплаве пузырьков газа в результате химической реакции взаимодействия или диссоциации; вспучиванием в ходе термической обработки всей массы или отдельных её компонентов [94,221].

В [222] выделены 3 метода синтеза макропористой пенокерамики: прямое вспенивание, темплатный синтез и дублирование структуры полимерных матриц или репликация – термин, принятый в зарубежной литературе.

Материалы, синтезированные прямым вспениванием воздухом или газом, имеют в основном закрытую макропористость порядка 30-80 % при размере пор от 10 мкм до 1,2 мм с одной непрерывной твердой фазой, и используются преимущественно в качестве теплоизоляции. Недостатки такой пенокерамики – термодинамическая нестабильность жидкой пены, зависящая от количества и размера пузырьков газа, плотности и вязкости пеномассы. Проблемой является получение материалов с однородной упорядоченной структурой.

Темплатный синтез заключается в приготовлении двухфазного композита из непрерывного керамического прекурсора и диспергированной "жертвенной" фазой, которая гомогенно распределена в его матрице и затем удаляется тем или иным способом. Пористость получаемых материалов: 20-90%, размеры

пор: от 1 до 900 мкм. Например, в [223] предложен высокопористый ячеистый материал, в котором темплатные сферы из парафина, мочевины, гидрокарбоната аммония или льда, распределенные в композите, сдавливались в пресс-форме и/или подвергались вибрации для образования перешейков между ними. После упрочнения заготовки темплат удаляется вытапливанием, растворением, сублимацией или расплавлением, а на его месте после спекания керамики формировалась система сообщающихся макропор. Также примером продукта темплатного синтеза могут служить высокопористые блочные изделия на основе алюмосиликатных мезопористых материалов с использованием в качестве темплатирующих мицеллярных структур неионогенных ПАВ на основе стеариновой кислоты и полиэтиленоксида, удаляемых пиролизом [224]. Недостаток таких изделий – низкие прочностные показатели и довольно сложный технологический процесс.

Самым распространенным и наиболее технологичным в производстве макропористой керамики является метод репликации, открытый в 1961 г. Шварцвальде и Сомерсом [225]. Представленный пеноматериал на основе керамического порошка (циркон, муллит, тальк, диоксид кремния, оксид алюминия) и связующего (алюминат кальция, фосфорная кислота и силикат натрия) после термообработки воспроизводит структуру выгорающего при этом полимерного прекурсора. В качестве последнего из многих вариантов был выбран массово выпускаемый тогда и применяемый до настоящего времени открытоячеистый пенополиуретан (ППУ). По сути данный метод является разновидностью метода выгорающих добавок в комбинации с технологией шликерного литья. Керамический тиксотропный шликер, сцепляясь с поверхностью матрицы из ППУ, образует после ее деструкции в процессе высокотемпературного синтеза прочно спеченный каркас, являющийся негативной репликой прекурсора. Полученные ВПЯМ, как и в темплатном синтезе, можно назвать структурированными с определенным порядком. Они становятся высокопроницаемыми и имеют непрерывность как по твердой

керамической фазе, так и в системе сообщающихся макропор. Открытая пористость доходит до максимального уровня – 95% [226], а размеры регулируемых транспортных макропор составляют от 100 мкм до 3,5 мм в зависимости от плотности применяемого ППУ (от 80 до 8 ppi, соответственно). Применяются керамические ВПЯМ в качестве фильтров для очистки газов и жидких сред от вредных примесей и как носители гетерогенных катализаторов.

Разработка репликационных ВПЯМ в России началась с середины 1970-х годов академиком РАН Анциферовым В.Н. с сотрудниками, когда был заявлен способ получения пористого металла [227] и сформулированы основы синтеза высокопористых проницаемых алюмосиликатных материалов [228].

В настоящее время активные исследования и производство ВПЯМ осуществляются в уже упоминавшихся Научном центре порошкового материаловедения (НЦ ПМ, г. Пермь) [229], Белорусском НПО порошковой металлургии (НИИ ПМ, г. Минск) [230], институте катализа СО РАН (г. Новосибирск) [231] и в РХТУ им. Д.И. Менделеева.

В Менделеевском университете изучение направленного синтеза керамических ВПЯМ методом воспроизведения структуры ППУ проводится с начала 2000-х годов. Первые корундовые (на основе  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) ВПЯМ получены проф. Лукиным Е.С. и проф. Козловым А.И. [232]. Дальнейшие исследования развивались в НОЦ "Катализ" под руководством проф. Грунского В.Н. в направлении создания керамических высокопористых ячеистых материалов с повышенной механической прочностью и развитой поверхностью [233-235].

### 1.2.2 Структурные особенности высокопористых и высокопроницаемых ячеистых материалов

Высокая эффективность массообменных устройств на основе ВПЯМ в различных процессах обусловлена, в первую очередь, их уникальными структурными характеристиками. На рис. 1.11 приведены изображения структуры материалов, синтезированных указанными в предыдущем разделе методами в порядке возрастания среднего размера макропор [236].

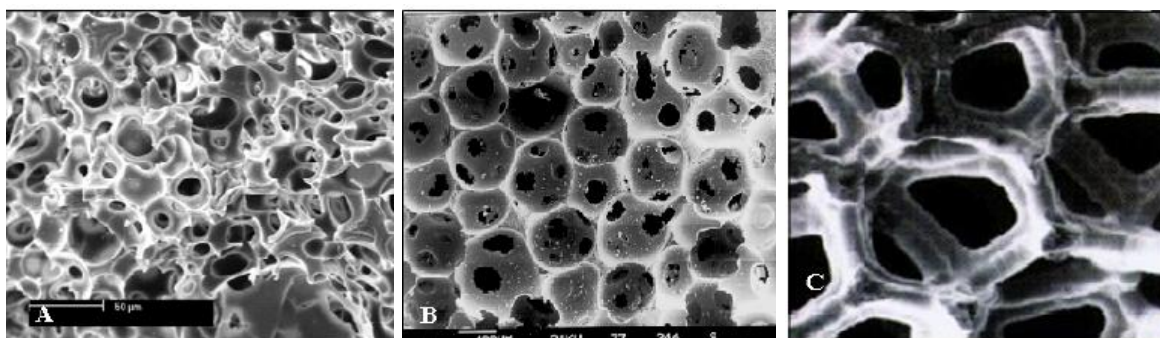


Рис.1.11. Пористая структура пенокерамики, синтезированной разными методами: А - темплатный синтез, В - прямое пенообразование, С - репликация

В качестве структурообразующей матрицы для всех ВПЯМ в основном используется эластичный ретикулированный ППУ. Структура его ячеек в различных идеализированных представлениях (кубическая, гексагональная, в виде упаковки многогранных усеченных призм, ромбических и пентагон-додекаэдров, тетракайдекаэдров-ТТКД) подробно описана Гибсон и Эшби [237]. Последняя модель многогранных ячеек (8 шестиугольников и 6 квадратов) с наиболее плотной упаковкой в объеме, предложенная лордом Кельвином еще в 1887 году, используется в [238] для описания структуры металлических ВПЯМ (рис.1.12).

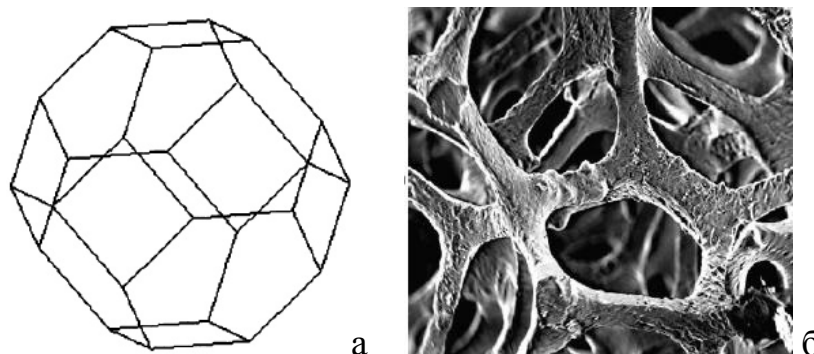


Рис. 1.12. Металлическая губка: а - ТТКД - модель ячейки, б - структура

В работе [239] авторы принимают более простую и наглядную для описания параметров ячейки модель пентагондодекаэдра. Структура ППУ представляется в виде пространственного каркаса, образованного перемычками, соединяющимися в узлах по четыре, имеющими в поперечном сечении форму криволинейного треугольника (рис. 1.13а), и может рассматриваться как имеющая ближний порядок совокупность элементарных

эллипсоидных ячеек, по форме весьма близких к правильному додекаэдру. Грани полиэдра имеют форму правильного пятиугольника, в вершинах которого расположены узлы, а ребрами являются перемычки (рис. 1.13б [95]). У каждой ячейки двенадцать окон, соединяющих её с двенадцатью соседними. Поскольку структура исходного ППУ воспроизводится в готовом материале, то те же структурные параметры будут, очевидно, характеризовать и ВПЯМ, кроме различия в состоянии их поверхности и формы. Изображение узла ячейки керамической реплики ППУ (ВПЯМ) приведено на рис. 1.13в [204].

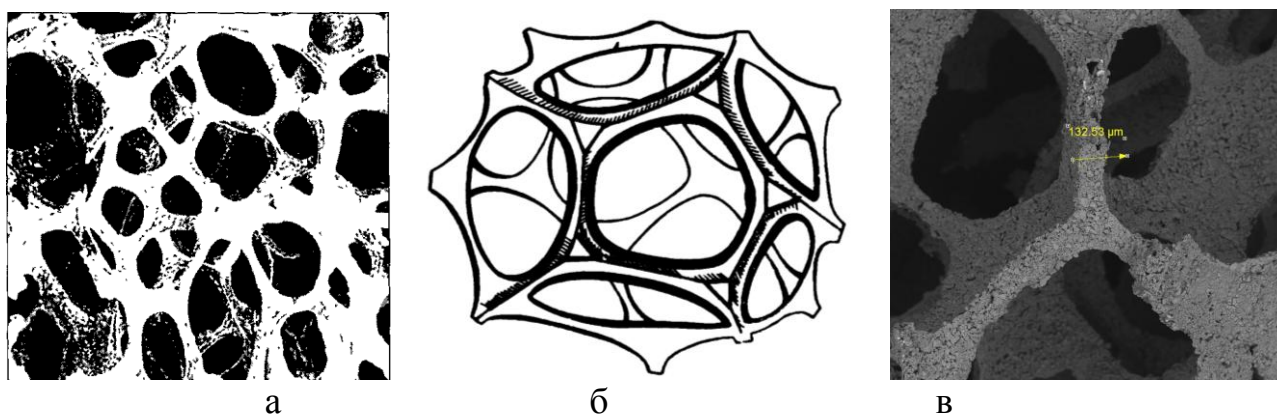


Рис. 1.13. Структура ППУ и ВПЯМ: а - общий вид, б - ячейка, в - узел ячейки керамической реплики ППУ (ВПЯМ)

Общая пористость ВПЯМ включает в себя, наряду со свободными объемами ячеек (макропористость), также образовавшиеся вследствие термодеструкции исходного ППУ каналы внутри перемычек и микро- или мезопористость их стенок. Они не содержат в себе элементов, подобных протяженным капиллярным каналам. По этой причине течение жидкости (газа) в объеме ВПЯМ рассматривается как обтекание элементов керамического каркаса [240].

Необходимо отметить, что ППУ даже лучших производителей имеет разброс в плотности пор до 30%. В [241] для получения более однородных по структуре полимерных матриц с точно заданным размером пор и перемычек применены методы 3D-печати (термоэкструзионная и стереолитография). Макропористую керамику на основе  $\text{Ca}_{(3-x)}\text{M}_{2x}(\text{PO}_4)_2$  с заданной архитектурой получали методом репликации из высококонцентрированной суспензии (ВКС), содержащей порошок смешанного фосфата кальция и щелочного металла.



Полимерная форма имела архитектуру структуры Кельвина с плотной упаковкой усеченных октаэдров (рис. 1.14а). Важным ее отличием от ППУ, по мнению авторов, является также наличие сквозных взаимосвязанных направленных каналов пор (рис. 1.14б), которые обуславливают повышенную проницаемость синтезируемых керамик. Пористость получаемых структур составляет  $65 \div 80 \%$ ; перегородки имеют толщину до 1000 мкм – значительно большую, чем диаметр пор ( $50 \div 800$  мкм) (рис.1.14.в); сопротивление потоку таких материалов больше, а удельная объемная поверхность меньше, чем у ВПЯМ на основе ППУ при сравнимой механической прочности.

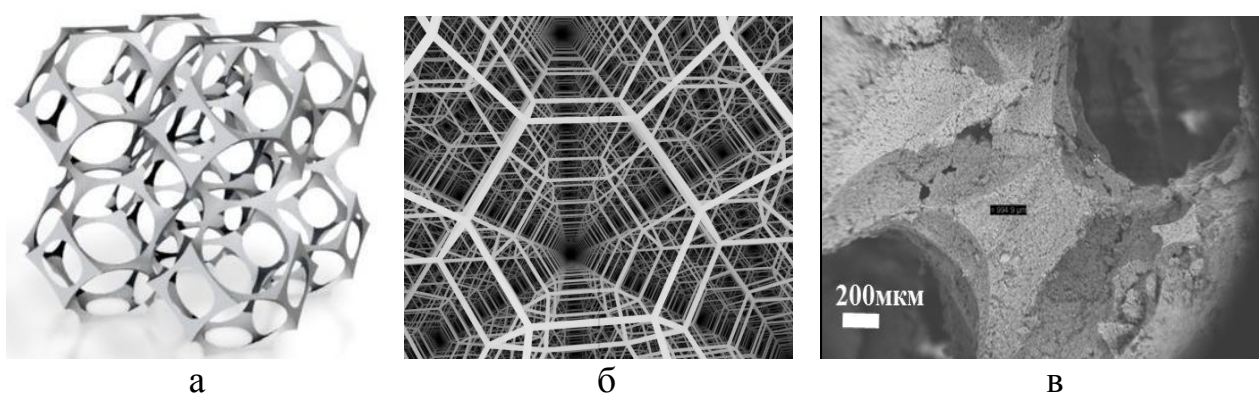


Рис.1.14. Ретикулированная структура Кельвина: а - плотная упаковка усеченных октаэдров, б - направленные каналы, в – керамическая реплика

### 1.2.3 Керамические высокопористые блочно-ячеистые носители гетерогенных катализаторов

Практически во всех современных монографиях по катализу и технологии керамики уделено внимание получению, свойствам и применению ВПЯМ, представляющих особый класс пористых проницаемых материалов. [221,242].

Самое масштабное применение керамические ВПЯМ различных составов (на основе  $Al_2O_3$ ,  $ZrO_2$ ,  $SiC$ ) находят в качестве фильтров для рафинирования расплавов металлов. Керамические фильтры, установленные непосредственно в сливных лотках, работают при температурах до  $1700\text{ }^{\circ}C$  и очищают расплавы от интерметаллических включений исходных материалов, шлака и оксидов, а также от фрагментов огнеупоров, используемых для футеровки печных камер и



разливочных ковшей в производстве алюминия, стали, чугуна и некоторых жаростойких сплавов [91, 243-246]. Удаление таких включений и нанесение на фильтр модификаторов позволяет получать не только более чистые и гомогенные сплавы, но и сплавы с регулируемым составом и микроструктурой.

Наиболее перспективным, на наш взгляд, является применение керамических ВПЯМ в качестве носителей катализаторов, наиболее наглядно иллюстрирующем их преимущества перед катализаторами других структур.

Сетчато-ячеистая структура и свободно доступные открытые поры делают такие материалы одинаково проницаемыми для потока в любом направлении, чего нет, например, в блочных сотовых катализаторах, где есть чёткое разделение поверхностей на непроницаемую боковую и открытую фронтальную поверхность, каналы и стенки. Явления закупорки каналов продуктами реакции для катализаторов из ВПЯМ практически не существует. Вследствие очень низкого сопротивления потоку при высокой пористости их можно применять даже в режиме естественной конвекции реагентов, что труднодостижимо для катализаторов из гранул и сотовых блоков. Постоянное изменение направления потока в макропорах, ликвидирует застойные зоны, турбулизует поток реагентов и обеспечивает их постоянное перемешивание [90]. Однородная открытоячеистая структура ВПЯМ обеспечивает возможность активного массообмена во всем свободном объеме материала.

Именно оптимальное сочетание взаимосвязанных гидродинамических и массообменных характеристик открывает большие перспективы использования высокопористых ячеистых носителей (ВПЯН) в различных массообменных процессах: катализе и сорбции, ректификации и ионном обмене.

Изделия из кордиеритовых, фарфоровых или корундовых ВПЯМ, получаемые после спекания при температурах 1320-1550 °С, имеют минимальную удельную поверхность (~ 0,5-2,0 м<sup>2</sup>/г), что ограничивает их использование для получения катализаторов с заданным содержанием и активностью каталитических компонентов. Нанесение вторичного оксидного

покрытия на ячеистый каркас методами химического осаждения или по золь-гель технологии [247] позволяет получать ВПЯН с развитой удельной поверхностью. В качестве вторичных оксидных покрытий используют оксиды титана, кремния, циркония, церия, олова и т.д., однако базовой активной подложкой, позволяющей увеличить  $S_{уд}$  ВПЯМ с 1 до 15-20 м<sup>2</sup>/г (180-200 м<sup>2</sup>/г активной подложки) является  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Нанесение различных по своей природе активных подложек на ВПЯМ, а также их дальнейшее модифицирование, позволяет не только повысить удельную поверхность, но и придать ей гидрофильность или гидрофобность, а также необходимые кислотно-основные свойства. Например, подложка SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/ZrO<sub>2</sub> является сверхкислотой [248].

Конечной стадией получения высокопористых ячеистых катализаторов (ВПЯК) является нанесение различными классическими методами (пропитка из растворов и суспензий, химическое осаждение и соосаждение, механическое смешение компонентов и механохимия [242]) широкого ряда каталитически активных композиций: от монометаллических слоев Ni, Co, Pd, Pt, Cu, Ag и т.д. или оксидов данных металлов до композиций сложного состава типа Au/Ce<sub>0,72</sub>Zr<sub>0,18</sub>Pr<sub>0,1</sub>O<sub>2</sub> или Me<sub>0,1</sub>Zr<sub>0,18</sub>Ce<sub>0,72</sub>O<sub>2</sub>, где Me – редкоземельные металлы [249]. Известно получение каталитически-активного палладиевого покрытия методом радиационно-химического синтеза в обратных мицеллах стабильных наночастиц палладия [250].

Катализаторы на основе ВПЯМ одинаково активно проявляют себя в газофазных и жидкофазных процессах.

Для первых характерно кратное увеличение нагрузки на катализатор благодаря высокой газопроницаемости и улучшению условий тепло- и массопереноса, как в эндотермических, так и экзотермических реакциях. Высокая удельная поверхность повышает активность катализатора и в ряде случаев приводит к снижению температуры каталитического процесса.

Практически осуществлены с применением ВПЯК такие фундаментальные процессы, как: сжигание водорода, метана и пропана (пример экзотермической

реакции); паровая и углекислотная конверсия природного газа и легких углеводородов в синтез-газ (эндотермическая реакция); парциальное окисление и окислительное дегидрирование углеводородов; синтез метанола в процессе гидрогенизации оксидов углерода; селективное окисление примесей монооксида углерода в среде  $H_2$  при создании топливных элементов (PROX - процесс); окисление  $CO$ ,  $C_nH_m$ , восстановление оксидов азота и удаление следов токсических органических соединений; в экологическом катализе; прямое окисление сероводорода в серу; синтез Фишера-Тропша. Все они предполагают высокие скорости потоков реагентов и самого процесса, протекающего во внешнедиффузионной области при малом времени контакта.

Жидкофазные каталитические процессы с применением нанесенных ВПЯК всесторонне исследовались, многие из них впервые, в работах Менделеевского университета [3,251-256]. Разработанные катализаторы с нанесенными активными металлами (Pd, Ni, Co) успешно испытаны в известных процессах нитрования ароматических соединений: бензола, толуола и хлорбензола; восстановления нитросоединений молекулярным водородом: нитробензола (промышленный синтез анилина), нитротолуола, тринитробензанилида (ТНБА) и т.д.; алкилирования ароматических аминов; гидрирования канифоли и полиакрилонитрила по двойным связям; гидрооблагораживания и изомеризации моторных топлив, нитрильного каучука; гидродесульфуризации сульфатного скипидара; очистки сточных вод от неионогенных ПАВ и т.д.

#### 1.2.4 Сравнение степени использования поверхности и активности катализаторов на носителях различной структуры

После появления достоверных методов измерения удельной поверхности дисперсных тел удельную каталитическую активность стали определять отношением скорости процесса к единице поверхности [242]:

$$A = \frac{dc}{d\tau \times S} = \frac{r}{S} \quad (1.27)$$

поэтому знание степени ее использования важно для оценки эксплуатационных характеристик гетерогенных катализаторов.

Каталитические слои, исходя из их структуры, можно классифицировать как неупорядоченные, с промежуточной упорядоченностью и совершенно упорядоченные [257].

К первичным структурным параметрам зернистого (гранулированного) неупорядоченного каталитического слоя относят эквивалентный диаметр гранулы  $d_э$  и порозность  $\varepsilon$ , которая зависит от геометрической формы и размера зерен, а также их взаимного расположения в слое.

Для блочных керамических катализаторов на основе высокопористых ячеистых материалов (ВПЯМ) первичными структурными параметрами являются эквивалентный диаметр ячейки  $d_я$  и общая открытая пористость (порозность)  $\varepsilon$ . Оценивая структуру ВПЯМ, в [258] приходят к выводу, что она является более регулярной, чем у зернистых слоев и относят ее к структуре с промежуточной упорядоченностью.

Блочные катализаторы (и носители) сотовой структуры имеют совершенно регулярную структуру, параметрами которой являются эквивалентный диаметр  $d_к$  геометрически однотипных параллельных каналов и порозность  $\varepsilon$ , которая в данном случае соответствует свободному поперечному сечению сот.

Как уже отмечалось, одним из несомненных преимуществ катализаторов на основе керамических ВПЯН является большая удельная объемная поверхность неподвижного каталитического слоя. Так, керамический блочный носитель ячеистой структуры с плотностью пор 30 ppi (диаметр ячейки 0,8-1,3 мм) по данным Пенга и Ричардсона [259] в 6,3 раз превосходит по этому показателю слой из сфер ( $d = 5$  мм), в 12,7 раз – слой из сфер ( $d = 10$  мм), в 8,5 раз – гранулированный слой (размеры гранул  $d = 5$  мм,  $l = 10$  мм), в 10,7 раз – слой керамических колец Рашига (диаметр наружный  $d_H = 11$  мм, внутренний диаметр  $d_{BH} = 6-10$  мм; высота  $h = 15$  мм), в 1,8 раз – кордиеритовые блоки сотовой структуры (квадратные каналы со стороной 0,9 мм).

По рассчитанным данным гидродинамически доступной внешней объемной поверхности ВПЯК с диаметром ячейки 1,26 мм и порозностью 0,88 более чем в 2 раза превосходят катализаторы сотовой структуры ( $d_k = 1,0$  мм,  $\varepsilon = 0,59$ ) и в 3,5 раза – гранулированный катализатор (размер гранул  $d = 6$  мм,  $l = 6$  мм,  $\varepsilon = 0,3$ ) [260].

В таблице 1.9 приведены данные о доступной внешней объемной поверхности ( $S_{внеш}$ ) наиболее часто применяемых в качестве носителей катализаторов ВПЯМ из разных источников, свидетельствующие о большой компактности блочного носителя и катализатора ячеистой структуры.

Основными показателями эффективности неподвижного каталитического слоя различной структуры являются количество загруженного в слой

Таблица 1.9

Значения доступной внешней объемной поверхности ВПЯМ

Плотность пор ВПЯМ, $\rho_{pi}$	Данные [261]		Данные [262]		Данные [263]	
	$\varepsilon$	$S_{внеш} \text{ м}^2/\text{м}^3$	$\varepsilon$	$S_{внеш} \text{ м}^2/\text{м}^3$	$\varepsilon$	$S_{внеш} \text{ м}^2/\text{м}^3$
8	-	-	0,94	1098		
10	0,88	2064	-	-	0,9	1200
20	-	-	0,88	2304	0,9	1500
30	0,88	4032	-	-	0,85	2700
45	0,80	5100	0,76	5616	-	-

катализатора (объем катализатора,  $V_{кат}$ ), степень использования внутренней поверхности катализатора и гидравлическое сопротивление слоя.

Степень использования внутренней поверхности зернистого каталитического слоя  $\eta$  представляет собой отношение наблюдаемой скорости превращения ( $w_{н(с)}$ ) к скорости превращения в принятых условиях равенства концентраций и температур внутри и на поверхности зерна ( $w_{(с)}$ ) [264,265].

$$\eta = \frac{w_{н(с)}}{w_{(с)}} = \frac{th\varphi}{\varphi}, \quad (1.28)$$

где  $th$  – гиперболический тангенс, рассчитываемый как:

$$th\varphi = \frac{e^\varphi - e^{-\varphi}}{e^\varphi + e^{-\varphi}}, \quad (1.29)$$

$\varphi$  – определяющий параметр – модуль Зельдовича-Тиле:

$$\varphi = R_0 \sqrt{\frac{K}{D_{эф}}}, \quad (1.30)$$

где  $K$  – константа скорости,  $\text{с}^{-1}$ ;  $D_{эф}$  – эффективный коэффициент диффузии,  $\text{см}^2/\text{с}$ ;  $R_0$  – половина толщины плоского тела (зерно катализатора).

Модуль Зельдовича-Тиле позволяет количественно оценить влияние внутренней диффузии на протекание реакции [242, 265, 266].

Если реакция протекает в кинетической области ( $\varphi = 0..0,5$ ), внутренний перенос не оказывает заметного влияния на скорость каталитической реакции.

В переходной области протекания реакции ( $\varphi = 0,5..2,5$ ), концентрация реагирующего вещества в глубине зерна уменьшается, сохраняя в центре зерна конечное значение.

При  $\varphi > 2,5$  концентрация реагирующего вещества внутри зерна становится настолько малой, что скоростью реакции в средней части зерна можно пренебречь, и принять, что реакция практически проходит в слое определенной толщины, примыкающем к внешней поверхности зерна. В этом случае наблюдаемая скорость реакции приблизительно пропорциональна внешней поверхности зерна (область внутренней диффузии) [266].

Степень использования внутренней поверхности катализатора зависит от эффективного коэффициента диффузии, размера и формы зерна, и определяется модулем Зельдовича-Тиле.

В качестве тестовой для катализаторов различной структуры выбрана реакция окисления  $\text{SO}_2$  в  $\text{SO}_3$  [107] и приняты следующие допущения:

- в промышленных условиях реакционная смесь содержит значительный избыток кислорода, следовательно, возможно пренебречь концентрацией кислорода при радиальном проникновении его в каталитический слой;
- коэффициенты диффузии  $\text{SO}_2$  и  $\text{SO}_3$ , близки [264];
- в уравнениях кинетики окисления диоксида серы скорость реакции зависит от концентрации только одного компонента ( $\text{SO}_2$ ).

При сравнении степени использования блочных катализаторов сотовой и ячеистой структуры с традиционно применяемыми насыпными катализаторами неупорядоченной структуры в виде цилиндрических гранул или колец допускаются следующие положения [267]:

- микроструктура катализаторов на керамических носителях различной геометрической формы (гранулы, кольца) примерно одинакова;

- удельная каталитическая активность (скорость реакции, отнесенная к единице поверхности катализатора) по всему объему нанесенных катализаторов сотовой и ячеистой структуры с активным пентаксидом ванадия и для катализаторов различной геометрической формы одинакова при равном содержании  $V_2O_5$  (12 % масс.).

- при отношении объема к площади внешней поверхности блочных катализаторов сотовой и ячеистой структуры  $\frac{V_{кат}}{S_{внеш}} < 1,5$  их внутренняя поверхность равнодоступна [277,278].

Степень использования катализатора  $\eta$  рассчитана как величина, обратная  $\varphi$  – модулю Зельдовича-Тиле, при определяющем параметре  $\varphi > 2,5$  [263-265]:

$$\eta = \frac{1}{\varphi}, \quad (1.31)$$

где  $\varphi$  определяется по уравнению:

$$\varphi = \frac{V_{кат}}{S_{внеш}} \sqrt{\frac{W(C_{п})}{C_{п} \cdot D_{эф}}}, \quad (1.32)$$

где  $C_{п}$  – концентрация  $SO_2$  на поверхности катализатора,  $D_{эф}$  – эффективный коэффициент диффузии  $SO_2$ ,  $W(C_{п})$  – скорость окисления диоксида серы при его концентрации на поверхности катализатора, равной  $C_{п}$ .

После некоторых преобразований [265] уравнение (1.32) принимает вид:

$$\varphi = \frac{V_{кат}}{S_{внеш}} \sqrt{\frac{K}{D_{эф}}} \quad (1.33)$$

Степень использования блочных катализаторов сотовой и ячеистой структуры сравнивается с  $\eta$  для гранул (размер  $d = 5$  мм,  $l = 10$  мм) и колец

Рашига (диаметр наружный  $d_H = 12$  мм, внутренний диаметр  $d_{BH} = 8$  мм; высота  $h = 20$  мм).

Для гранул:

$$\frac{V_{кат}}{S_{внеш}} = 1, \quad (1.34)$$

Для колец:

$$\frac{V_{кат}}{S_{внеш}} = \frac{\pi(R^2 - r^2)h}{2\pi(R^2 - r^2) + 2\pi h(R + r)} = 0,91, \quad (1.35)$$

Для блочного катализатора сотовой структуры:

$$\frac{V_{кат}}{S_{внеш}} = \frac{d_k(1 - S_{св})}{4S_{св}}, \quad (1.36)$$

где  $d_k$  – гидравлический диаметр канала в блоке;  $S_{св}$  – свободное сечение блочного катализатора сотовой структуры (или порозность  $\epsilon$ ).

Отношение объема  $V_{кат}$  к площади внешней поверхности блочного катализатора ( $S_{внеш}$ ) сотовой структуры  $\frac{V_{кат}}{S_{внеш}} < 1,5$ .

В [268] показано, что отношение объема к площади внешней поверхности  $\frac{V_{кат}}{S_{внеш}}$  для блочных катализаторов ячеистой структуры зависит только от характерного размера перемычки ( $d_{п}$ ) носителя:

$$\frac{V_{кат}}{S_{внеш}} = 0,144 d_{п}, \quad (1.37)$$

а их порозность  $\epsilon$  находится в линейной зависимости от величины  $\left(\frac{d_{п}}{d_{я}}\right)^2$ , где  $d_{я}$  – эквивалентный диаметр ячейки ВПЯМ.

Рассчитанные значения степени использования поверхности блочных катализаторов сотовой и ячеистой структуры в зависимости от диаметра канала и ячейки при различных значениях порозности приведены в таблице 1.10 [107]. Увеличение порозности блочного катализатора сотовой структуры и уменьшение диаметра сквозных каналов в блочном катализаторе сотовой структуры приводит к повышению степени использования внутренней поверхности нанесенного блочного катализатора сотовой структуры, синтезированного на основе керамического носителя катализатора.



Степень использования внутренней поверхности ( $\eta$ ) блочных катализаторов различной структуры

Структура	$\varepsilon$	$d_k (d_{я}), \text{ мм}$	$\eta$
сотовая	0,5	8	0,2
		4	0,4
		2	0,68
	0,8	8	0,7
		4	0,9
		2	0,95
ячеистая	0,6	5	0,48
		3	0,98
		1	1,0
	0,9	12	0,3
		19	0,65
		9	1,0

При диаметре каналов  $d_k = 2$  мм и  $S_{св} = 0,8$  можно достичь степень использования внутренней поверхности блочного катализатора сотовой структуры, равной 0,95.

Внутренняя поверхность блочных катализаторов ячеистой структуры с порозностью  $\varepsilon = 0,6-0,9$  и диаметром ячейки 3-9 мм [268] используется практически полностью (99-100%).

Рассчитанные значения степени использования внутренней поверхности для нанесенных катализаторов в форме гранул и колец Рашига геометрических размеров, приведенных выше, составили, соответственно 0,40 и 0,46.

Экспериментально найдено, что условия тепло- и массопереноса в блочном носителе ячеистой структуры значительно лучше, чем в блочном носителе сотовой структуры [269]. При  $Re = 100 \div 1000$  критерий Нуссельта ( $Nu$ ), характеризующий интенсивность процессов тепло- и массопереноса между газовым потоком и поверхностью носителя, для носителей с ячеистой структурой в 3-4 раза больше, чем для сотовых носителей, следовательно, во столько же раз больше коэффициент внешнего массообмена. Эти преимущества проявляются при высоких нагрузках на каталитический слой [270].

Сравнение активности катализаторов на керамических носителях различной структуры в процессе восстановления оксидов азота аммиаком при температурах 220-230°C, проведенное в работе [271], подтверждает взаимосвязь их структурных и эксплуатационных характеристик.

Активность и эффективность работы одинаковых по объему каталитических слоев оценивали по степени превращения  $\text{NO}_x$  и по нагрузке  $\text{NO}_x$  на катализатор в реальных газовых потоках, поступающих на селективную установку обезвреживания оксидов азота на ФГУП «Завод им. Я.М. Свердлова». Результаты исследования приведены в таблице 1.11.

Процесс восстановления на гранулированных катализаторах лимитируется внутренней диффузией, на сотовых – проходит во внешнедиффузионной области протекания реакции. На ячеистых катализаторах определяющей

Таблица 1.11

Нагрузка на катализатор в зависимости от его структуры

Слои	Нагрузка на катализатор, г $\text{NO}_x$ /(г кат·ч)	Степень превращения, %
Гранулированный алюмованадиевый катализатор АВК–10	0,01	90%
Блочный катализатор ячеистой структуры (активный слой – $\text{V}_2\text{O}_5$ )	0,21	92,2%
Блочный катализатор сотовой структуры (активный слой – $\text{V-Ti-O}$ )	0,018	90%

становится кинетическая составляющая при минимальном времени подвода реагентов к активным центрам с диспергированием и перемешиванием реакционной среды, что приводит к резкому возрастанию интенсивности процесса, характеризуемой удельной нагрузкой на катализатор. При степени восстановления оксидов азота аммиаком 90,0-92,2% нагрузка на ванадиевый катализатор с носителем из ВПЯМ составила 0,21 г  $\text{NO}_x$ /г·кат·ч, что практически в 20 раз выше, чем для промышленного катализатора АВК–10 и в 10 раз выше, чем для оксидного сотового катализатора ( $\text{V-Ti-O}$ ), синтезированного в институте катализа им. Г.К. Борескова.

Взаимосвязь гидродинамических и массообменных свойств катализаторов с пенокерамическим носителем (плотность пор 10÷ 45ppi) исследовалась в [236] на примере процесса окисления СО в воздухе. В качестве активной подложки на корундовый ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) каркас наносился оксид олова и катализирующий реакцию элемент – Pt. Для сравнения использовались аналогичные по составу (см. таблицу 1.12) катализаторы на гранулированных носителях (корундовые сферы диаметром 1,5 и 3,3 мм, порозность 41 и 44%, удельная объемная поверхность – 2436 и 997  $\text{м}^2/\text{м}^3$ ) и на кордиеритовых носителях сотовой структуры (400 CPSI – число каналов/кв.дюйм,  $d_k = 1,12$  мм,  $\varepsilon = 80\%$ ,  $S_{\text{внеш}} = 2534$   $\text{м}^2/\text{м}^3$ ). Концентрация СО изменялась в пределах 1000 ÷ 2000 ppmv, расход исходной газовой смеси – 300  $\text{ч}^{-1}$ , рецикл газа с продуктами реакции 5 ÷ 200 л/мин, диаметр каталитического слоя – 15-25 мм, его длина – 50 мм.

Таблица 1.12

Катализаторы на носителях различной структуры [236]

Параметры	Ячеистые (порозность $\varepsilon = 85\%$ )				Сотовые 400 -CPSI	Гранулированные	
	10 ppi	20 ppi	30 ppi	45 ppi		сферы 3,3мм	сферы 1,5мм
Содержание $\text{SnO}_2$ , % вес.	3,3	6,4	7,1	8,9	9,5	19,9	19,4
Содержание Pt, % вес.	0,38	0,54	0,60	0,86	0,94	1,92	2,12

На рис. 1.15 приведены зависимости перепада давления от скорости потока в каталитических слоях различной структуры (сферы, сотовые и ячеистые) со сравнимой внешней (геометрической) поверхностью (1800-2500  $\text{м}^2/\text{м}^3$ ).

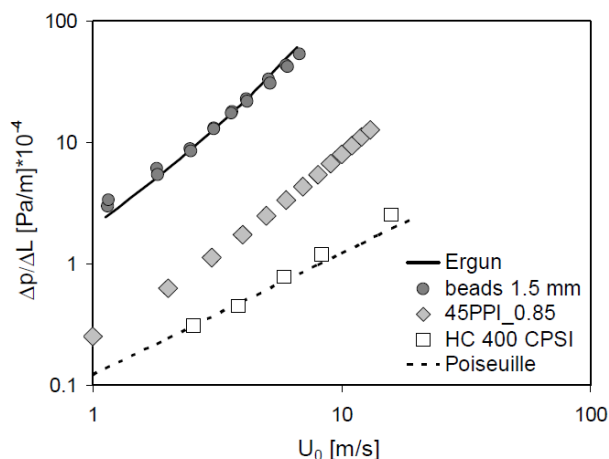


Рис. 1.15. Перепад давления в каталитических слоях различной структуры

Представленный график еще раз подтверждает место пенокерамических материалов по газодинамическому сопротивлению в ряду носителей различной структуры: между сотовыми и гранулированными.

Температура процесса для всех типов исследуемых катализаторов поднималась от 80 до 215 °С, когда скорость реакций контролируется диффузионной составляющей [236]. В этих условиях расчет объемной константы скорости, равно как и коэффициента массопередачи ( $k_v$ ,  $c^{-1}$ ) проводился по кинетическому уравнению для реакции 1-го порядка:

$$k_v = \frac{(1+R)}{\tau} \cdot \ln\left(\frac{1+R \cdot (1-X_{CO})}{(1+R) \cdot (1-X_{CO})}\right) \quad (1.38)$$

где:  $R$  – кратность рециркуляции газового потока,  $X_{CO}$  – степень конверсии монооксида углерода,  $\tau$  – время контакта, равное отношению объема каталитического слоя ( $m^3$ ) к объемной скорости газового потока ( $m^3/c$ ):

Коэффициент массопередачи, отнесенный к удельной объемной внешней поверхности  $S_{geo}$ , рассчитывался по формуле:

$$k_m = k_v / S_{geo}, \quad (1.39)$$

Сравнительные данные  $k_v$  и  $k_m$  для катализаторов с разными носителями представлены на рис. 1.16.

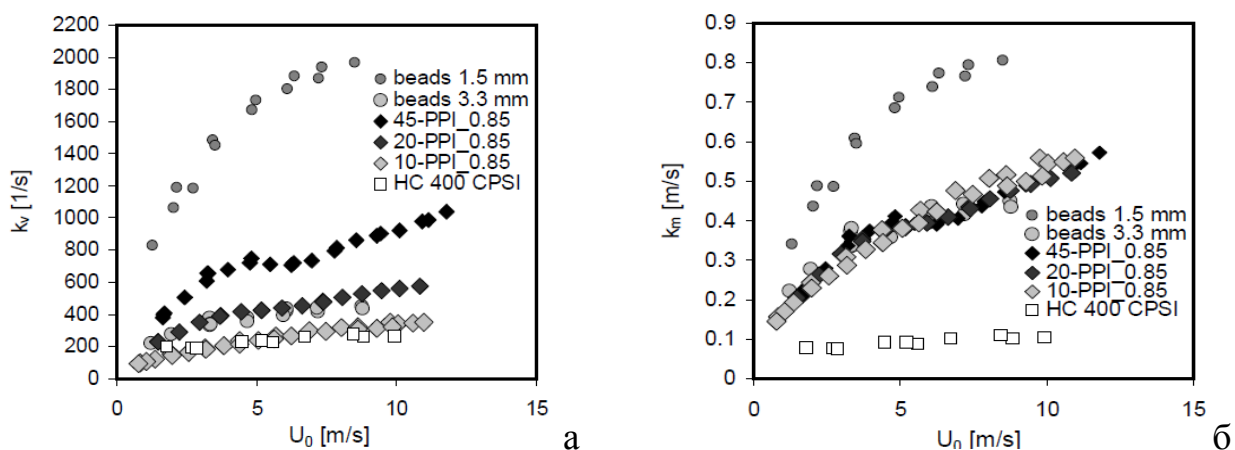


Рис. 1.16. Зависимость  $k_v$  (а) и  $k_m$  (б) от скорости потока газа для носителей разной структуры

Наименьшие их значения наблюдаются у сотовых катализаторов. Коэффициент массопередачи у катализаторов ячеистых структур практически постоянен во всем интервале  $S_{geo}$ , в то время как у сфер он растет с

увеличением  $S_{geo}$  (уменьшением диаметра).

У гранулированных катализаторов с меньшим диаметром сфер (1,5 мм) наблюдается несколько большая константа скорости реакции и интенсивность массопередачи, что можно объяснить большим содержанием платины.

Для оценки интенсивности массообмена использовались критерии подобия Шервуда ( $Sh$ ) и Шмидта ( $Sc$ ), которые в отечественной литературе называют диффузионными критериями Нуссельта и Прандтля и обозначают, как  $Nu_D$  и  $Pr_D$  [279]. Критерий (число) Шервуда представляет собой меру отношения конвективного переноса к диффузии:

$$Sh = k_m \cdot L_{char} / D_{ij}, \quad (1.40)$$

где:  $k_m$  – коэффициент массообмена;  $L_{char}$  – характеристическая длина;  $D_{ij}$  – коэффициент диффузии.

Критерий Шмидта характеризует массообмен в ядре потока, представляя собой меру отношения вязкостных и диффузионных свойств вещества потока:

$$Sc = \nu / D_{ij}, \quad (\nu - \text{кинематическая вязкость}) \quad (1.41)$$

Зависимость критерия Шервуда, рассчитанного по уравнению:

$$\frac{k_m \cdot D_p}{D_{ij}} = F_1 \left( \frac{U_0 \cdot D_p \cdot \rho}{\eta}, \frac{\eta}{\rho \cdot D_{ij}}, \varepsilon \right) = F_1(Re, Sc, \varepsilon) (= Sh) \quad (1.42)$$

от числа Рейнольдса ( $Re = U_0 \cdot L_{char} / \nu$ ) показана на рис. 1.17а ( $L_{char}$  – диаметр сфер, каналов и ячеек). На рис. 1.17.б при расчете  $Sh$  в качестве характеристической длины использовалась внешняя удельная поверхность.

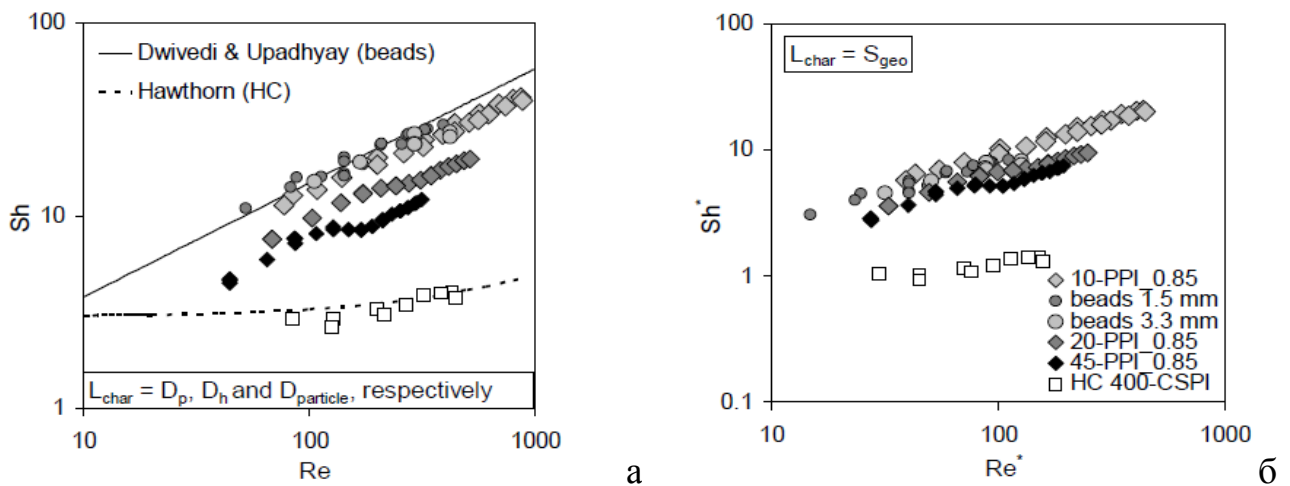


Рис. 1.17. Зависимость  $Sh$  от  $Re$  для всех типов исследованных катализаторов

Сотовые носители имеют низкие значения  $Sh$  во всем диапазоне чисел  $Re$ . У ячеистых носителей число Шервуда повышается с увеличением размера ячейки. Если пенокерамика с плотностью 20- и 45-ppr имеет величину  $Sh$  незначительно ниже, чем у сфер, то для "губки" 10-ppr значения  $Sh$  лежат выше.

В работе [3] представлены результаты применения катализатора с активным слоем никеля (10-12% масс.) на высокопористом ячеистом носителе для синтеза эндогаза (смесь  $CO$ ,  $H_2$  и  $N_2$ ) путем конверсии природного газа для создания защитной атмосферы в процессах термической (закалка и отпуск) и химикотермической (цементация и нитроцементация) обработки стальных изделий. Результаты испытаний в ЗАО «НакалПром», приведенные в таблице 1.13, свидетельствуют о пятикратном увеличении нагрузки на ВПЯК по сравнению с применяемым гранулированным катализатором ГИАП-25/3, снижении температуры конверсии и перепада давления.

Таблица 1.13

Эксплуатационные характеристики катализаторов в процессе воздушной конверсии углеродсодержащего газа для получения эндогаза

Показатели конверсии природного газа	Гранулированный катализатор ГИАП-25/3	Разработанный блочный ВПЯК с содержанием Ni 10% масс.
Температура конверсии, °С	1050	920-1000
Давление избыточное, Па	2000-3000	2000-3000
Перепад давления, кПа	10	2
Нагрузка на катализатор, м <sup>3</sup> эндогаза/(кг кат.×ч)	470	2350
Время пробега до регенерации в процессах отжига, дни.	45-55	400
Время пробега до регенерации в процессах цементации, дни	5-7	60

Таким образом, в выбранных для сравнения газофазных каталитических процессах применение ВПЯК в лабораторных [236] и опытно-промышленных условиях [3,271] за счет интенсивного внешнего массообмена, полного использования внутренней поверхности, высокой нагрузки на катализатор при больших расходах очищаемых газов и низком газодинамическом

сопротивлении, позволяет, не снижая активности каталитического слоя, уменьшить его объем,  $V_{кат}$ , а также уменьшить конструктивные габариты реактора и его металлоемкость, стоимость и энергетические затраты.

По результатам анализа литературных источников в целом можно констатировать, что приводимые данные по теории и практике применения керамических ВПЯМ для локализации ГРО крайне недостаточны и носят экспериментальный характер. Перспективы применения пенокерамики в атомной отрасли взамен существующих массообменных устройств на других носителях должны определяться оптимальным сочетанием гидродинамических и массообменных характеристик, а также соображениями радиационной безопасности и расчетом экономического эффекта.

### **1.3 Постановка задач диссертации**

Из проведенного анализа литературных и патентных источников следует, что свойства керамических ВПЯМ максимально соответствуют требованиям производств атомной отрасли к эффективности процессов утилизации ГРО с малыми концентрациями радиоактивных веществ в больших газовых потоках и легко могут быть адаптированы к их условиям с минимальным объемом образующихся вторичных РАО. Универсальные по структурным и физико-химическим свойствам высокопористые блочно-ячеистые носители после нанесения сорбционно- и каталитически-активных композиций становятся массообменными элементами полифункционального назначения.

Однако, несмотря на их очевидные преимущества, традиционные насыпные, а с 1970-х годов и сотовые носители массообменных элементов по-прежнему занимают доминирующее место в производстве и потреблении благодаря отработанной крупнотоннажной технологии и низкой стоимости. Поэтому поиск новых областей применения и накопление экспериментальных данных по эксплуатационным характеристикам ВПЯМ в различных процессах чрезвычайно важны для их внедрения и промышленного освоения.

Главным направлением настоящей работы является создание нового класса массообменных контактных устройств на основе керамических ВПЯМ, способного заменить существующие традиционные инструменты очистки газовых потоков спецпроизводств от радиоактивных примесей.

Для достижения цели диссертационного исследования поставлены следующие задачи:

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



## ГЛАВА 2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНО- МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

### 2.1 Синтез полифункциональных керамических ВПЯМ с регулируемыми структурными и физико-химическими свойствами

Технология синтеза керамических ВПЯМ дублированием структуры открытоячеистого ретикулированного пенополиуретана, выбранная в работе, является своеобразным гибридом методики холодного шликерного литья и метода выгорающих добавок. Первая ее составляющая отвечает за реологию шликера, прочностные и термические характеристики будущего готового продукта, вторая – за его структурные и газодинамические характеристики. Высокая прочность необходима для сохранения исходной формы катализаторов и сорбентов в процессах транспортировки и работы под нагрузкой, а наличие развитой пористой структуры (а именно, открытых пор) обеспечивает необходимую поверхность, на которой собственно и протекает каталитическая реакция. Получение и прочной, и пористой керамики является противоречивой задачей, где требуется поиск определённого компромиссного решения [272]. Компоненты шликера, плотность пор ППУ и состав нанесенных активных подложек подбирали в зависимости от назначения синтезируемых массообменных элементов.

#### 2.1.1 Исходные материалы и методика синтеза керамических блочных ВПЯМ разных составов

Типовая технологическая схема синтеза ВПЯМ представлена на рис. 2.1.

В качестве полимерного прекурсора использовали ретикулированный ППУ марки "Regicell" с плотностью пор от 10 до 80 ppi [273]. Средняя плотность материала составляет 0,03-0,02 г/см<sup>3</sup> при плотности полиуретана 1,2 г/см<sup>3</sup>, то есть в объеме ППУ вещества содержится 2,5-1,6 %, остальное пространство составляют пустоты [95]. Измеренные при помощи бинокулярного микроскопа размеры ячеек приведены в таблице 2.1.

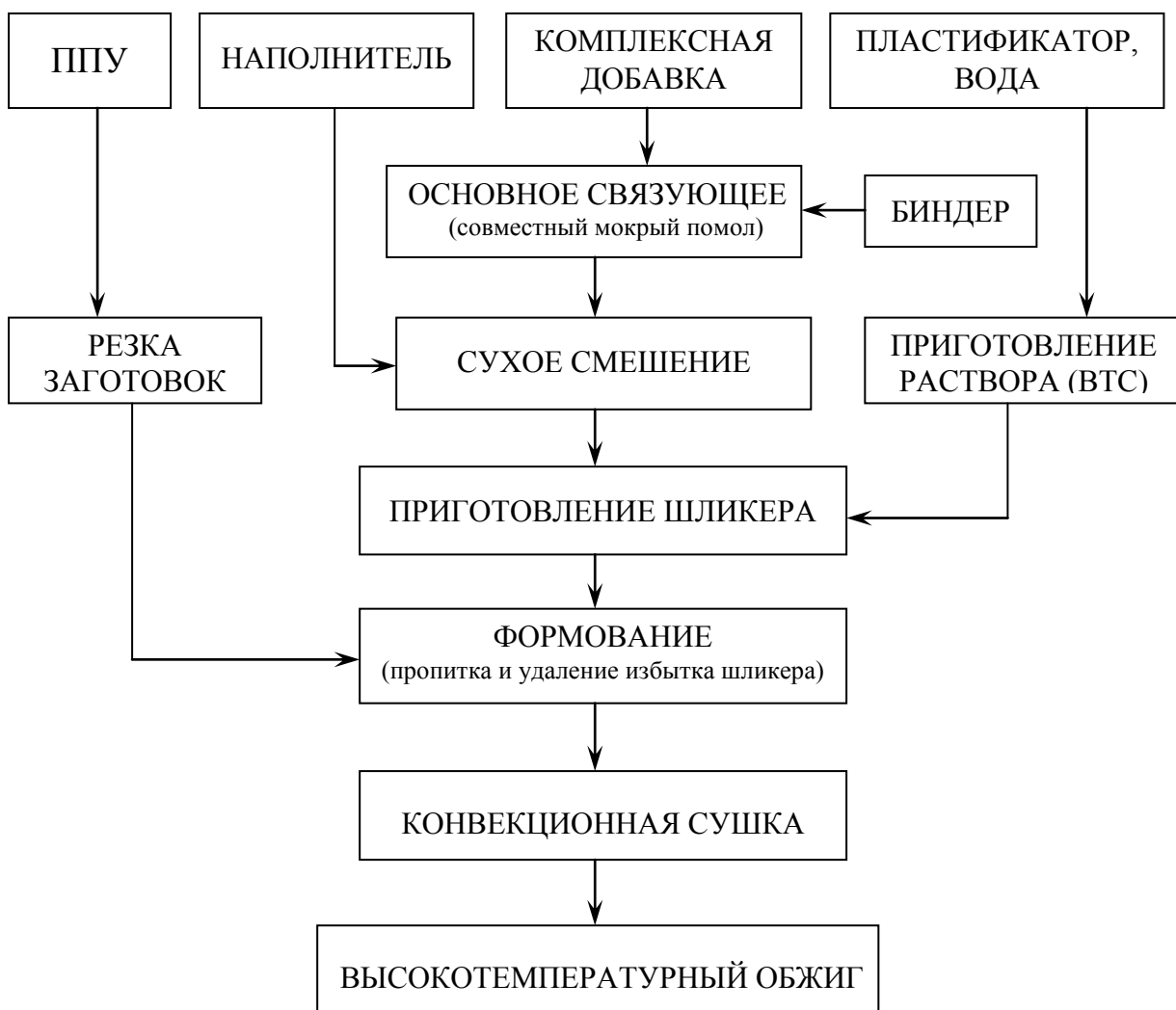


Рис.2.1. Принципиальная технологическая схема синтеза ВПЯМ

Таблица 2.1.

Марки ППУ и размеры ячеек.

Тип ППУ	Размер ячеек, мм
R10	2,5-3,5
R20	1,5-2,0
R30	1,0-1,3
R45	0,50-0,65
R60	0,25-0,35
R80	0,10-0,15

Блоки из ППУ нарезают раскаленной нихромовой проволокой на предварительные заготовки, из которых по медному шаблону изготавливают, с учетом усадки при обжиге (~10 об. %), полимерные матрицы нужного размера (рис.2.2).



Рис. 2.2. Внешний вид заготовок ППУ с различной плотностью пор

Для получения керамических матриц разных составов в составе шликера использовали следующие комбинации наполнитель – основное связующее, взятые в определенном оптимальном соотношении 50/(46,5-48,5) % масс.:

- а) электрокорунд (ЭПК) марки F 360 – глинозем ГН-1;
- б) ЭПК – алюмомагнезиальная шпинель  $MgAl_2O_4$ , синтезированная из карбоната магния и гидроксида алюминия;
- в) ЭПК – высокоглиноземистая фарфоровая масса (ВФМ) на основе глинозема, огнеупорной глины и каолина с содержанием  $Al_2O_3$  38-45 % масс.;
- г) магнезия жженая техническая REMAG AC 325 mesh –  $MgO$  тонкодисперсная квалификации "хч";
- д) плавленный диоксид циркония кубический 325 mesh – тонкодисперсный частично стабилизированный оксидом иттрия диоксид циркония (ЧСДЦ).

Все выбранные наполнители имеют высокие термомеханические характеристики и узкий диапазон зернистости ( $d_{50} = 22,8$  мкм, см. рис. 2.3), что дает возможность получать высокопрочные и термостойкие материалы с перемычками заданной пористости и низкой объемной усадкой. Некоторые свойства структурообразующих оксидов даны в таблице 2.2 [221, 237, 274-278].

Прочное спекание ВПЯМ с перечисленными основными связующими происходит при довольно высоких температурах (до 1650 °С). Для её снижения, а также для увеличения пористости и, следовательно, удельной поверхности перемычек материала вводили комплексную активную добавку,

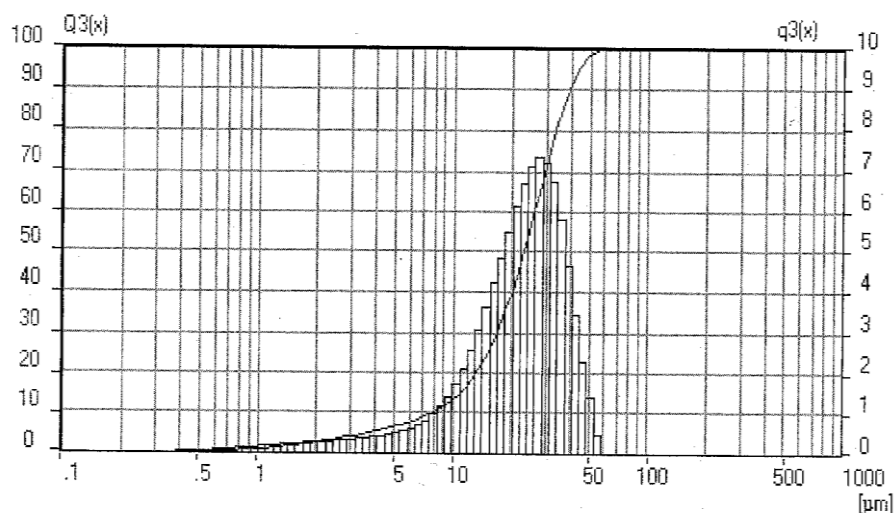


Рис.2.3. Распределение зерен наполнителя по размерам

Таблица 2.2

Характеристики структурообразующих оксидов

Параметры	Материал			
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	ZrO <sub>2</sub>
Температура плавления, °С	2050	2135	2800	2700
Истинная плотность, г/см <sup>3</sup> при 298К	3,99	3,58	3,58	5,56
Стандартная теплота образования, $-\Delta H^0 \cdot 10^{-3}$ , кДж/моль, при 298К	1676	---	602	1100
Энергия диссоциации $D \cdot 10^{-3}$ , кДж/моль	682	---	427	1450
Коэффициент термического расширения в интервале 100÷1000°С, $\alpha \cdot 10^6$ , К <sup>-1</sup>	5,9-8,0	5,6-8,4	10-14	10-7
Коэффициент теплопроводности в интервале 25÷1000°С, Вт/м·К	33-9	15-5	36-7	1,7-2,2
Микротвердость, ГПа	23	12	11	13
Температура начала размягчения, °С	1730	1920	2000	2100
Модуль упругости Юнга E, ГПа	380	260	300	200
Трещиностойкость K <sub>IC</sub> , МН/м <sup>1/2</sup>	3-4	2-3	2-3	3-4

содержащую карбид кремния, оксид магния и гидроксид алюминия в соотношении 4 : 2 : 1, в суммарном количестве 3,0-7,0 % масс. в вещественном составе связующего. Кроме упрочняющего эффекта и значительного снижения (на 100-200°С для ВПЯМ разного состава) температуры спекания за счет образования новых фаз (клиноэнстатит, алюмомагнезиальная шпинель), присутствие Al(OH)<sub>3</sub> и SiC способствует протеканию в высокотемпературной окислительной среде реакций с выделением паров воды и углекислого газа:



Потери при прокаливании гидроксида алюминия составляют 35 %, объемные изменения при окислении карбида кремния составляют 15 %, поэтому введение таких порообразователей увеличивает пористость и удельную поверхность материала.

Совместный помол основного связующего с добавкой проводили в планетарной мельнице МП 4/1 (частота оборотов в мин: планетарного диска – 50-320, размольного стакана – 90-580) корундовыми шарами с добавлением воды. Для обеспечения гомогенизации смеси вводили биндер – поливинилпирролидон (ПВП) с  $M=58000$  в количестве 0,1 % масс. После измельчения суспензию пропускали через сито, нужную фракцию сушили в сушильном шкафу при температуре 200 °С до постоянной массы. Дисперсный состав активированного механохимически упрочняющего компонента шликера (связующего с добавкой) довели до среднего диаметра 2-3 мкм (рис. 2.4).

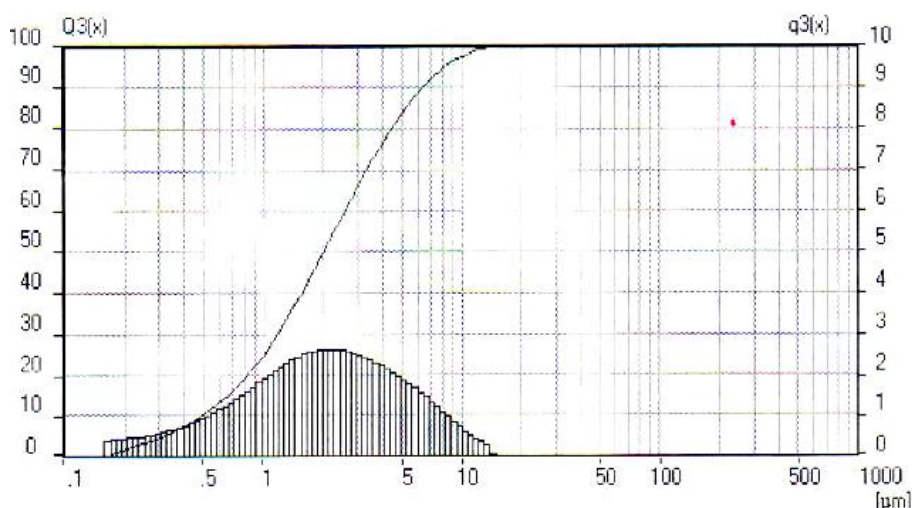


Рис. 2.4. Распределение частиц упрочняющего компонента по размерам

Высушенный материал загружали в лабораторный турбулентный смеситель L5M (производства компании SILVERSON с частотой до 6000 об/мин), вводили инертный наполнитель, расчетное количество временной технологической связки (ВТС) – 5 % - ный водный раствор пластификатора – поливинилового спирта (ПВС). Готовый шликер передавали на операцию

пропитки пенополиуретановых заготовок.

Керамический шликер должен быть тиксотропен, обладать хорошей текучестью, однородностью и седиментационной устойчивостью, а также высокой адгезией к поверхности ППУ. Эти свойства в значительной степени регулируются содержанием твердой фазы и, соответственно, его вязкостью.

Зависимости некоторых характеристик высокопористой ячеистой керамики от концентрации твердой фазы в шликере при использовании ППУ с диаметром ячейки 1,0-1,3 мм (R 30) показаны на рис. 2.5, 2.6 и 2.7.

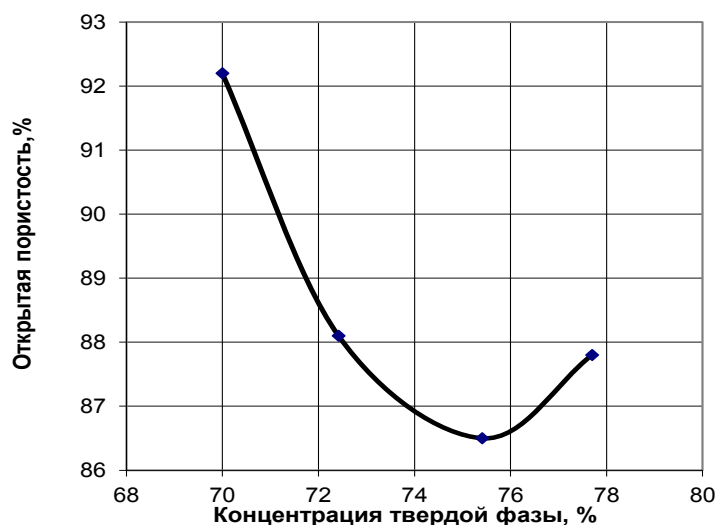


Рис. 2.5. Влияние концентрации твердой фазы в шликере на пористость ВПЯМ

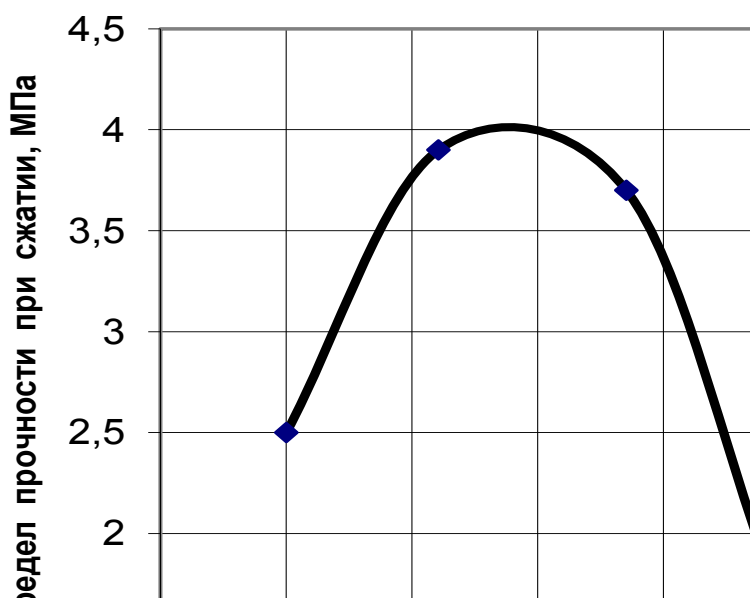


Рис. 2.6. Влияние концентрации твердой фазы в шликере на прочность при сжатии ячеистой керамики

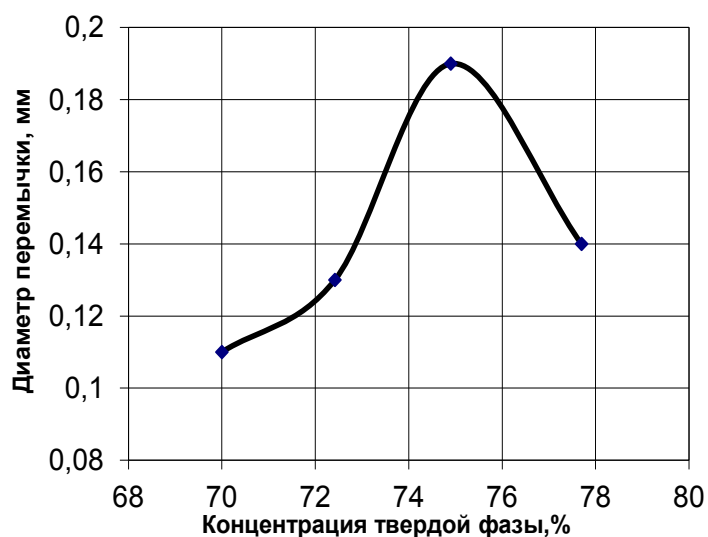


Рис. 2.7. Влияние концентрации твердой фазы на диаметр перемычек ВПЯМ

Из приведенных графиков определен наиболее технологичный интервал значений концентраций твердой фазы шликера (72-74 % масс.), позволяющий получать максимально прочное изделие (предел прочности при сжатии 3,8-4,0 МПа) с диаметром перемычки 0,12-0,18 мм при открытой пористости 87 - 88,5%. Содержание жидкой фазы (ВТС) составляет, соответственно 28-26 % масс., при этом оптимальный уровень измеренной динамической вязкости соответствует значению  $\sim 2,5$  Па·с. В ряду ВПЯМ разного состава с плотностью пор  $80 \div 10$  ррi содержание твердой фазы в шликере изменяется от 65 до 80 % масс., его вязкость находится в пределах 0,3-55 Па·с, плотность: 1,5-2,3 г/см<sup>3</sup>.

Пропитку заготовок из ППУ осуществляли путем погружения формообразующих полимерных матриц в керамический шликер с применением механического воздействия (циклы: сжатие-растяжение) до его равномерного распределения по всему объему заготовки. В перемычках пенополиуретанового образца отсутствуют поры, поэтому уплотнение отливки осуществляли при испарении дисперсионной среды в процессе сушки, а не за счет ее удаления при капиллярном всасывании в поры формы. Избыток шликера удаляли методом отжима каждой заготовки с помощью валков и перфорированных пластин. Массу заготовок контролировали на аналитических весах.

Сушку осуществляли на воздухе в естественных условиях ( $t = 20-25^{\circ}\text{C}$ , 6 ч) и с применением принудительного обдува и подогревом воздуха с помощью электрообогревателя до постоянной массы, 3 часа.

Последняя стадия – высокотемпературный обжиг – является одной из важнейших в процессе синтеза ВПЯМ, так как она обеспечивает сохранение ячеистой структуры материала при выгорании полимерной матрицы.

Для уточнения режима обжига и исключения растрескивания изделий в результате газовыделения продуктов деструкции был проведен дифференциально-термический анализ пенополиуретана (рис. 2.8).

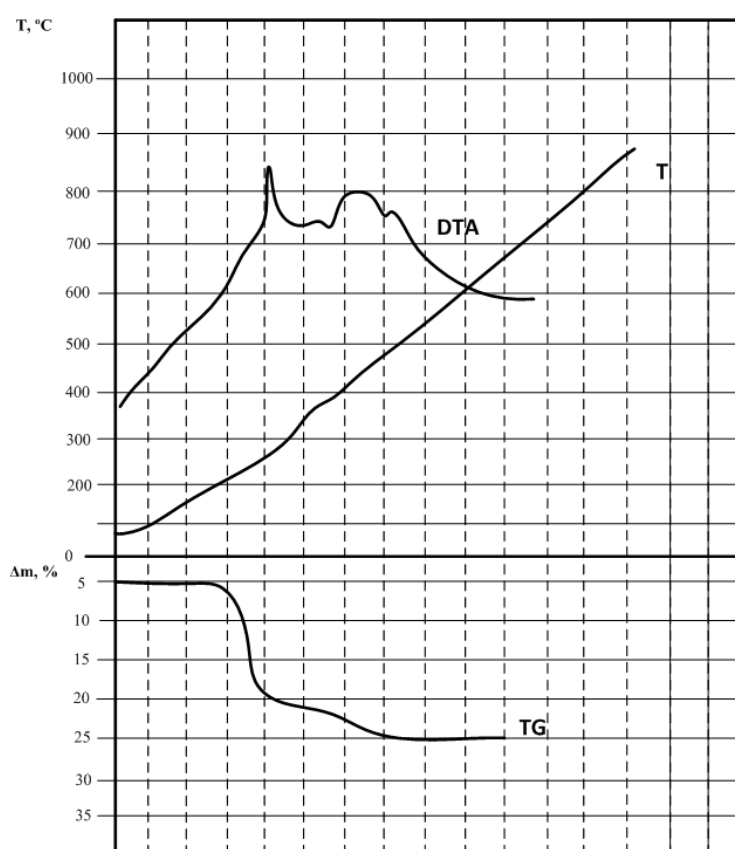


Рис.2.8. Дериватограмма ППУ марки R30.

Анализ показал, что деструкция ППУ проходит в области температур от 250-620 °С, причем интервал максимальной скорости потери массы характеризуется двумя участками температур:  $t_1 = 270^{\circ}\text{C}$  и  $t_2 = 400^{\circ}\text{C}$ .

С учетом введения добавок и процесса удаления продуктов разложения ППУ был скорректирован режим обжига ВПЯМ, проводимого в



высокотемпературной лабораторной печи VP 70/17 производства LAC, Ltd (Чехия) с программируемым регулятором "INDUSTRY HtInd-Stop": скорость подъема температуры до 660°C составляла не более 0,8°C/мин., дальнейший подъем до определенной экспериментально оптимальной температуры проводили со скоростью ~ 3°C/мин. Продолжительность обжига составляла 13-14 ч с выдержкой в течение 3 ч. Для материалов на основе  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, MgO и ZrO<sub>2</sub> (ЧСДЧ)  $t_{\text{обжига}}$  равнялась 1450°C (без добавки 1550-1650°C), для фарфоровых ВПЯМ – 1250°C (без добавки 1350°C).

Количество вводимой в связующее добавки определяли экспериментально исходя из заданного уровня минимальной прочности изделия ( $\sigma_{сж} \geq 2,5$  МПа) при данной температуре обжига: для ВПЯМ на основе корунда и фарфора оно составляло 5 % , для магнезиальных – 7,0 % , для циркониевых – 3,0 % масс.

Петрографические исследования ВПЯМ со связующими на основе оксида алюминия, диоксида циркония, оксида магния и алюмомагнезиальной шпинели показали наличие образовавшегося из компонентов добавки (после окисления карбида кремния) клиноэнстатита (MgSiO<sub>3</sub>). Его кристаллизующаяся фаза в виде волокнистых образований со средним диаметром 0,1-0,5 мкм распределяется по границам частиц связующей матрицы, которая армирует зерна наполнителя, создавая прочный каркас. В материалах на основе фарфоровой массы применение данной добавки обеспечивает повышение прочности керамики с сетчато-ячеистой структурой за счет образования эвтектики между метасиликатом магния и кремнеземом в системе MgO–SiO<sub>2</sub>, структурирующей непрерывную фазу стекла в фарфоре при обжиге [279]. В образцах корундовых ВПЯМ с тонкодисперсным связующим (ГН-1) определяются незначительные количества алюмомагнезиальной шпинели, образование которой в процессе обжига, начиная с температур 900-1000 °С, является термодинамически конкурентным процессом по отношению к образованию MgSiO<sub>3</sub>. Значения энергии Гиббса ( $-\Delta G$ ) нижеследующих реакций (2.3) и (2.4) в данных условиях сопоставимы и находятся на уровне 30

кДж/моль [280]. Кристаллы  $MgAl_2O_4$  за счет линейного расширения заполняют поровое пространство материала и образуют с глиноземом твердые растворы широкого состава, тем самым также способствуя уплотнению и упрочнению перемычек каркаса.



На рис. 2.9 – 2.12 изображены общая структура ВПЯМ с разными размерами ячейки и структура их перемычек разных составов.

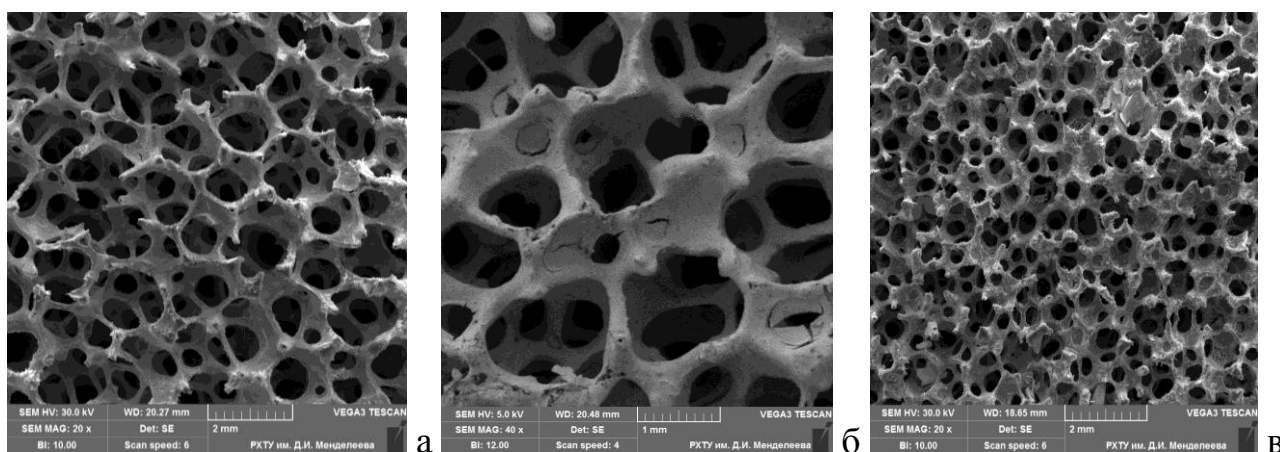


Рис. 2.9. Общий вид ВПЯМ: а,б - плотность пор 30 ppi, в - 45 ppi

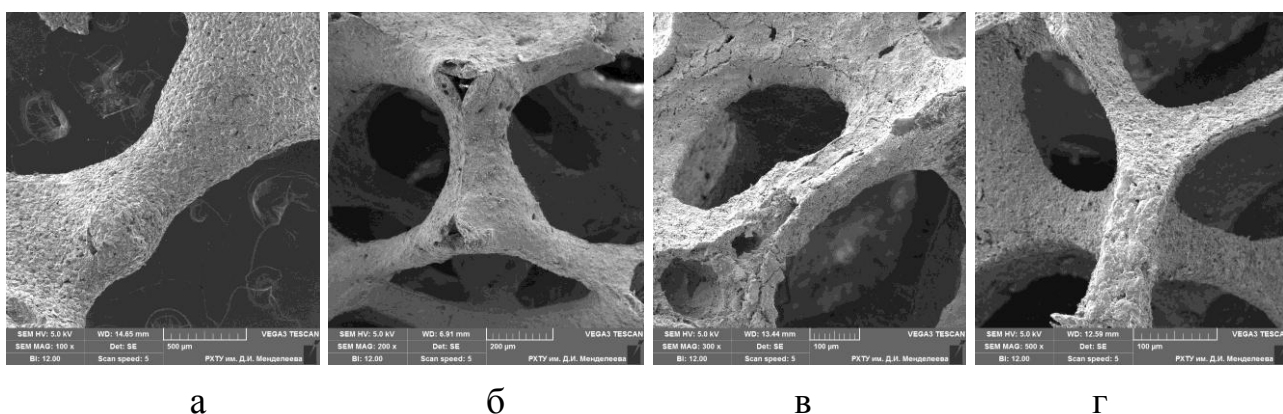
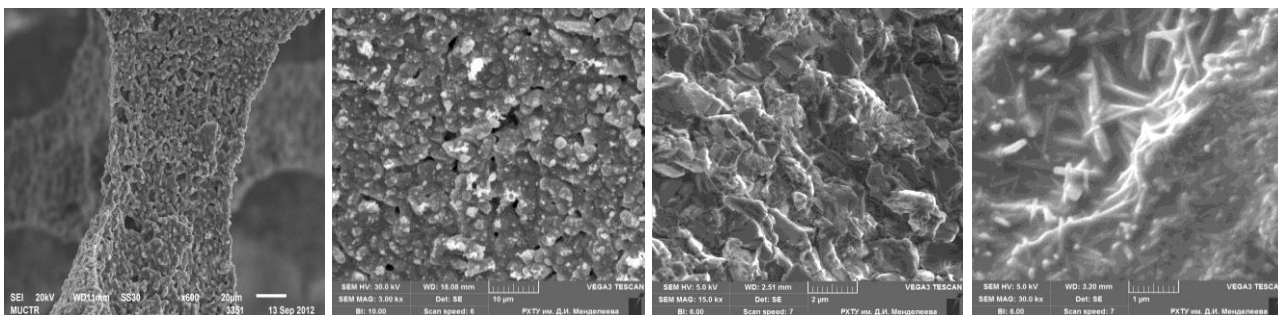
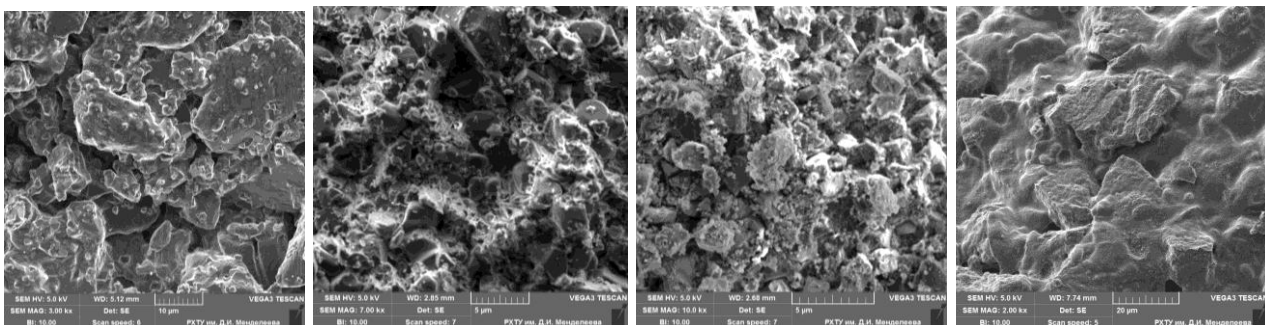


Рис. 2.10. Перемычки ВПЯМ: а - 20 ppi, б - 30 ppi, в - 45 ppi, г - 60 ppi

Размеры ячеек у ВПЯМ с плотностью пор 20, 30, 45 и 60 ppi соответствуют приведенным в таблице 2.1 размерам ячеек исходного ППУ, а толщина их перемычек составляет 500, 160, 120 и 60 мкм, соответственно (рис.2.9, 2.10).



а б в г  
Рис.2.11. Поверхность перемычки корундового ВПЯМ (45 ррi), отснятая с разными увеличениями: а -  $\times 600$ , б -  $\times 3000$ , в -  $\times 15000$ , г -  $\times 30000$



а б в г  
Рис.2.12. Поверхность перемычек ВПЯМ на основе: а -  $ZrO_2$ , б -  $MgO$ , в -  $MgAl_2O_4$ , г - фарфор

SEM изображения подтверждают данные петрографического анализа. На снимках можно видеть зерна наполнителей всех видов исходного размера (15-30 мкм), частицы связующего размером до 2 мкм (рис. 2.11 б-в и 2.12 а-г) и новые фазы клиноэнстатита и шпинели размерами 0,1-0,5 мкм (рис. 2.11 г).

Внешний вид синтезированных образцов ВПЯМ с разными размерами ( $d = 15-60$  мм,  $h = 7-100$  мм) и плотностью пор, подготовленных для нанесения активных подложек и сорбционно-каталитических слоев, показан на рис. 2.13.



Рис. 2.13. Образцы ВПЯМ разных составов и размеров

## 2.1.2 Инструментальные методы исследования и основные характеристики синтезированных ВПЯМ

Для исследования характеристик исходных компонентов и синтезированных ВПЯМ использовались следующие методы [281-283]:

*Гранулометрический состав* сухих порошков определяли на лазерном дифракционном анализаторе "Анализетте 22" фирмы FRITSCH с блоком MicroTес и программным обеспечением WINDOWS™ в диапазоне 0,1-600 мкм.

*Динамическую вязкость шликеров* контролировали на синусоидальном вибровязкозиметре AND SV-100. Диапазон измерений: 0,3-100 Па·с. Измерение температуры: 0-160°C. Частота вибрации сенсорных пластин-30 Гц.

*Объемную усадку* образцов ВПЯМ рассчитывали по формуле:

$$\Delta V/V, \% = [(V_0 - V_1)/V_0] \cdot 100, \quad (2.5)$$

где  $V_0$  – объем образца после сушки;  $V_1$  – объем образца после обжига.

*Общую пористость*  $\Pi_{\text{общ}}$  или *порозность*  $\varepsilon_{\text{общ}}$  (%) считали по выражению:

$$\Pi_{\text{общ}} = (1 - \rho_{\text{отн}}) \times 100 = (1 - \rho_{\text{ср}} / \rho_{\text{и}}) \times 100 = [1 - V_{\text{кк}} / (V_{\text{кк}} + V_{\text{п}})] \times 100 \quad (2.6)$$

где  $\rho_{\text{отн}}$  – относительная плотность образцов, равная отношению средней плотности  $\rho_{\text{ср}}$  (г/см<sup>3</sup>), определяемой гидростатическим взвешиванием, к истинной плотности материала  $\rho_{\text{и}}$  (г/см<sup>3</sup>), определяемой пикнометрическим методом;  $V_{\text{кк}}$  – объем перемычек керамического каркаса,  $V_{\text{п}}$  – объем макропор.

*Механическую прочность* ВПЯМ оценивали по *пределу прочности при сжатии* ( $\sigma_{\text{сж}}$ ) образцов в форме цилиндров размерами d×h: 30 × 30 и 50 × 50 мм на испытательном прессе К-44 с максимальным усилием 500 кг.

*Петрографические исследования* порошков сырьевых материалов и измельченных образцов керамики выполняли методом иммерсионного анализа в проходящем свете на оптическом поляризационном микроскопе марки "Полар Р-211". Фиксировали фазовый состав, равномерность распределения компонентов, форму и размер частиц, степень их агрегации.

*Дифференциальный термический анализ* проводили на дериватографе системы Ф. Паулик, И. Паулик, Л. Эрден, марки ОД-103 фирмы MOM с одновременной записью кривых нагревания исследуемых образцов ( $T$ ), изменения массы ( $TG$ ), скорости изменения массы ( $DTG$ ) и разности температур между эталонным и анализируемым веществами ( $DTA$ ). Эталоном служил  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , прокаленный до  $t = 1600^\circ\text{C}$ . Скорость подъема температуры составляла  $5\text{-}10^\circ\text{C}/\text{мин}$ .

*Газодинамическое сопротивление* катализаторов, сорбентов и элементов ФИО тестировали на установках по определению их эффективности в соответствующих процессах, оснащенных приборами измерения перепада давления.

*Морфологический анализ* проводили на сканирующем (растровом) электронном микроскопе Vega 3 фирмы Tescan с катодом из гексаборида лантана ( $\text{LaB}_6$ ) в режиме высокого вакуума. Методика исследования заключается в сканировании поверхности образца сфокусированным пучком электронов с одновременной регистрацией возникающих при взаимодействии с атомами образца вторичных и/или отражённых электронов [284].

Предварительно на образец напыляется тонкий слой углерода (до 15 нм) для создания проводящего покрытия. Съёмку проводили с использованием детектора Эверхарта-Торнли для вторичных электронов (SE), а также коаксиального полупроводникового детектора отражённых электронов (BSE). Ускоряющее напряжение при съёмке в режиме SE составляло 5 кВ, в режиме BSE – 20 кВ; ток зонда подбирали в процессе съёмки. Увеличение – до 30 кх.

Съёмка в режиме SE позволяет получить топографически контрастные "рельефные" изображения, тогда как изображения, полученные в отражённых электронах, являются фазово-контрастными, что объясняется увеличением выхода отражённых электронов из образца с ростом среднего атомного номера. Области, состоящие из более тяжёлых элементов, выглядят на таких фотографиях более светлыми, и тем светлее, чем больше средний атомный

номер элементов в этой области. Таким образом, использование обоих типов детекторов позволяет выявить как микроструктуру образца, так и сделать выводы о характере распределения в нём различных фаз.

*Электронно-зондовый микроанализ (ЭЗМА)* заключается в сканировании поверхности образца с помощью электронного микрозонда – пучка электронов и определении элементного состава на поверхности образцов по энергии и интенсивности специфичного для каждого элемента характеристического рентгеновского излучения [284,285]. После напыления проводящего покрытия образцы помещали в колонну электронного микроскопа и проводили анализ при ускоряющем напряжении 20 кВ. Диаметр зонда составлял 120 нм. Для регистрации излучения использовался Пельте-охлаждаемый детектор X-Max 80 фирмы Oxford Instruments. Полученные спектры обрабатывали при помощи специализированного программного обеспечения Aztec 2.0.

*Рентгенофазовый анализ (РФА)* образцов ВПЯМ проводили на приборе D2 PHASER фирмы Bruker, излучение Cu  $K_{\alpha}$ , фильтр – Ni, с графитовым монохроматором ( $\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$ ). Режим трубки (Cu) 10 мА, 30 кВ. Диапазон значений угла  $2\theta$  – от 10 до 90°, шаг 0.02°, щель 0.6 мм, выдержка в точке – 1-3 сек, дискриминатор по энергиям – 0.17-0.23 кэВ.

Идентификацию кристаллических фаз проводили по набору их межплоскостных расстояний и относительным интенсивностям соответствующих спектральных линий. Для количественного определения содержания отдельных фаз используется метод Ритвельда, заключающийся в уточнении структуры по полному профилю порошковой дифрактограммы [286]. Расшифровку спектра и расчёт фазового состава осуществляли с помощью библиотеки JCPDS-ICDD с использованием специализированного программного обеспечения (пакет рентгеноструктурного анализа Topas).

*Удельную поверхность* ВПЯМ измеряли методом низкотемпературной адсорбции Брунауэра-Эммета-Теллера (БЭТ) на приборе Sorptomatic 1990 корпорации Thermo Electron S.p.A, представляющем собой

автоматизированный комплекс с программным обеспечением ADP 200, предназначенных для получения изотерм адсорбции с использованием статического объёмного метода измерения количества адсорбированного вещества на поверхности адсорбента [287]. В качестве адсорбата использовали азот газообразный "осч" по ГОСТ 9293 – 74.

Перед исследованием образцы подвергали дегазации при температуре  $100 \pm 5$  °С и давлении  $\sim 0,1$  Па в течение 2,5-3,0 ч. Условия проведения анализа: температура – (-196°С), максимальное равновесное давление – 300 мм.рт.ст. Для определения удельной поверхности по методу БЭТ использовали линейный участок линеаризованных в соответствующих координатах первичных адсорбционных данных.

Гидродинамически доступную внешнюю поверхность  $S_{внеш}$  ( $\text{м}^2/\text{м}^3$  или  $\text{м}^{-1}$ ) оценивали по относительной плотности материала, расчет которой для различных типов структур приводится в [237]. Для наиболее распространенной модели ТТКД сложные уравнения, учитывающие объем ячейки с 14 гранями, 36 ребрами и 24 вершинами, преобразуются в простые выражения:  $V_{яч} = 11,31 l^3$  и  $\rho_{отн} = 1,06 b^2/l^2$ , где  $b$  – толщина перемычки,  $l$  – ее длина.

Для определения  $S_{внеш}$  (ТТКД) в работе [288] предложено уравнение:

$$S_{внеш} = \frac{4,82}{d_{яч}} \cdot \sqrt{\frac{\rho_{ср}}{\rho_{и}}} = \frac{4,82}{d_{яч}} \cdot \sqrt{1 - \varepsilon_{общ}} \quad (2.7)$$

Измеренные значения  $\rho_{и}$  составили для ВПЯМ на основе  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  и фарфора: 3,90; 3,45; 5,45; 3,70 и 3,10  $\text{г}/\text{см}^3$ , соответственно.

Определенные гидростатическим взвешиванием при атмосферном давлении величины  $\varepsilon_{внеш}$  (гидродинамической внешней порозности) не учитывают закрытую, тупиковую и канальную пористость стенок перемычек. Их расчетный вклад в общую пористость ВПЯМ разных составов с  $p_{рi}$  10÷80 составляет 3-10 %, что соответствует данным работ [95, 236, 240] (до 12,5 %).

В [236] для расчета внешней поверхности выведено уравнение:

$$S_{внеш} = 3,84 \cdot d_{яч}^{-0,85} \cdot \varepsilon_{внеш}^{-0,82} \quad (2.8)$$



Результаты вычислений по формулам (2.7) и (2.8) дают близкие результаты с отклонением  $\pm 5\%$ . Более низкие значения  $S_{внеш}$  для ВПЯМ с плотностью пор 30 и 45 ppi по сравнению с данными [261-263] объясняются несколько большим размером ячеек и меньшей толщиной перемычки и  $\rho_{cp}$  в наших образцах.

Усредненные характеристики образцов ВПЯМ различных составов, полученных из ППУ разных марок, представлены в таблице 2.4.

Таблица 2.4

Свойства образцов синтезированных блочно-ячеистых материалов

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

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



## 2.2 Нанесение на керамический каркас активной подложки и сорбционно-каталитических композиций

Твердофазное спекание керамики сопровождается уменьшением свободной поверхности на границах раздела фаз: пора – кристалл, снижением пористости вплоть до ее полного исчезновения и образованием структуры с минимальной свободной энергией [221]. Несмотря на то, что отдельные компоненты шликера имеют высокую удельную поверхность (на уровне десятков  $\text{м}^2/\text{г}$ ), после обжига этот показатель у ВПЯМ резко снижается до нескольких единиц  $\text{м}^2/\text{г}$ . В результате их применение в качестве носителей сорбентов и катализаторов становится затруднительным из-за низкой адсорбционной способности поверхности. Для керамических ВПЯМ, в отличие от металлических, проблема развития удельной поверхности может решаться последовательным припеканием слоев промежуточного оксидного покрытия – активной подложки, на которую в дальнейшем наносятся сорбционно-каталитические композиции. Наиболее распространенным материалом для получения такого слоя вторичного носителя остается  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  с различными модификаторами, наносимый из неорганических золь, используемый также непосредственно как гранулированный носитель (алюмогель).

### 2.2.1 Активная подложка из $\gamma$ -оксида алюминия и его композиции с кремнеземом

Базовую активную подложку из  $\gamma$ -оксида алюминия использовали на корундовых ВПЯМ (30 и 45 ррi) для получения блочных высокопористых ячеистых носителей (ВПЯН) палладиевых катализаторов окисления водорода и йодных сорбентов с нанесенным активным серебром, а также на высокоглиноземистых фарфоровых ВПЯМ для получения носителей катализаторов восстановления оксидов азота. Нанесение подложки проводили методом пропитки керамического каркаса гидрозолем оксида алюминия,

стабилизированного ионами  $\text{NO}_3^-$  (концентрация  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - 11% масс.).

Как отмечено в работе [3] наличие фазовых переходов между различными модификациями оксида алюминия способствует температурному сцеплению оксида алюминия, высаженного из раствора алюмозоля, с корундовой основой ВПЯМ при  $t = 950-1000$  °С, так как в этом температурном интервале наблюдается образование различных модификаций  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $\eta$ ,  $\delta$ ,  $\theta$  и частично  $\alpha$ ).

В процессе исследований показано, что при многократной пропитке и последовательной термообработке наносимых слоев алюмозоля прочное сцепление  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  с корундовым каркасом достигается в интервале 700-750 °С. Перед каждой операцией пропитки проводили вакуумирование образцов. Содержание активного  $\gamma$ -оксида алюминия составило 5-12 % от массы каркаса. Приготовленные блоки носителя имели диаметр 30-50 мм и высоту 6-42 мм.

Для сорбентов цезия, с учетом возможности образования его алюмосиликатов, на корундовый каркас наносили композиционную подложку из смеси вышеуказанного алюмозоля и кислого кремнезоля марки КЗ-ТМ-20 (концентрация  $\text{SiO}_2$  – 23 % масс.), взятых в определенном соотношении по сухому веществу, приближенном к стехиометрическому соотношению оксидов алюминия и кремния в наиболее устойчивом алюмосиликате цезия – поллуците: алюмозоль – 30-40 масс. %, кремнезоль – 70-60 масс. %.

Такие высокодисперсные коллоидные системы обладают высокой удельной поверхностью (150-300  $\text{м}^2/\text{г}$  – для алюмозоля и 200-600  $\text{м}^2/\text{г}$  – для кремнезоля) и способностью создавать высокопористую аморфную структуру при гелеобразовании, а полученные при их нанесении на керамический ячеистый каркас материалы могут являться одновременно как носителями сорбентов и катализаторов с повышенной удельной поверхностью (до 350  $\text{м}^2/\text{г}$ ), так и собственно сорбентами паров цезия в окислительной среде [289].

Выбранный метод мультислойной пропитки с последующей термообработкой (прокаливанием) заключается в многократном погружении предварительно отвакуумированных и нагретых в сушильном шкафу ( $t=100-$

120°C) образцов корундовых ВПЯМ в горячую смесь зольей. Избыток зольей удаляют в процессе стекания с образцов на вибростоле. Для выбора режима обжига, который обеспечит достаточное сцепление нанесенного слоя с корундовым каркасом и образование нужных модификаций оксидов алюминия и кремния, смесь зольей была исследована методом ДТА (рис.2.14).

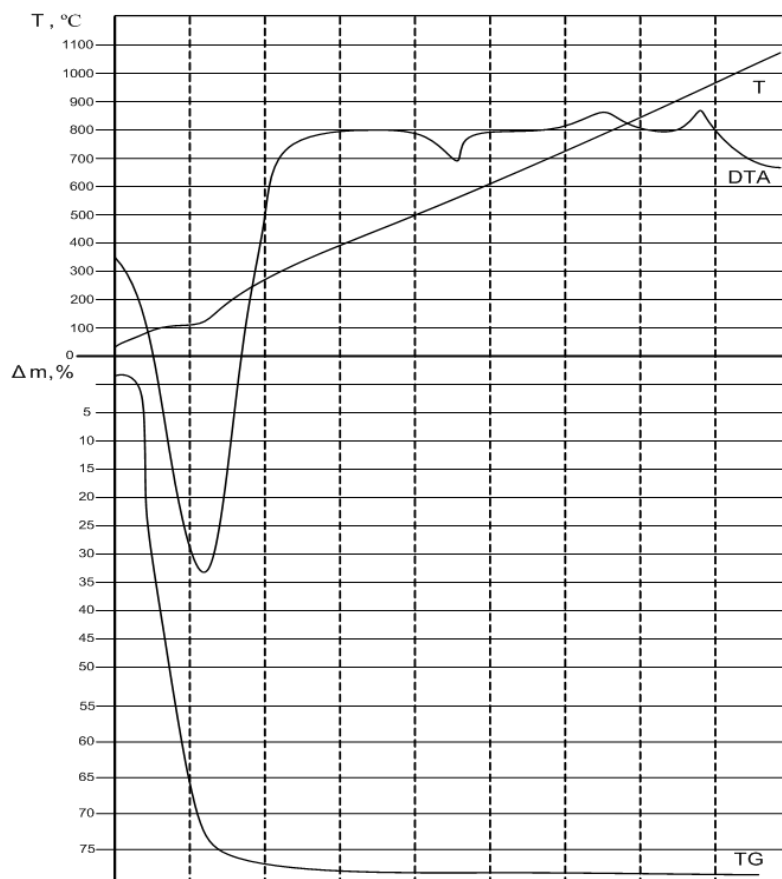


Рис. 2.14. Дериватограмма смеси зольей  $Al_2O_3$  и  $SiO_2$

На дериватограмме четко выделяются два эндотермических и два экзотермических эффекта. Первый глубокий и расширенный эндотермический эффект в интервале 80-300 °С соответствует удалению адсорбированной воды и кристаллизационной ОН-группы, входящей в структуру обеих зольей, что соответствует основной потере массы 78 %. Второй эндотермический эффект в интервале температур 500-580 °С соответствует переходу β- кварца в α-кварц, потеря массы составляет менее 0,2 %. Первый экзотермический эффект при  $t = 790$  °С соответствует образованию твердого раствора в системе  $Al_2O_3-SiO_2$ .

Второй экзотермический эффект при  $t = 940\text{ }^{\circ}\text{C}$  соответствует кристаллизации муллита при растворении первичных кристаллов твердого раствора в  $\text{SiO}_2$ , потеря массы отсутствует. По результатам анализа дериватограммы был выбран следующий режим термообработки после первой пропитки:

- 1) нагрев просушенных образцов с нанесенной смесью золь до  $120\text{ }^{\circ}\text{C}$  (скорость нагрева не более  $25\text{-}30\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{ч}$ ) для удаления адсорбированной воды.
- 2) нагрев от  $120$  до  $700\text{ }^{\circ}\text{C}$  и выдержка  $1,5\text{-}2$  часа при  $700\text{ }^{\circ}\text{C}$  для образования рентгеноаморфной структуры  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ .

Прокаливание после следующих пропиток проводили при пониженной температуре ( $500\text{-}550^{\circ}\text{C}$ ) – для осаждения максимального количества аморфной фазы и предотвращения муллитообразования, препятствующего синтезу на поверхности перемычек соединений цезия.

Наличие в керамических перемычках пор и микротрещин, образованных вследствие выгорания полимерной матрицы и действия порообразователей в спекающей добавке, увеличивает поверхность этого сцепления, что влечет за собой увеличение прочности блоков носителя. Для увеличения общей пористости и удельной поверхности активного слоя в состав композиции вводили  $0,3\text{-}0,8\%$  масс. ПВС, удаляемого при термообработке.

Изображения структуры ячеистого каркаса и перемычки синтезированного материала приведены на рис.2.15.

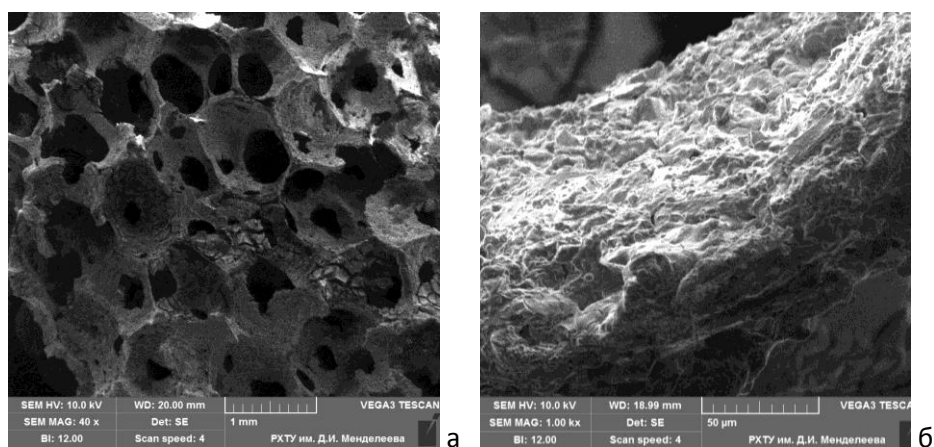


Рис. 2.15. SEM изображения ячеистого каркаса и перемычки носителя-сорбента для улавливания цезия: а - общая структура каркаса ВПЯМ (30 pp) с нанесенной подложкой (30 % масс.); б - структура перемычки

Средний размер ячейки (рис.2.14а) при использовании ППУ марки R30 по сравнению с каркасом ВПЯМ (рис. 2.9а) уменьшается от 1,0-1,3 мм до 0,7-1,0 мм, а толщина перемычки, соответственно увеличивается от 120-140 мкм до 140-160 мкм (рис.2.14б). Суммарное содержание композиционной подложки ( $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{SiO}_2$ ), нанесенной на подготовленные образцы ВПЯМ (30 и 45 ppi,  $d = 30$ -40 мм,  $h = 10$ -20 мм) составляло 5-45 % от массы каркаса.

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

$$\frac{m_{\text{сл}}}{m_{\text{впям}}} = \frac{\rho_{\text{сл}} \cdot V_{\text{сл}}}{\rho_{\text{ср}} \cdot V_{\text{впям}}} = \frac{\rho_{\text{сл}} \cdot S_{\text{внеш}} \cdot V_{\text{впям}} \cdot \delta}{\rho_{\text{ср}} \cdot V_{\text{впям}}} = \frac{\rho_{\text{сл}} \cdot S_{\text{внеш}}}{\rho_{\text{ср}}} \cdot \delta, \quad (2.9)$$

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

$S_{\text{внеш}}$  для ВПЯМ 30 ppi равна  $1450 \text{ м}^{-1}$ . Истинная плотность активного слоя с массовым соотношением  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{SiO}_2$  30/70, вычисленная по правилу аддитивности (плотность  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  -  $3,68 \text{ г/см}^3$ , для аморфного кремнезема  $\rho_{\text{и}} = 2,30 \text{ г/см}^3$ ), равняется  $2,71 \text{ г/см}^3$ . Расчет по уравнению (2.9) при суммарном содержании композиционной подложки 30 % масс. дает результат  $\delta = 22 \text{ мкм}$ , который укладывается в интервал данных морфологического анализа.

Рентгенофазовый анализ показал наличие в материале следующих кристаллических фаз: корунд ( $\blacktriangle$   $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ); незначительные количества алюмомагнезиальной шпинели ( $\blacksquare$   $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  – результат взаимодействия магнийсодержащей спекающей добавки с тонкомолотым глиноземом в процессе синтеза ВПЯМ) и клиноэнстатита ( $\bullet$   $\text{MgSiO}_3$  – продукт синтеза из компонентов добавки), имеющих близкие значения  $2\theta$  (рис.2.16). Активная подложка очевидно присутствует в виде рентгеноаморфной фазы.

Корундовый ВПЯМ с активной подложкой из  $\gamma$ -оксида алюминия и кремнезема также использовали для получения платинового катализатора окисления водорода. Размеры полученных образцов: 30-40 мм ( $d$ )  $\times$  12-20мм ( $h$ ).

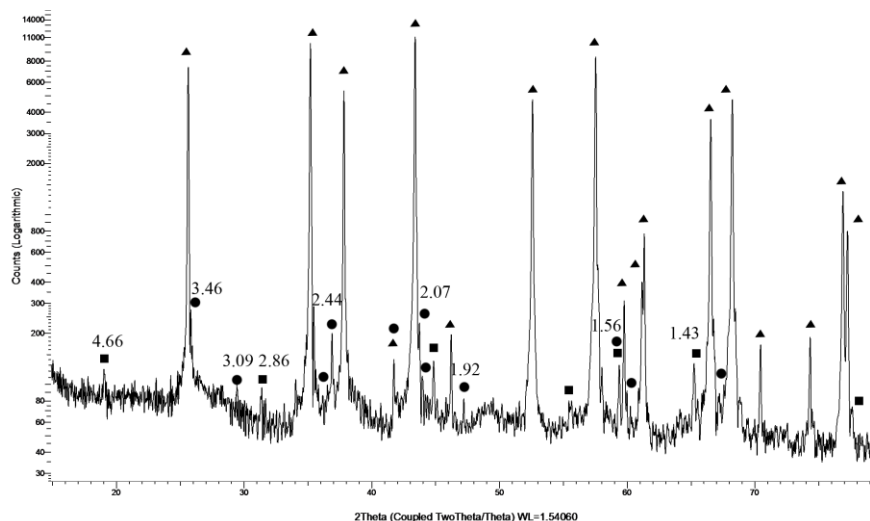


Рис.2.16. Дифрактограмма образца ВПЯН с подложкой из  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2$

### 2.2.2 Нанесение платины на композиционную подложку высокопористого ячеистого носителя катализатора

Платиновые катализаторы окисления водорода получали нанесением активного металла на корундовые ВПЯН с плотностью пор 30 ppi, содержащие 10 % масс. активного слоя ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2$ ), по принятой методике пропитки гранулированных катализаторов. Образец ВПЯН помещается в закрытый бокс с раствором платинохлористоводородной кислоты –  $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$ . Количество раствора соответствует свободному объему блока. Расчетная концентрация платины  $C_{\text{Pt}}$  составляла 0,3% от массы блоков. Образец выдерживается в течение 2 дней в закрытом состоянии и еще 2 дня открытым на атмосферу до полного испарения жидкости. Далее исследуемые образцы помещаются в каталитический реактор и отдуваются от следов кислорода в потоке азота (2 ч). После этого катализатор восстанавливается 3 ч в атмосфере водорода при температуре 150°C до металлической платины, а затем тренируется потоком воздуха при 150°C в течение 2 ч.

Толщина нанесенной на ВПЯМ 30 ppi подложки, рассчитанная по уравнению (2.9), составляет 5,5 мкм. Пренебрегая незначительным увеличением  $S_{\text{внеш}}$  ВПЯН, можно приблизительно оценить толщину платинового покрытия по той же формуле. Подставляя значение  $\rho_{\text{и}}$  для Pt

( $21,45 \text{ г/см}^3$ ), получаем значение  $\delta_{\text{Pt}} \sim 0,03 \text{ мкм}$ , при плотности нанесения Pt на поверхность носителя  $m_s - 0,07 \text{ мг/см}^2$ . На SEM-изображении рис. 2.17 показано, что нанесенный каталитический слой распределен по поверхности перемычки в виде разрозненных кристаллитов платиновой черни размером  $\leq 200 \text{ нм}$ . При этом очевидно, что монослой нанесенных частиц не может быть сплошным.

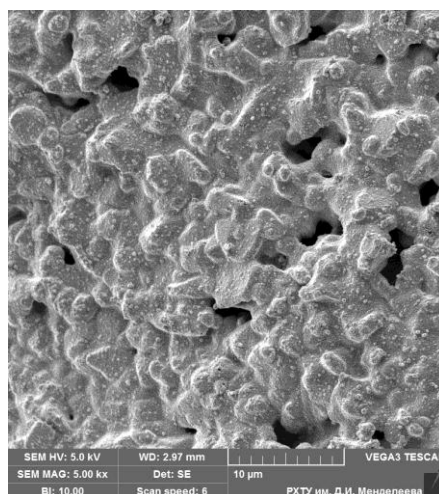


Рис. 2.17. Поверхность катализатора Pt/( $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+SiO<sub>2</sub>)/ВПЯМ

Данные микрозондового анализа (ЭЗМА) по выбранной площади подтверждают содержание Pt на уровне примесей (Na) и компонента добавки (Mg). Пики интенсивного излучения Al, Si и O на диаграмме "Спектр 1" соответствуют элементам активной подложки (рис.2.18).

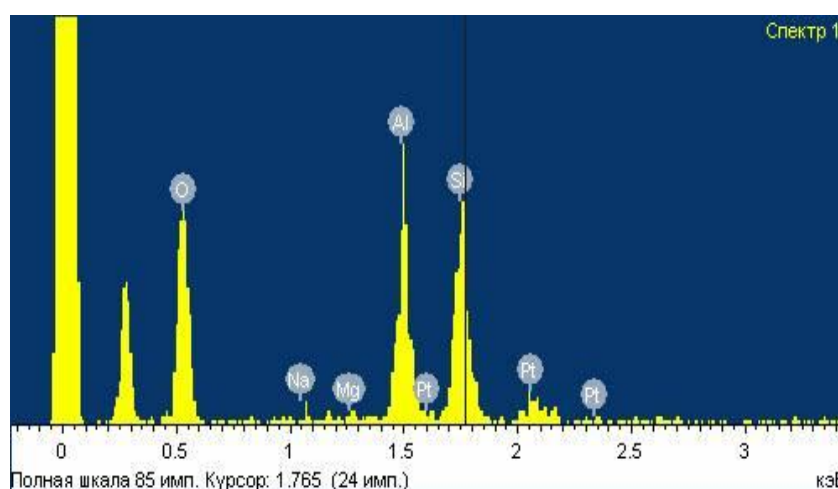


Рис.2.18. Диаграмма элементного состава поверхности платинового катализатора

### 2.2.3 Химическое палладирование носителя катализаторов

Нанесение палладия на ВПЯН с 10 % масс.  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  проводили методом автокаталитического химического восстановления [290-292] из раствора его хлорида. Для начального периода восстановления металла необходимо, чтобы покрываемая поверхность имела каталитические свойства, которые создаются в результате проведения процессов сенсibilизации и активации.

Поверхность образцов корундовых ВПЯН в форме цилиндров диаметром 30 мм и высотой 15 мм предварительно обрабатывали в щелочном растворе ( $\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{CO}_3$ ) – при температуре 60-70°C и в растворе хромовой смеси ( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4$ ) с промывкой дистиллированной водой.

На стадии сенсibilизации – обработке в растворе, содержащем ионы двухвалентного олова, и последующей промывке в холодной воде на обрабатываемой поверхности происходит гидролиз  $\text{SnCl}_2$  по реакции:



Образующиеся малорастворимые соединения олова адсорбируются на поверхности диэлектрика в виде тончайшей пленки.

На следующей стадии активации на сенсibilизированной поверхности керамического диэлектрика идет реакция восстановления ионов палладия:



В результате окисления раствора сенсibilизации кислородом воздуха происходит также частичное окисление олова до четырехвалентного состояния. Для предотвращения этого явления в раствор вводилось небольшое количество металлического олова, в присутствии которого идет восстановление до первоначального двухвалентного состояния по реакции:



После проведения процессов сенсibilизации и активации на завершающей стадии химического палладирования на образцах корундовых ВПЯН образуется слой активного металла, находящегося в коллоидном



состоянии. После нанесения заданного количества Pd образцы катализаторов высушиваются при температуре 120°C до постоянной массы.

Исследовано влияние составов растворов и некоторых параметров процесса на формирование палладиевого покрытия [293].

Содержание палладия  $C_{Pd}$  возрастает во времени (рис. 2.19) и за 10 мин достигает 1,0 % масс., а за 60 мин удваивается (температура процесса – 22°C).

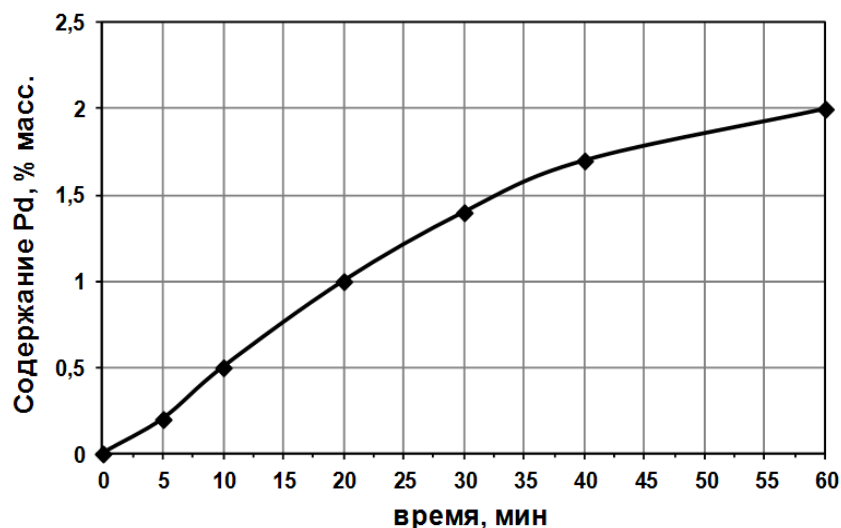


Рис. 2.19. Зависимость количества нанесенного палладия от длительности стадии химического палладирования

Установлены оптимальные концентрации восстановителя – ионов  $NH_4^+$  (10г/л, рис.2.20а) и ионов палладия в растворе (рабочий интервал 1,5-4,0 г/л,

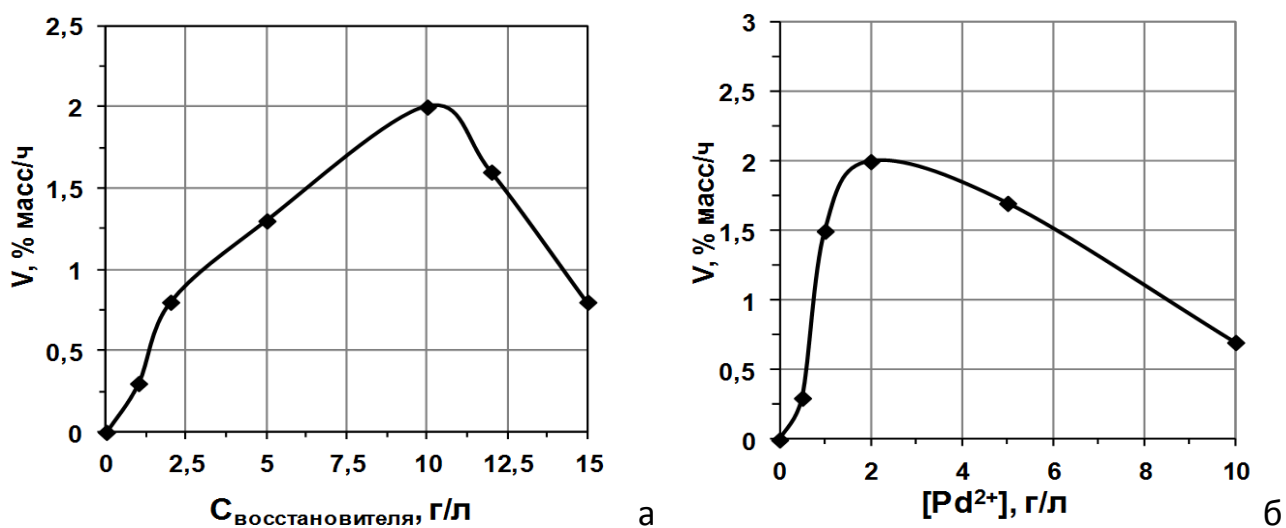


Рис. 2.20. Зависимость скорости формирования палладиевого покрытия от концентрации в растворе: а - восстановителя, б - палладия

рис.2.20б), при которых скорость формирования палладиевого покрытия  $V$ , выраженная отношением  $C_{Pd}$  к времени протекания процесса, для образцов средней массой 3,0 г максимальна.

По температурной зависимости, приведенной на рис. 2.21, максимальная скорость формирования палладиевого слоя определена в интервале температур 60-85°C. Однако, следует отметить, что стабильность раствора снижается с возрастанием его температуры.

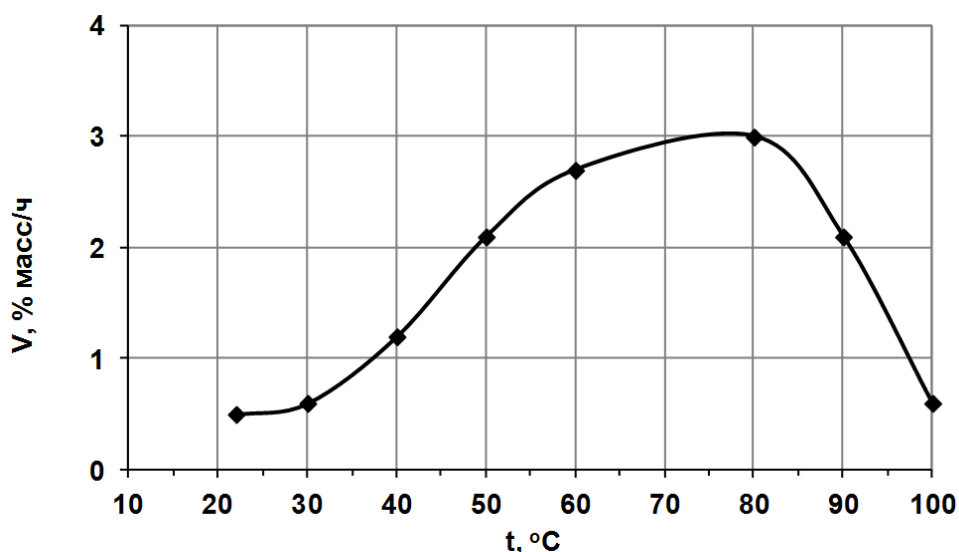


Рис. 2.21. Зависимость скорости формирования палладиевого покрытия от температуры процесса

После отработки представленной выше методики были скорректированы оптимальные составы растворов и режимы стадий формирования палладиевого каталитического слоя:

*сенсibilизация:* HCl – 50 мл/л; SnCl<sub>2</sub> – 20 г/л; время – 5 мин;

*активация:* PdCl<sub>2</sub> – 0,5-1 г/л; HCl – 12-18 г/л; время – 3 мин;

*палладирование:* PdCl<sub>2</sub> 2 г/л, HCl 2 мл/л, восстановитель (гипофосфит натрия) – 10 г/л, комплексообразователь (NH<sub>4</sub>OH) – 160 мл/л, температура процесса – 45-55°C, pH – 9,8, время – 20 мин.

Толщина нанесенного на подложку из  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> палладиевого покрытия ( $\rho_{и}$  для Pd равна 12 г/см<sup>3</sup>), рассчитанная по уравнению (2.9), составила  $\delta_{Pd} \sim 0,2$

мкм, при плотности нанесения палладия на поверхность носителя  $m_s = 0,23$  мг/см<sup>2</sup>.

Определение адгезии палладиевого покрытия к керамической основе (ВПЯМ/ 10 масс. %  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) производили на плоских образцах методом поперечных насечек с помощью тестера адгезии Elcometer 107 в соответствии с международным стандартом ASTM D3359. Установлено, что формирующиеся в оптимальных условиях, установленных выше, палладиевые покрытия имеют максимальную (0 баллов) адгезию к керамическому носителю (при полном отслоении специального скотча адгезия покрытий оценивается в 5 баллов).

На рис. 2.22 показана структура ячеек и перемычки катализатора после палладирования. Нанесенный палладий равномерно покрывает перемычки сетчато-ячеистого каркаса ВПЯН во всех его внутренних полостях, образуя развитую шероховатую поверхность. Основная масса Pd состоит из плотно прилегающих друг к другу кристаллитов размером менее 100 нм, отдельные агрегаты имеют размер до 0,5 мкм (рис. 2.22 в и г).

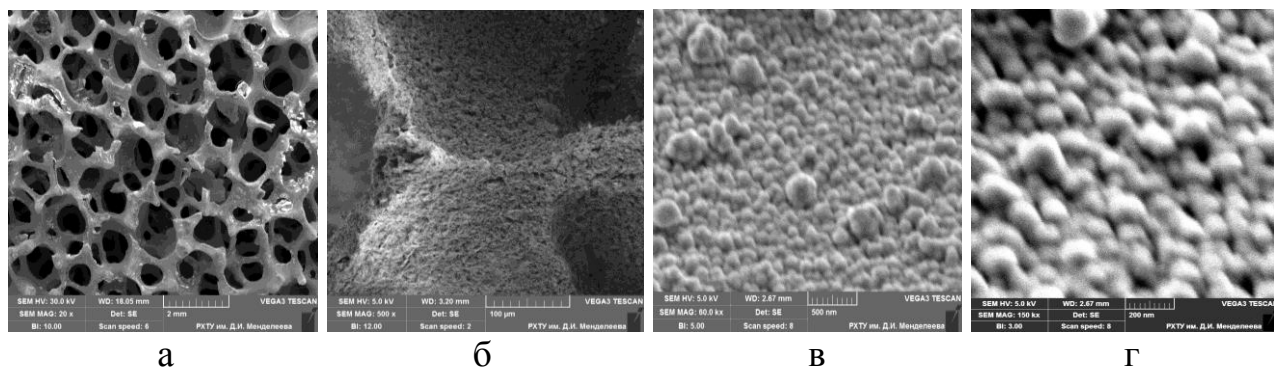


Рис. 2.22. SEM изображения ячеистого каркаса (а) и поверхности перемычки (б,в и г) нанесенного палладиевого катализатора

Результаты ЭЗМА подтверждают сплошность покрытия и его ориентировочную расчетную толщину. В любой точке сканирования палладий определяется, как основной компонент.

В таблице 2.5 представлен элементный состав в точках и участках микронзондирования (рис.2.23а) и по площади анализируемой поверхности (рис.2.23б).

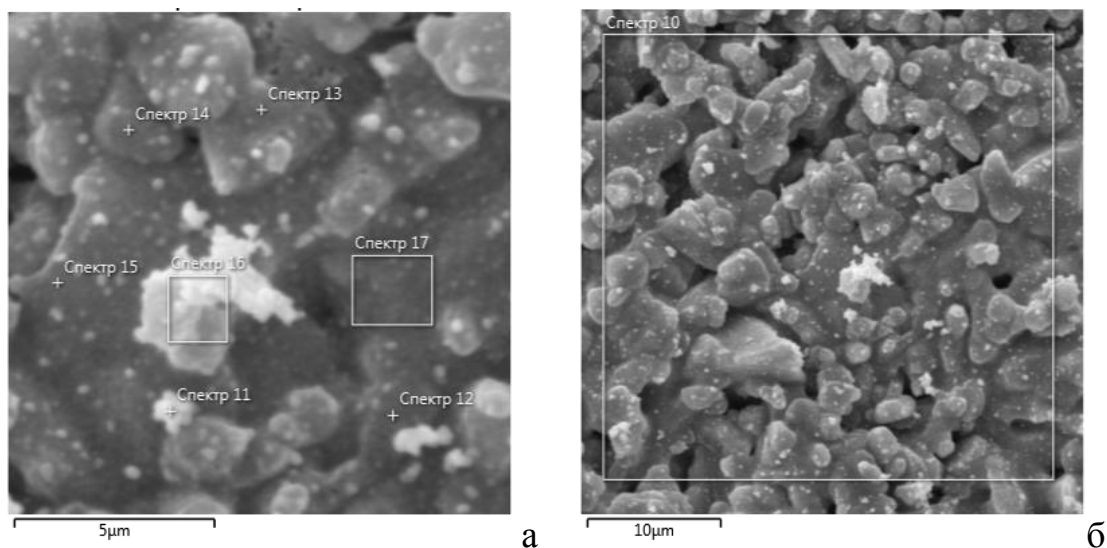


Рис. 2.23. Расположение областей микрозондирования на исследуемой поверхности катализатора

Таблица 2.5

Данные элементного анализа поверхности катализатора Pd/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ВПЯМ

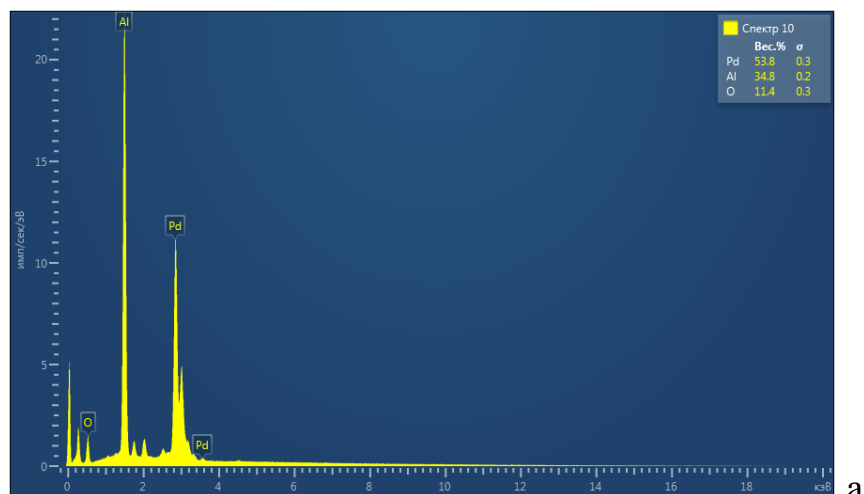
Элемент	Содержание (по номеру спектра), % масс.							
	10	11	12	13	14	15	16	17
Pd	53,8	88,2	45,2	50,0	51,2	48,0	75,5	65,5
Al	34,8	8,5	41,0	40,2	39,8	38,0	19,3	27,7
O	11,4	3,3	13,8	9,8	9,0	14,0	5,2	6,8

Кроме палладия, на спектрах рис. 2.24 можно видеть пики характеристического излучения алюминия и кислорода от находящейся под тончайшим слоем палладия подложки ВПЯМ из  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

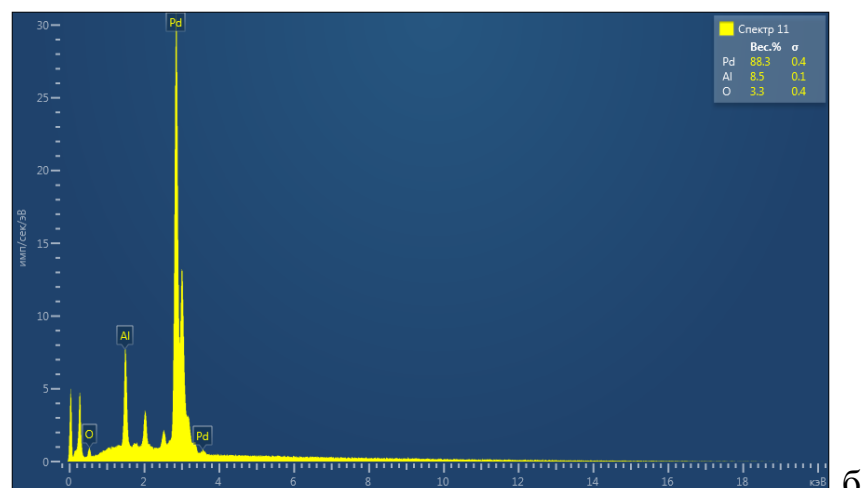
Условное содержание палладия, определенное по всей площади сканирования размером 35×35 мкм (спектр 10) является заниженным, вследствие одновременной регистрации излучения элементов подложки (Al и O) через слой самого покрытия и макропоры на поверхности перемычки.

В зоне тонкослойного равномерного покрытия – спектр 17 (соответствует диаграмме на рис.2.24в) – содержание Pd условно выше; а наибольшее его значение из-за меньшего эффекта от проникающего излучения элементов подложки находится в области расположения агломератов палладия (спектр

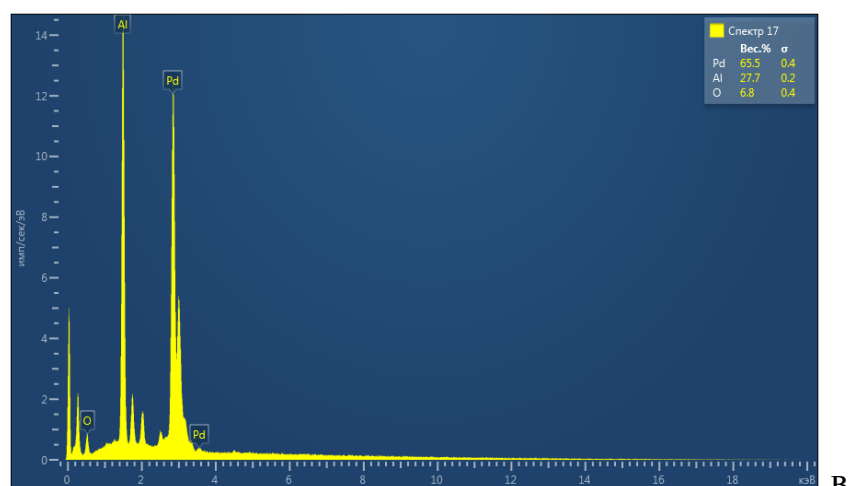
11) и их скоплений (спектр 16), очевидно образованных восстановлением в объеме раствора палладирования.



а



б



в

Рис.2. 24. Типичные диаграммы элементного состава на участках микрозондирования: а - спектр 10, б - спектр 11, в - спектр 17

Фотографии образца ВПЯН и образца катализатора после стадии химического палладирования представлены на рис. 2.25.

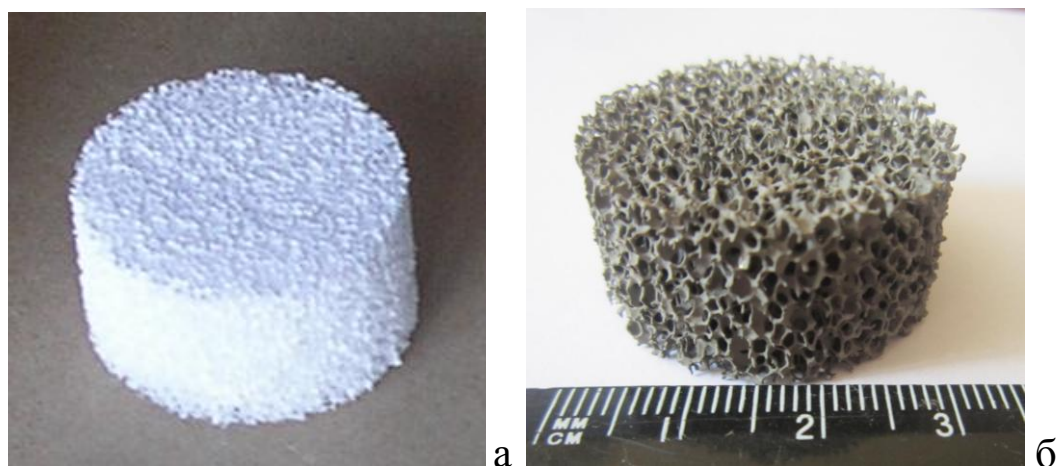


Рис. 2.25. Внешний вид образцов: а - ВПЯН до химического палладирования, б - катализатор Pd/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ВПЯМ

#### 2.2.4 Нанесение гидрофильного активного слоя из цеолита NaX

Одним из главных требований к контактному устройству разделительных колонн фазового обмена изотопов водорода между водой и ее тритированным паром является высокая гидрофильность их развитой поверхности, на которой и проходит внешний массообмен. Исходя из этого положения предложено использование в качестве активного слоя массообменных элементов для процесса ФИО цеолита NaX, нанесенного на высокопористые блочно-ячеистые материалы на основе фарфора, сила сцепления с которым оказалась значительно выше, чем с ВПЯМ других составов.

Синтетический цеолит NaX представляет собой тонкодисперсный порошок с влажностью 20-30 %. Статическая сорбционная емкость по парам воды составляет 0,27 см<sup>3</sup>/г. Структура кристаллической решетки – типа фожазит – очень стабильная и жесткая, имеет самый большой из всех известных цеолитов свободный объем, который в дегидратированных кристаллах ([Na<sub>88</sub>] [Si<sub>104</sub>Al<sub>88</sub>O<sub>384</sub>]) достигает почти 50% [294-296].

Нанесение выбранного цеолита на керамический каркас проводили послойно из водной суспензии в композиции с каолином в соотношении

70-80/30-20 % масс., содержание твердой фазы – 40-50 % масс. В качестве жидкой фазы использовали 5 %-ный раствор ПВС в деионизированной воде. После нанесения каждого слоя активной композиции материал сушили при температуре 80 – 90 °С в течение 1 – 2 ч, а после нанесения последнего из 3-4 слоев прокачивали при температуре 600 – 650 °С, не менее 3 ч. При этом каолин в интервале температур 550 – 600 °С переходит в метакаолин (активный аморфный алюмосиликат), который обеспечивает прочную адгезию активного слоя с поверхностью матрицы за счет припекания к ее пористым перегородкам.

Сорбционная емкость полученных массообменных элементов по воде и толуолу в пересчете на содержание цеолита составила при парциальном давлении паров  $p/p_s = 0,1$  в статических условиях 0,19–0,21 см<sup>3</sup>/г и 0,18–0,20 см<sup>3</sup>/г, соответственно, что соответствует характеристикам цеолитов типа NaX. Расчетная удельная поверхность активного слоя, определенная методом низкотемпературной адсорбции азота (БЭТ) составила 440–470 м<sup>2</sup>/г [297].

Данные показатели свидетельствуют о сохранении у нанесенного цеолита микропористой структуры. Содержание цеолитового слоя составило в среднем 10-15 % от массы блока ВПЯМ при расчетной толщине ~ 19 мкм ( $\rho_{и} = 2,3$  г/см<sup>3</sup>).

Внешний вид блоков фарфоровых ВПЯМ из ППУ марки R10 (10 ppi) с размерами:  $d = 60$  мм,  $h = 50$  и  $100$  мм показан на рис.2.26. Средний диаметр ячейки составляет 3,5 мм, толщина перегородки ~ 1мм.

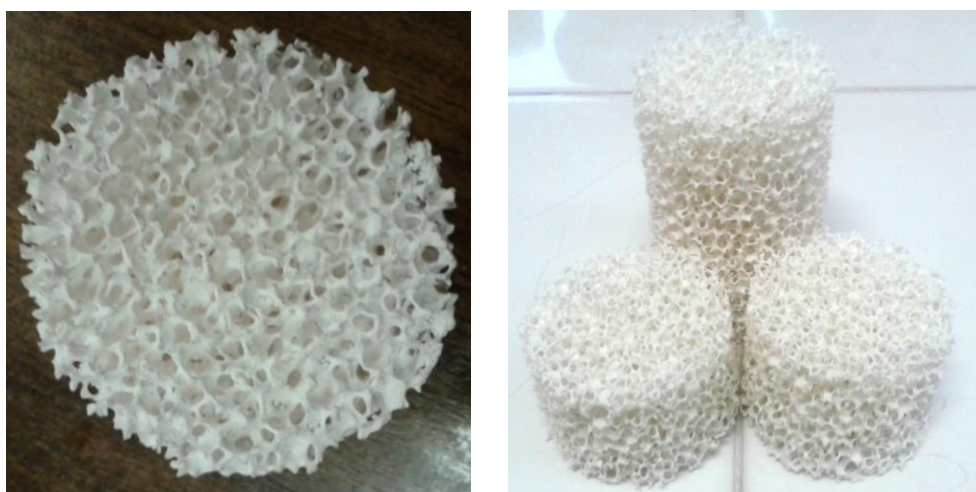


Рис.2. 26. Образцы ВПЯМ 10 ppi на основе фарфора

## 2.2.5 Нанесение на поверхность ВПЯМ активного оксида меди

Для получения высокопористых блочно-ячеистых окислителей водорода на блочные корундовые ВПЯМ (30 ppi,  $d = 30$  мм,  $h = 10-20$  мм) наносили активный слой из наноструктурированного порошка CuO, синтезированного методом выпаривания и химического обратного осаждения (схема на рис. 2.27).



Рис. 2.27. Схема получения активного слоя окислителя водорода CuO/ВПЯМ

В качестве основного прекурсора использовали кристаллогидрат нитрата меди  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Маточный раствор приготавливали его растворением в дистиллированной воде при нагревании с концентрацией 0,88 – 0,90 моль/л. В качестве осадителя использовали 1М раствор едкого натра, взятый в 1,5-кратном избытке. Раствор NaOH охлаждали до температуры 2°C термостатированием. Маточный раствор по каплям добавляли (со скоростью 20 – 25 мл/мин) в раствор осадителя при ультразвуковом перемешивании (частота акустических колебаний излучателя  $125 \pm 6$  кГц). Затем пульпу промывали дистиллятом с добавлением 5 % масс. поливинилпирролидона (ПВП), сушили, протирали через сито. Дисперсность полученного порошка CuO оценивали по графику распределения частиц по размерам (рис. 2.28).

Морфология частиц наноструктурированного порошка оксида меди представлена на рис. 2.29. Кристаллиты порошка имеют округлую форму, с размером от 35 до 70 нм и образуют рыхлые агрегаты размером 100 – 220 нм.



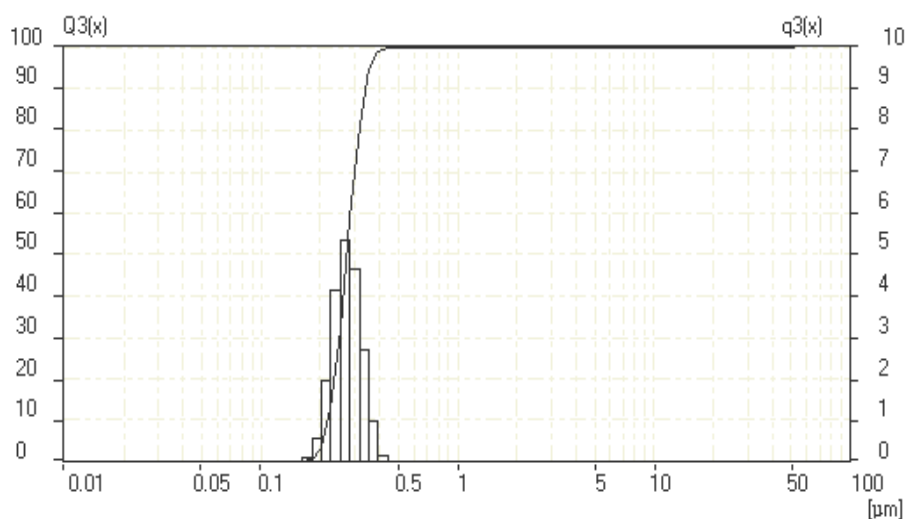


Рис.2.28. Распределение по размерам частиц CuO после химического осаждения

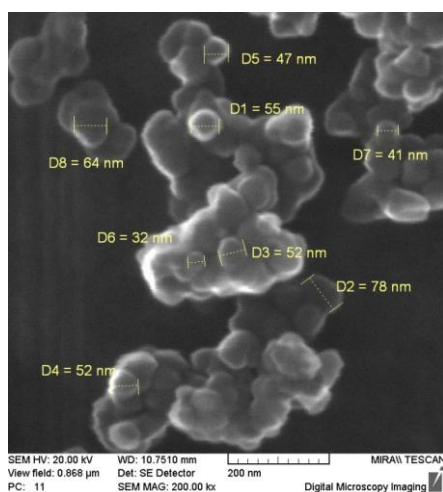


Рис. 2.29. Микроструктура порошка осажденного оксида меди.

Для нанесения активного слоя из CuO использовали методику пропитки из разбавленных суспензий. Суспензию синтезированного порошка оксида меди в 5 % - ном водном растворе ПВС приготавливали на планетарной мельнице с концентрацией твердой фазы 28%. Толщину покрытия контролировали по набору массы. Последующая термообработка при  $t = 350-400^{\circ}\text{C}$  обеспечивает сцепление оксида меди, нанесенного в количестве 4-14 % масс., с корундовым каркасом ВПЯМ. Удельная поверхность активного слоя составляет  $140 \text{ м}^2/\text{г}$ .

На рис. 2.30 поверхность перемычки ВПЯМ покрыта сплошным слоем, состоящим из кристаллитов и агрегатов оксида меди размером от 50 до 250 нм. Расчетная толщина активного слоя при содержании 14 % масс. CuO равна 4,6 мкм ( $\rho_{\text{CuO}} = 6,31 \text{ г/см}^3$ ).

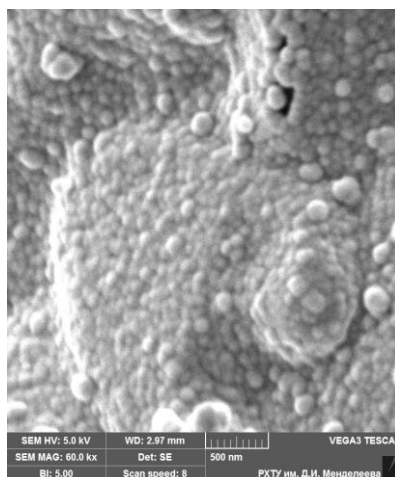


Рис. 2.29. SEM изображение поверхности перемычки образца твердого окислителя водорода CuO/ВПЯМ

### 2.2.6 Нанесение сорбционно-активного оксида кальция

Для получения сорбентов паров воды использовали образцы ВПЯМ, аналогичные по составу и размерам образцам для окислителей водорода (раздел 2.2.5).

Общая схема получения активного слоя из CaO представлена на рис. 2.31.

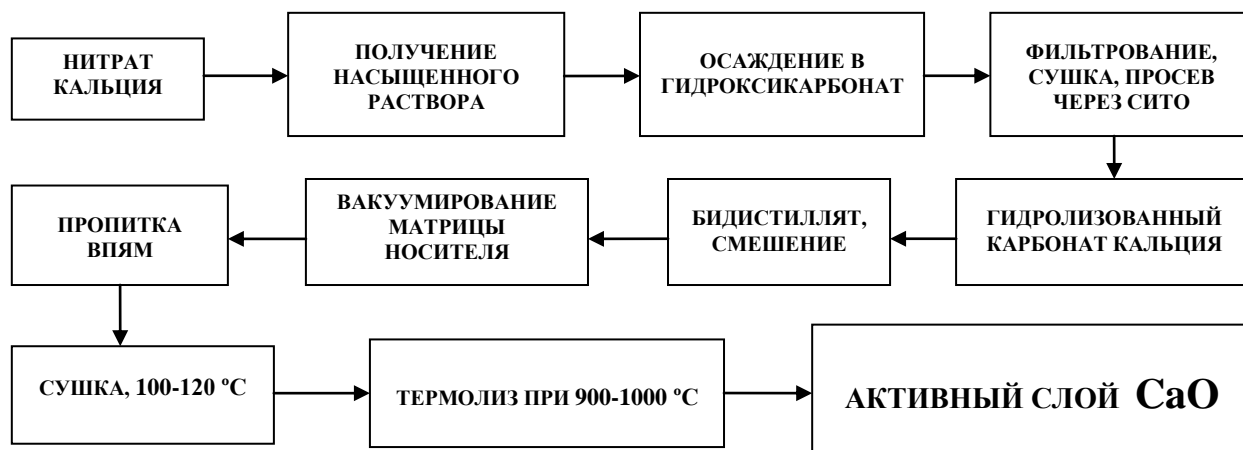


Рис. 2.31. Схема получения активного слоя сорбента CaO/ВПЯМ

Нанесение активного слоя проводили из разбавленной суспензии прекурсора, которым являлся гидролизированный карбонат кальция ( $\text{Ca}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ ), синтезированный методом гетерофазного осаждения из насыщенного раствора нитрата кальция и одномолярного раствора бикарбоната аммония  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ , взятого в 1,5-кратном избытке. Концентрация раствора

нитрата кальция составляла 0,90 моль/л. При осаждении нитрата кальция в избытке осадителя образуется белый нерастворимый хлопьевидный осадок.

На рис. 2.32 изображена микроструктура ультрадисперсного порошка осажденного гидрокарбоната кальция, сложенная из сферических частиц размером от 60 до 200 нм, объединенных в рыхлые непрочные агрегаты.

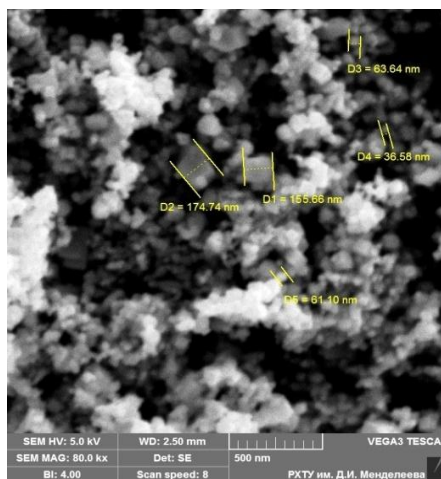
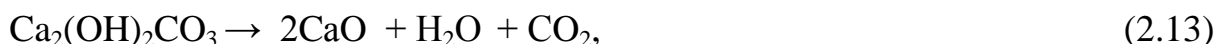


Рис. 2.32. Микроструктура порошка гидрокарбоната кальция

Суспензию готовили путем перемешивания гидрокарбоната кальция с бидистиллятом в лабораторном турбулентном смесителе при содержании твердой фазы до 30 масс. %. Блоки корундовых ВПЯМ заливали суспензией, затем жидкость сливали, добиваясь равномерной толщины пленки по всей поверхности керамической матрицы. Для интенсификации процесса осаждения дисперсной фазы из дисперсионной среды использовали вакуумирование керамической матрицы. После пропитки образцы сушили при  $t = 100\text{--}120^\circ\text{C}$ . Оксид кальция на поверхности носителя образуется при последующем термолизе гидрокарбоната в интервале температур  $900\text{--}1000^\circ\text{C}$  по реакции:



SEM-изображение перемычки сорбента, покрытой слоем из агрегатов оксида кальция размерами 1-2 мкм, приведено на рис.2.33. Расчетная толщина нанесенного активного слоя с содержанием CaO 10-12 % масс. составляет ~ 6 мкм (плотность CaO –  $3,37 \text{ г/см}^3$ ), его удельная поверхность –  $85 \text{ м}^2/\text{г}$ .

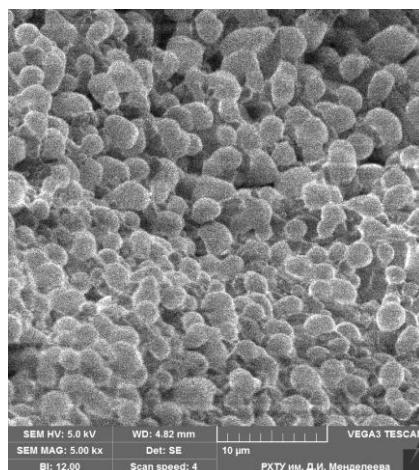


Рис. 2.33. Поверхность перемычки сорбента CaO/ВПЯМ

### 2.2.7 Нанесение нитрата серебра и химическое серебрение поверхности носителя сорбента

Нанесение активного серебра для получения йодных сорбентов проводили по двум методикам: пропитка корундового высокопористого блочно-ячеистого носителя раствором нитрата серебра с последующей термообработкой и химическое серебрение поверхности носителя.

На синтезированные образцы ВПЯМ с плотностью пор 30 и 45 ppi из водного раствора алюмозоля наносили активную подложку из  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  для развития поверхности носителя в количестве 5,5-6,5 % масс.

Нитрат серебра квалификации "хч" предварительно растворяли в дистиллированной воде при нагревании до  $t = 60-80^\circ\text{C}$ . Элементы ВПЯМ так же предварительно нагревали в сушильном шкафу ( $t = 100-120^\circ\text{C}$ ). Процесс нанесения нитрата серебра на поверхность элементов осуществляется путем многократного погружения последних в горячий раствор нитрата серебра, удаления избытка раствора в процессе стекания на вибростол и сушкой полученных образцов йодных сорбентов при  $t = 120-150^\circ\text{C}$  (ниже температуры плавления  $\text{AgNO}_3 - 209,7^\circ\text{C}$ ).

На рис. 2.34 изображена структура сорбентов  $\text{AgNO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{ВПЯМ}$ . Содержание активного нитрата серебра составляло 3-24 % масс., расчетная толщина его слоя  $\sim 8,5$  мкм при  $\rho_{\text{и}}$  для  $\text{AgNO}_3 - 4,35$  г/см<sup>3</sup>.

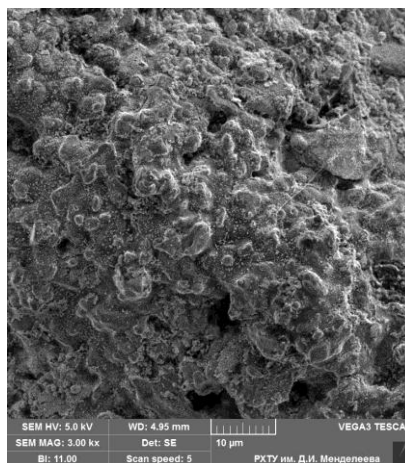


Рис. 2.34. Структура перемычки йодного сорбента с нитратом серебра

Химическое серебрение поверхности носителя, развитой нанесением слоя  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , проводили аналогично процессу химического палладирования.

Диэлектрическая поверхность предварительно сенсibiliзируется раствором хлорида олова. Далее носитель погружали в раствор серебрения, где происходит мгновенное образование частиц серебра по реакции:



На данной стадии активации на поверхности сенсibiliзированного носителя, а также в объеме раствора, появляются активные центры кристаллизации, на которых выделяется серебро, и в дальнейшем процесс химического осаждения серебра становится автокаталитическим. Поверхность центров кристаллизации со временем резко возрастает за счет увеличения их количества и массы восстановленного на них металла.

Для химического серебрения чаще других используют аммиачные растворы слабых восстановителей, таких, как глюкоза, тартрат, гидразин и т.д. Наиболее широко известно серебрение с использованием глюкозы, источником которой обычно служит инвертированный сахар [303].

В процессе отработки методики химического серебрения установлено, что с ростом концентрации аммиака увеличивается максимальная толщина покрытия и продолжительность работы раствора серебрения. С увеличением концентрации щелочи количество серебра, выделяющегося на поверхности,

возрастает, что объясняется, по-видимому, меньшей скоростью образования центров кристаллизации в объеме раствора. Скорость образования серебряной пленки возрастает с увеличением концентрации азотнокислого серебра. Повышение температуры раствора серебрения приводит к значительному ускорению данного процесса и снижению максимальной массы покрытия.

Для нанесения металлического серебра на керамический носитель использовали раствор состава, (г/л):  $\text{AgNO}_3$  – 5 г/л; глюкоза – 18 г/л;  $\text{KOH}$  – 11 г/л;  $\text{NH}_4\text{OH}$  – 230 мл/л, при температуре 30-40°C. Содержание Ag доводилось до 5 % масс. при толщине его слоя, рассчитанной по уравнению (2.9), примерно равной 1 мкм ( $\rho_{\text{Ag}} = 10,5 \text{ г/см}^3$ ).

На рис. 2.35 приведены общий вид и структура поверхности перемишки йодного сорбента  $\text{Ag}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{ВПЯМ}$ , покрытой сплошным слоем кристаллитов серебра с размерами 50-150 нм.

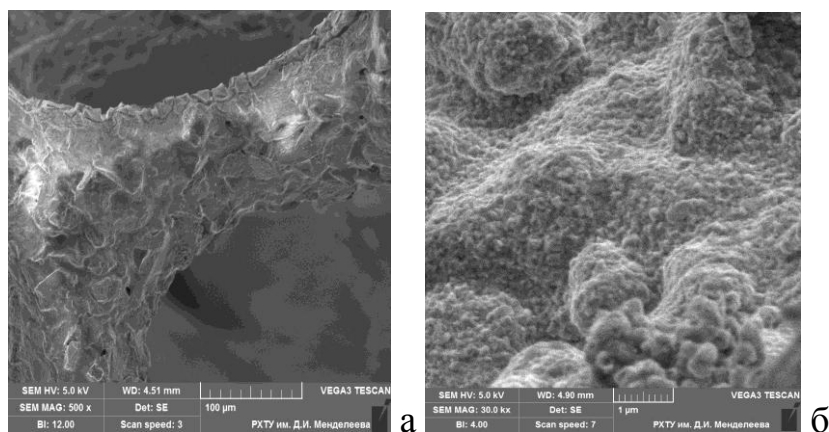
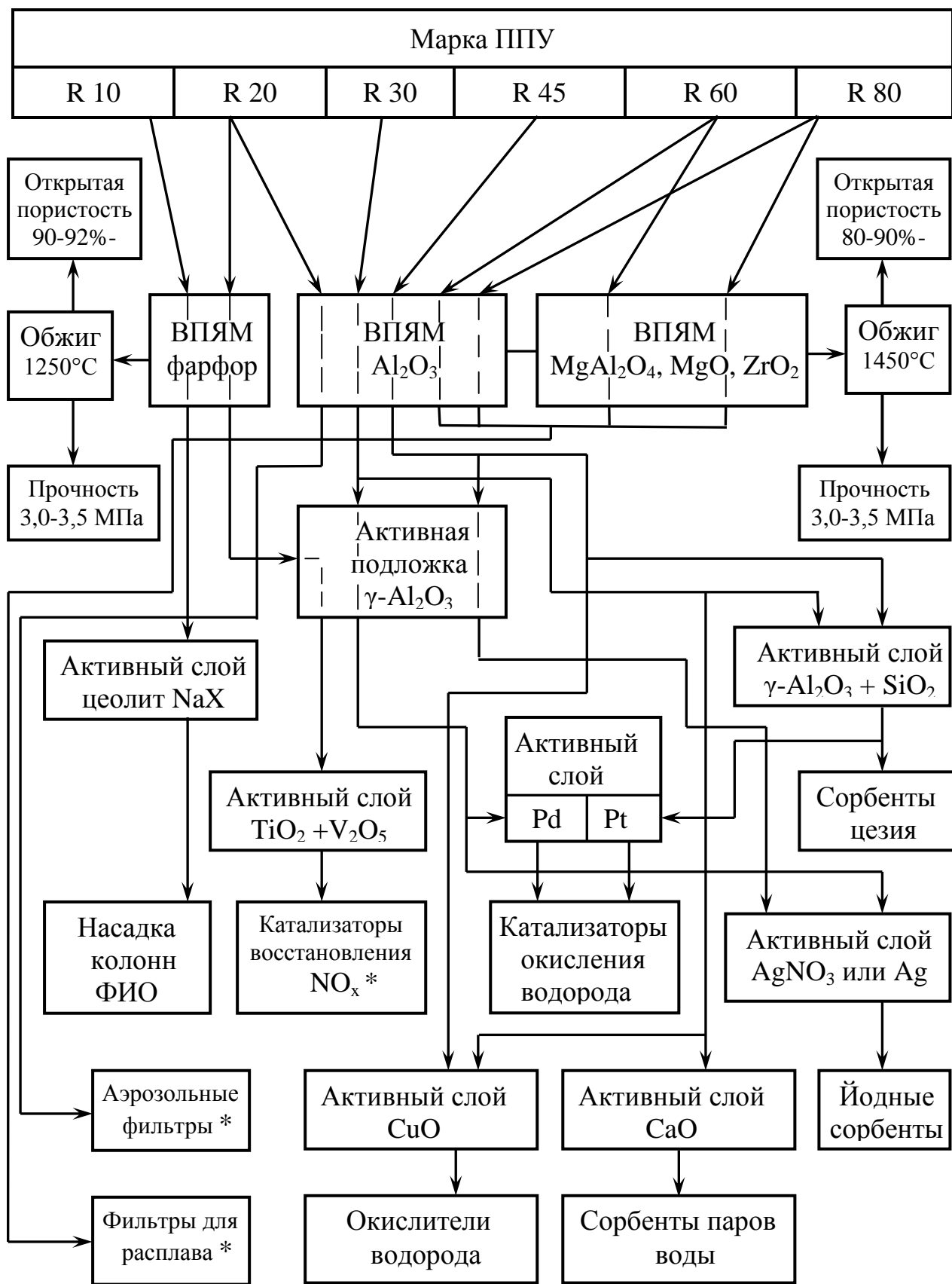


Рис. 2.35. SEM изображения перемишки сорбента  $\text{Ag}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{ВПЯМ}$ :  
а - общий вид, в - структура поверхности

### 2.3 Взаимосвязь структурных и физико-химических характеристик синтезированных ВПЯМ и классификация по области применения

С учетом условий синтеза, структурных и физико-химических характеристик полученных ВПЯМ была предложена их классификация в зависимости от области применения (рис. 2.36).



\* – перспективные материалы для дальнейшего исследования

Рис. 2.36. Взаимосвязь структурных и физико-химических характеристик ВПЯМ с областью их применения

В работе были синтезированы и исследованы материалы со всеми возможными размерами ячеек от 0,1 до 3,5 мм с прекурсорами из ППУ марок R80 ÷ R10, соответственно.

При выборе исходных материалов для синтеза были поставлены задачи усовершенствовать уже существующую технологию корундовых и фарфоровых ВПЯМ [3,263], а также разработать новые материалы на основе оксидов магния, циркония и синтетической благородной шпинели при расширении диапазона плотности пор исходного ППУ. Для ВПЯМ всех составов была разработана новая комплексная добавка в связующее шликера, позволившая унифицировать режим обжига для всех ВПЯМ, кроме фарфоровых, имеющих значительно более низкую температуру спекания.

На основании предварительного анализа технологичности их изготовления, основных характеристик (газодинамическое сопротивление, открытая пористость, температура спекания, предел прочности при сжатии, химическая и высокотемпературная стойкость) и условий эксплуатации были определены рациональные области применения каждого вида ВПЯМ, в которых они должны показать максимальную эффективность.

Технологию ВПЯМ на основе  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  отработывали с целью получения прочной основы для катализаторов и окислителей при конверсии водорода; для сорбентов паров воды, соединений йода и цезия. Единообразие состава керамических носителей с активной подложкой для всех перечисленных массообменных элементов, имеющих высокие термомеханические характеристики и химическую стойкость в агрессивных средах, оправдано их применением для комплексной очистки газовых сред при высокотемпературной переработке ОЯТ с точки зрения их надежной транспортировки и дальнейшей утилизации, а также исходя из экономических соображений.

С учетом небольших скоростей газовых потоков в этих процессах (0,05-0,5 м/с) были выбраны оптимальные размеры ячейки керамического каркаса  $d_{\text{яч}} = 0,5\text{-}1,3$  мм (30 и 45 ppi). Применение ВПЯМ с большим размером ячейки



нецелесообразно в связи со значительным снижением внешней удельной поверхности и большей вероятности проскока газообразных радионуклидов.

При нанесении на корундовые ВПЯМ наноструктурированных CuO и CaO промежуточная подложка не применялась, так как первичные кристаллиты данных оксидов самостоятельно образуют активный слой с высокой удельной поверхностью и прочным сцеплением с керамической основой.

Кроме указанных применений, корундовые ВПЯМ (20 ppi,  $d_{яч} = 1,5-2,0$  мм) без активной подложки рекомендованы для перспективного направления – предварительной фильтрации аэрозолей в системах газоочистки радиохимических производств при прямом контакте с горячими газами.

Для фарфоровых ВПЯМ удалось повысить прежде всего прочностные характеристики [299]. Это позволило рекомендовать их для низкотемпературных процессов фазового обмена изотопов водорода (с цеолитовым активным гидрофильным слоем) и восстановления NO<sub>x</sub> (титано-ванадиевый активный слой) с большим расходом конвертируемых газов (до 500 м<sup>3</sup>/ч). Причем для первого процесса (ФИО) во избежание "зависания" воды в противоточной разделительной колонне применены ВПЯМ с максимальным размером ячейки (10 ppi,  $d_{яч} = 2,5-3,5$  мм), а для конверсии оксидов азота, выделяющихся в больших количествах при кальцинации и остекловывании ЖРО в виде азотнокислых солей, экспериментально определен оптимальный по сопротивлению и эффективности очистки диаметр ячейки, равный 1,5-2,0 мм (20 ppi).

Доступная внешняя поверхность ВПЯМ независимо от состава резко возрастает при переходе от плотности пор материала 10-20 ppi к 60-80 ppi, однако их применение в качестве носителей сорбентов и катализаторов становится невозможным вследствие столь же резкого увеличения газодинамического сопротивления. Нанесение активной подложки на ВПЯМ 60 ppi даже в небольших количествах (2-3 %) приводит, как показано на рис. 2.37, к замыканию окон ячеек в тупиковые поры и снижению газопроницаемости.

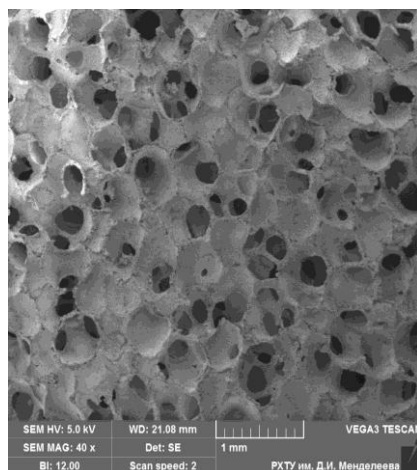


Рис. 2.37. Структура образца ВПЯМ 60 ppi после нанесения  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$

Перспективные ВПЯМ на основе  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{ZrO}_2$  и  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  с минимальным размером ячейки (60 и 80 ppi,  $d_{\text{яч}} = 0,1-0,35$  мм) разрабатывались для фильтров очистки высокотемпературных расплавов металлов и солей, применяемых в процессах переработки ОЯТ, от примесей интерметаллидов.

Указанные оксидные керамики имеют высокую металло- и шлакоустойчивость при температурах до  $2000^\circ\text{C}$ . Корундовые ВПЯМ традиционно устойчивы и применяются для фильтрации расплавов черных и цветных металлов. Алюмомагнезиальная шпинель также устойчива в минеральных кислотах, многих металлах и шлаках. Материалы на основе  $\text{ZrO}_2$  максимально устойчивы в кислых средах. Периклазовые материалы имеют высокую химическую стойкость в щелочных средах. Кроме того, применение компактных фильтров на основе  $\text{MgO}$  дает возможность утилизировать их после службы по одной из принятых в производствах атомной отрасли технологий – растворения в кислотах с переводом в ЖРО.

По результатам отработки методик синтеза ВПЯМ и нанесения активных композиций различного назначения были отобраны образцы с оптимальными характеристиками для проведения тестовых испытаний сорбционно-каталитической активности в процессах окисления водорода и сорбции паров воды, ФИО между водой природного состава и парами тритированной воды, хемосорбции паров цезия и летучих форм йода, восстановления оксидов азота, фильтрации аэрозолей и металлических расплавов.

## ГЛАВА 3 КЕРАМИЧЕСКИЕ ВПЯМ ДЛЯ ЛОКАЛИЗАЦИИ ИЗОТОПОВ ВОДОРОДА В ГАЗОВЫХ ПОТОКАХ

### 3.1 Двухступенчатая система очистки воздуха от тритированного водорода

Как уже отмечалось в главе 1, общепринятой в странах, развивающих атомную энергетику, концепцией обращения с тритированным водородом является двухступенчатая система детритизации воздушных потоков с применением каталитического окисления изотопов водорода на первой ступени и адсорбционной сушки – на второй.

В настоящей работе предлагается аналогичная двухступенчатая система детритизации с использованием разработанных ВПЯМ как на стадии конверсии тритированного водорода в воду, так и для удаления паров воды методом ФЮ [298]. Уникальные структурные и физико-химические характеристики керамических высокопористых блочно-ячеистых носителей на основе  $Al_2O_3$ , такие, как: высокая удельная объемная поверхность – на уровне пластинчато-ребристых и матричных поверхностей ( $2000-1500 \text{ м}^2/\text{м}^3$  для диаметра ячейки 0,5-1,5 мм), минимальное газодинамическое сопротивление при свободном объеме до 95%, высокие коэффициенты внешней диффузии, массо- и теплообмена – в сочетании с высокой механической прочностью, химической стойкостью и термостойкостью керамики, делают универсальным их применение в различных массообменных процессах. Однородные по составу и структуре массообменные элементы упрощают технологию их утилизации после службы, а высокая удельная нагрузка по очищаемым радиоактивным газовым потокам значительно снижают количество вторичных РАО.

Керамические высокопористые блочно-ячеистые катализаторы с платиноидным покрытием устраняют большинство недостатков применяемых в настоящее время катализаторов, связанных со структурой (гранулированные, сотовые) или материалом (металлические, полимерные) носителя. Для проведения сравнительного анализа выбран один из лучших зарубежных

промышленных образцов катализаторов окисления изотопов водорода – платиновый гранулированный катализатор JM (Великобритания) на керамической основе ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) [299].

Вместо широко используемого в промышленности периодического процесса адсорбционной сушки на кафедре технологии изотопов и водородной энергетики РХТУ им. Д.И. Менделеева для удаления паров тритированной воды отработана методика их фазового изотопного обмена с водой природного состава [300, 301] с использованием в основном зарубежных контактных устройств (металлическая регулярная насадка СУ-типа Sulzer Chemtech, Швейцария [302]). В настоящей работе поставлена задача исследовать возможность замены дорогостоящей зарубежной насадки на синтезированную с заданными свойствами насадку из керамических ВПЯМ.

### 3.1.1 Исследование активности керамических высокопористых блочно-ячеистых катализаторов окисления изотопов водорода

Эффективность каталитической очистки инертных газов и многокомпонентных смесей (воздух) при очень низком содержании водорода недостаточно исследована и не поддается теоретической оценке. Это объясняется тем, что кинетика реакции окисления водорода вследствие зависимости свойств катализатора от состава газовой смеси сложна и не может быть выражена единым уравнением в широком интервале концентраций компонентов. Поэтому промышленные установки (конверторы водорода) рассчитывают на основании данных испытаний опытных установок с аналогичными катализаторами и составами газовых смесей [39].

Исследование активности катализаторов проводили на экспериментальном стенде, схема которого представлена на рис. 3.1. Воздух из компрессора 9 производительностью до  $40 \text{ м}^3/\text{ч}$  подается в установку через регулятор расхода газа 2 (компании "Bronkhorst High-Tech", серия EL-FLOW). Относительная влажность (RH) и температура воздуха измеряется с помощью термогигрометра 3. Водород дозируется в основной поток из баллона 1 с помощью аналогичного

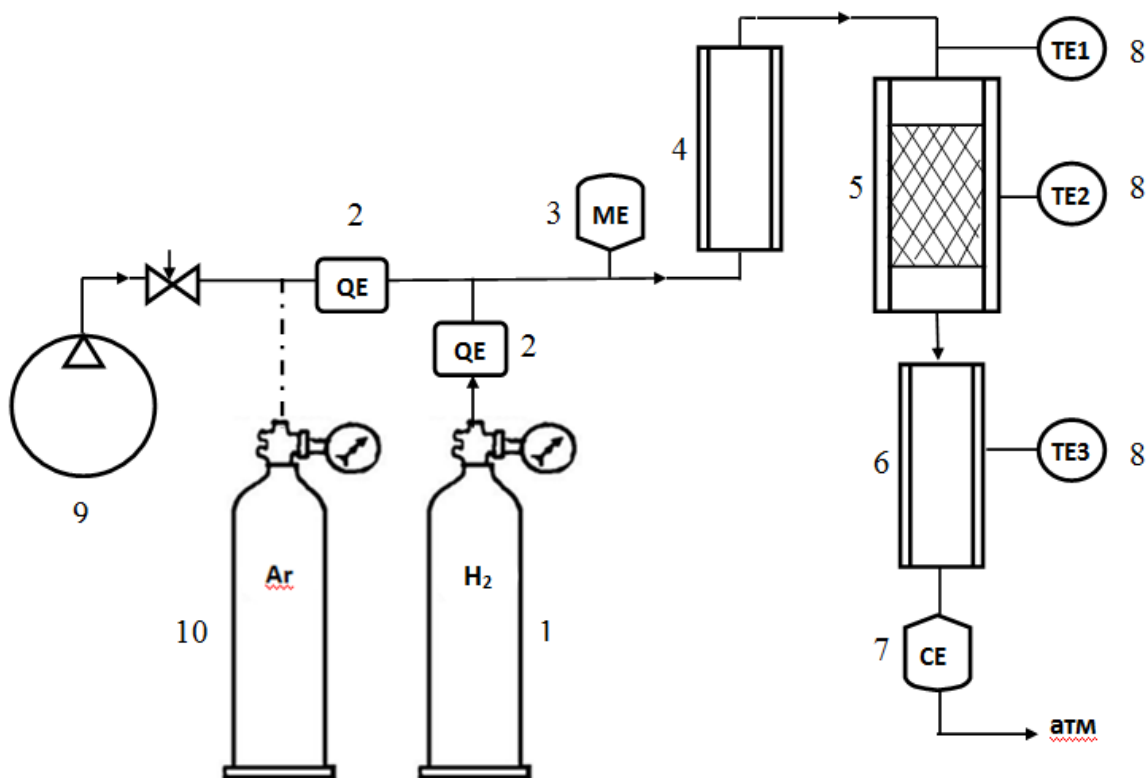


Рис. 3.1. Схема экспериментального стенда

контроллера. После подогрева в электро-теплообменнике 4 газовая смесь направляется в стальной электрообогреваемый каталитический реактор 5 внутренним диаметром 30 мм, снабженный системой регулирования температуры. Максимальная высота слоя катализатора в нем – 150 мм. Выходящий после реактора поток газа поступает в охлаждаемый водой холодильник 6 и затем в проточный датчик 7 для измерения концентрации водорода. В работе использовали термокаталитический датчик OLCT-20 с пределами измерения от 0 до 2000 ppmv и измеритель влажности газов ИПВТ-08. Термопары 8 контролируют температуру входящего в реактор потока (TE1), температуру катализатора непосредственно в реакторе (TE2) и температуру газа в холодильнике перед входом в датчик водорода (TE3). Баллон с аргоном 10 предусмотрен для последующих исследований окислителей водорода в инертной среде.

*Активность катализаторов* в процессе окисления водорода определяли по скорости его протекания. За меру каталитической активности была принята

наблюдаемая константа скорости реакции окисления водорода, которая, как показано в [71], имеет первый порядок по концентрации  $H_2$ .

Объемную концентрацию водорода в воздухе на входе в каталитический слой ( $C_0$ , ppmv) рассчитывали из показаний контроллеров расхода воздуха и  $H_2$  по формуле:

$$C_0 = \frac{G_{H_2}}{G_{H_2} + 1000 \times G_{возд}} \times 10^6, \quad (3.1)$$

где  $G_{H_2}$  – поток водорода, мл/мин;  $G_{возд}$  – поток воздуха, л/мин.

Концентрацию водорода на выходе из реактора  $C_K$  определяли по показаниям термокаталитического датчика водорода.

Далее рассчитывали степень конверсии водорода в воду:

$$F = \frac{C_0 - C_K}{C_0} \quad (3.2)$$

Величину наблюдаемой константы скорости реакции ( $k$ ,  $s^{-1}$ ) находили по кинетическому уравнению для реакции первого порядка:

$$k = -\frac{\ln(1 - F)}{\tau_k}, \quad (3.3)$$

где  $\tau_k$  – время контакта газовой смеси с катализатором, с – определяли с учетом изменения объема газовой смеси при изменении температуры:

$$\tau_k = \frac{V_{kaa} \cdot 0,06}{G_{см}} \cdot \frac{273}{T_{экс}}, \quad (3.4)$$

где  $V_{kaa}$  – объем образцов катализатора, загруженных в реактор,  $см^3$ ;  $G_{см}$  – поток водородовоздушной смеси через реактор при нормальных условиях, ндм<sup>3</sup>/мин;  $T_{экс}$  – температура реактора, К.

Наблюдаемая энергия активации  $E_a$  рассчитывается, как тангенс угла наклона ( $\alpha$ ) прямой:

$$\ln k = f(1/T) \quad (3.5)$$

В соответствии с уравнением Аррениуса:

$$k = k_0 e^{-E_a/(RT)}, \quad (3.6)$$

или после логарифмирования:

$$\ln k = \ln k_0 - E_a/(RT), \quad (3.7)$$

где:  $k_0$  – предэкспоненциальный множитель, определяемый экспериментально;  
 $R$  – универсальная газовая постоянная, равная 8,314 Дж/(моль·К).

Для графического определения:

$$E_a = -R \times tg \alpha \quad (3.8)$$

### 3.1.1.1 Катализаторы с платиновым активным слоем

Характеристики подготовленных для испытаний в каталитическом реакторе образцов блочно-ячеистых катализаторов с платиновым активным слоем приведены в таблице 3.1 Активная подложка – композиция  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и SiO<sub>2</sub>.

Таблица 3.1

Характеристики блоков катализатора Pt/ВПЯМ

№ блока	Тип ППУ	Основа ВПЯМ	Содержание ( $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +SiO <sub>2</sub> ) % масс.	m, г	d, мм	h, мм	$\rho_{ср}$ , г/см <sup>3</sup>	C <sub>Pt</sub> масс.%
1	R 30	$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9,2	2,955	28,5	14,3	0,324	0,3
2			8,7	2,976	29,0	14,0	0,322	
3			10,5	3,428	30,0	14,5	0,335	
4			9,9	3,127	29,0	14,2	0,333	
5			10,9	3,345	29,5	14,3	0,342	
6			11,9	3,190	28,5	14,5	0,345	

Для всех нанесенных массообменных элементов предел прочности при сжатии и доступная поверхность  $S_{внеш}$  увеличиваются, а порозность  $\varepsilon_{внеш}$  уменьшается по сравнению с исходным керамическим каркасом. В данном случае значение  $\sigma_{сж}$  составило 3,9 - 4,1 МПа;  $\varepsilon_{внеш} = 83$ -85 %. Расчет  $S_{внеш}$  с учетом нанесенного активного слоя по формуле (2.8) дает результат 1480 м<sup>2</sup>/м<sup>3</sup>.

Объем испытываемого катализатора в процессе эксперимента составил  $V_{кат} = 56,8$  см<sup>3</sup>, относительная влажность подаваемого воздуха RH=40%.

Результаты исследования температурной зависимости наблюдаемой константы скорости реакции окисления водорода приведены в таблице 3.2 и на рис. 3.2. По тангенсу угла наклона прямой зависимости (3.5) произведена оценка величины наблюдаемой энергии активации [303].

Таблица 3.2

Рабочие и расчетные параметры для определения энергии активации платинового катализатора на основе ВПЯМ

$G_{\text{возд}}$ , л/мин	$G_{\text{H}_2}$ , мл/мин	$C_0$ , ppmv	$C_K$ , ppmv	$t$ , °C	$F$ , [-]	$\tau_k$ , с	$k_{\text{набл}}$ , с <sup>-1</sup>
8.33	5	600	211	100.0	0.649	0.299	3.50
8.33	5	600	81	124.4	0.864	0.281	7.11
8.33	5	600	27	149.8	0.955	0.264	11.78
8.33	5	600	6	175.4	0.991	0.249	18.80
8.33	5	600	6	197.5	0.991	0.237	19.73

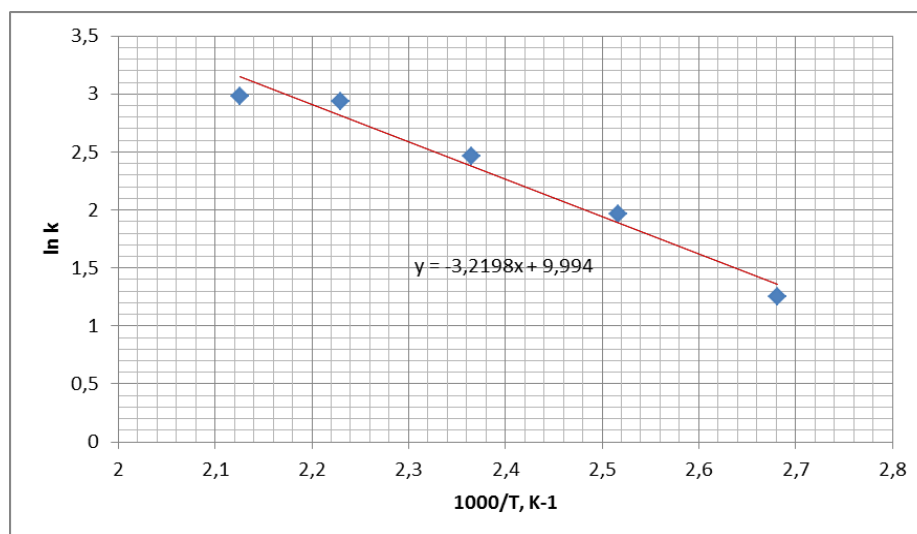


Рис. 3.2. Зависимость логарифма константы скорости окисления водорода на катализаторе Pt/ВПЯМ от обратной температуры

Из приведенных данных следует, что активное дожигание водорода начинается уже при температурах 100-120°C. Значение наблюдаемой энергии активации составило 26,8 кДж/моль, что соответствует значению  $E_a$  для гетерогенных катализаторов [266].

Одной из главных особенностей регулярных носителей с жестким каркасом является меньшее газодинамическое сопротивление при больших



линейных скоростях газа по сечению аппарата в сравнении с насыпными. Каталитический реактор имеет многоходовое исполнение и обладает достаточно большим газодинамическим сопротивлением ( $dP_{\text{реак}}$ ) даже в незагруженном состоянии. На рис. 3.3 и 3.4 представлены результаты измерения перепада давления в каталитическом слое ( $dP$ ), загруженном в реактор, и в реакторе без катализатора при температуре воздуха 24 °С.

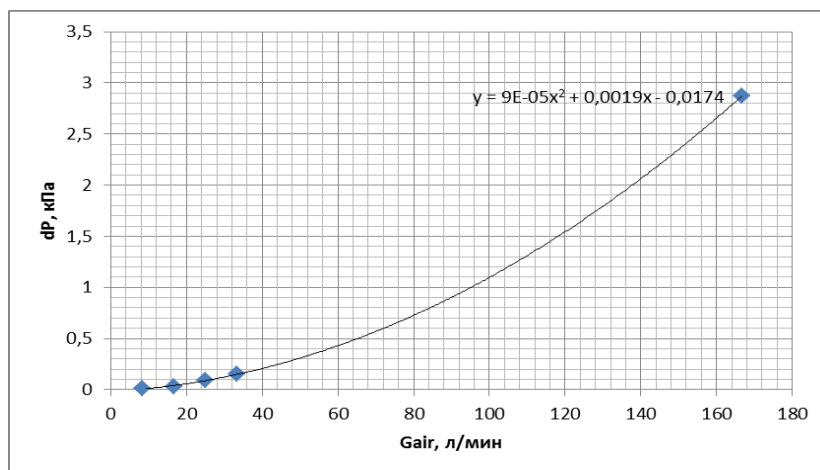


Рис. 3.3 Зависимость газодинамического сопротивления катализатора Pt/ВПЯМ от величины объемного расхода воздуха

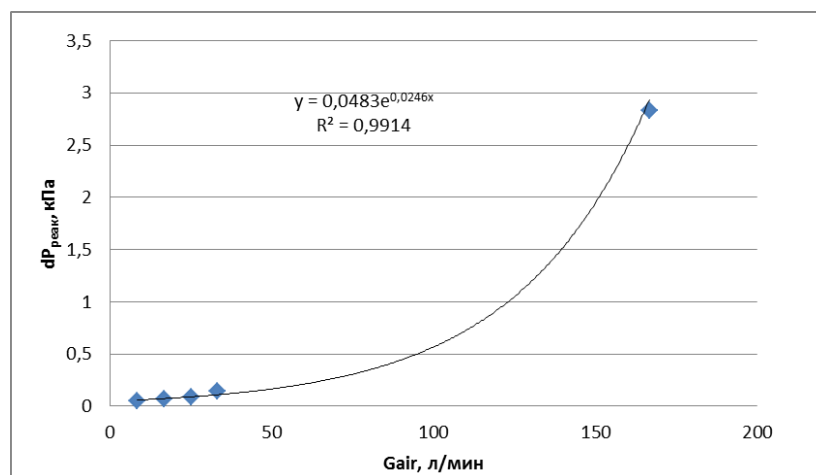


Рис. 3.4 Зависимость газодинамического сопротивления незагруженного реактора от величины объемного расхода воздуха

Обобщенные данные в таблице 3.3 показывают, что слой из образцов катализатора Pt/ВПЯМ обладает минимальным газодинамическим сопротивлением, сопоставимым с сопротивлением реактора без катализатора.

Таблица 3.3

## Определение газодинамического сопротивления катализатора

$G_{\text{возд}}$ , л/мин	$dP$ , кПа	$dP_{\text{реак}}$ , кПа	$dP - dP_{\text{реак}}$ , кПа	Скорость воздуха, м/с
8,33	0,06	0,05	0,01	0,2
16,66	0,11	0,07	0,04	0,4
24,99	0,18	0,09	0,09	0,6
33,33	0,29	0,14	0,15	0,8
166,65	5,70	2,83	2,87	4,0

За счет большой пропускной способности каталитического слоя из ВПЯМ возможно окисление водорода при высоких линейных скоростях газа в сечении реактора. Зависимость наблюдаемой константы скорости реакции от объемного расхода воздуха приведена в таблице 3.4 и на рис. 3.5 ( $t \sim 150 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

Таблица 3.4

## Значения наблюдаемой константы скорости реакции при разных величинах объемного расхода воздуха и водорода

$G_{\text{возд}}$ , л/мин	$G_{\text{H}_2}$ , мл/мин	$C_0$ , ppmv	$C_K$ , ppmv	$t$ , $^\circ\text{C}$	$F$ , [-]	$\tau_k$ , с	$k_{\text{набл}}$ , $\text{с}^{-1}$
8.33	8.3	995	16	151.8	0.984	0.263	15.84
16.66	16.6	995	46	148.5	0.954	0.132	23.30
24.99	24.9	995	61	151,0	0.939	0.088	31.82
33.33	33.2	995	72	150.6	0.928	0.066	40.01
166.65	166	995	182	149.8	0.817	0.013	128.67

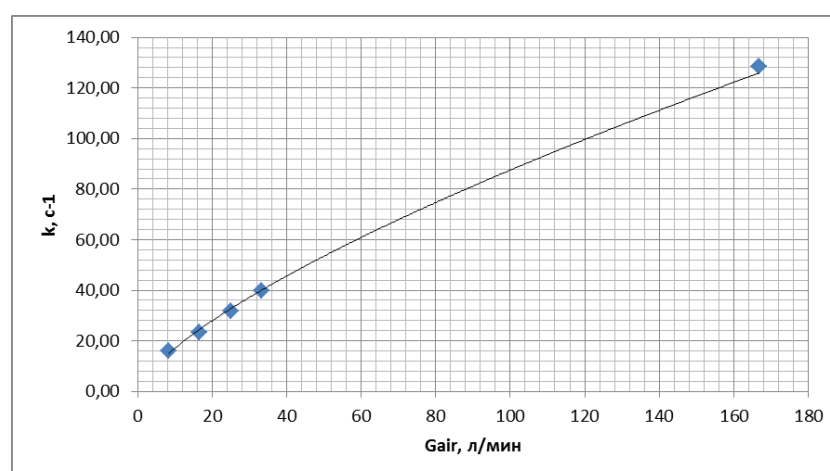


Рис. 3.5. Зависимость наблюдаемой константы скорости реакции от объемного расхода воздуха

Из приведенных данных следует, что с увеличением объемного расхода  $G_{\text{возд}}$  ( $G_{\text{air}}$ ) в 20 раз происходит увеличение наблюдаемой константы скорости реакции в 8,1 раза.

Для моделирования узла конверсии водорода в рабочих условиях необходимо определить концентрационную зависимость константы скорости реакции. Результаты исследования представлены в таблице 3.5 и на рис.3.6.

Таблица 3.5

Зависимость наблюдаемой константы скорости реакции на катализаторе Pt/ВПЯМ от концентрации водорода

$G_{\text{возд}}$ , л/мин	$G_{\text{H}_2}$ , мл/мин	$C_0$ , ppmv	$C_K$ , ppmv	$t$ , °C	$F$ , [-]	$\tau_k$ , с	$k_{\text{набл}}$ , с <sup>-1</sup>
8.33	1.7	204	44	150.1	0.786	0.264	5.85
8.33	5	600	27	148.5	0.955	0.265	11.75
8.33	8.3	995	16	151.8	0.984	0.263	15.73

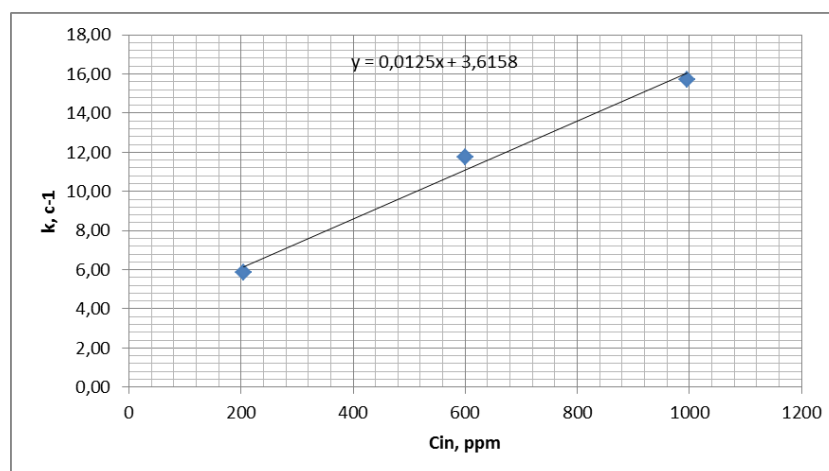


Рис. 3.6. Концентрационная зависимость наблюдаемой константы скорости реакции

С увеличением концентрации водорода в 5 раз (с 204 до 995 ppm) наблюдаемая константа скорости реакции возрастает в 2,7 раза. Данный факт можно объяснить тем, что в отличие от истинной константы скорости, не зависящей от концентрации,  $k_{\text{набл}}$  содержит адсорбционный коэффициент, который при малых степенях заполнения поверхности ( $\theta$ ) пропорционален давлению или концентрации газа в системе (начальный линейный участок

изотермы Генри) [304]. Адсорбция газов на поверхности сопровождается диссоциацией их молекул на атомы. В этом случае при низких значениях  $\theta$  скорость адсорбции  $d\theta/dt$  пропорциональна корню квадратному из давления.

### 3.1.1.2 Катализаторы с палладиевым активным слоем

Характеристики образцов катализатора Pd/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ВПЯМ [305] с общим объемом каталитического слоя  $V_{\text{кат}}=54,8 \text{ см}^3$  приведены в таблице 3.6. Значения  $\sigma_{\text{сж}}$ ,  $\varepsilon_{\text{внеш}}$  и  $S_{\text{внеш}}$  совпадают с данными для платинового катализатора.

Таблица 3.6

Характеристики блоков катализатора Pd/ВПЯМ

№ блока	Тип ППУ	Основа ВПЯМ	Содержание $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , % масс.	m, г	d, мм	h, мм	$\rho_{\text{ср}}$ , г/см <sup>3</sup>	C <sub>Pd</sub> масс. %
1	R 30	$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9,0	3,180	29,5	14,2	0,335	1,0
2			11,5	3,221	30,0	13,5	0,345	
3			10,9	3,256	29,5	14,0	0,340	
4			9,8	3,126	29,0	14,0	0,338	
5			9,5	3,287	30,0	14,1	0,330	
6			12,0	3,220	29,0	14,0	0,348	

Результаты экспериментов по определению температурной зависимости наблюдаемой константы скорости реакции для палладиевого катализатора на основе ВПЯМ приведены в таблице 3.7 и на рис.3.7.

Таблица 3.7

Рабочие и расчетные параметры для определения энергии активации палладиевого катализатора на основе ВПЯМ

G <sub>возд</sub> , л/мин	G <sub>H2</sub> , мл/мин	C <sub>0</sub> , ppmv	C <sub>K</sub> , ppmv	t, °C	F, [-]	$\tau_k$ , с	k <sub>набл</sub> , с <sup>-1</sup>
50	75	1498	919	50.8	0.387	0.055	8.8
50	75	1498	207	75.8	0.862	0.051	38.5
50	75	1498	48	96.4	0.968	0.049	70.7
50	75	1498	19	115.2	0.988	0.046	95.0

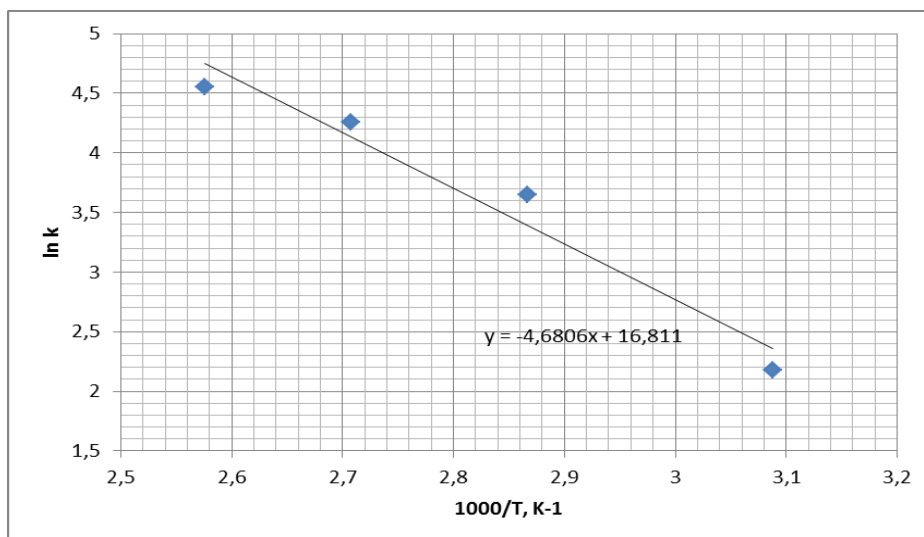


Рис. 3.7. Зависимость логарифма константы скорости реакции окисления водорода на катализаторе Pd/ВПЯМ от обратной температуры

Значение наблюдаемой энергии активации составило 38,9 кДж/моль, что несколько выше, чем значения  $E_a$  для платинового катализатора, но также выше в аналогичных условиях эксперимента и его каталитическая активность.

В таблице 3.8 представлена зависимость  $k_{\text{набл}}$  на палладиевом катализаторе от объемного расхода газовой смеси при  $t \sim 100$  °С.

Таблица 3.8

Зависимость  $k_{\text{набл}}$  на катализаторе Pd/ВПЯМ от расхода и состава газовой смеси

$G_{\text{возд}}$ , л/мин	$G_{\text{H}_2}$ , мл/мин	$C_0$ , ppmv	$C_K$ , ppmv	$t$ , °С	$F$ , [-]	$\tau_k$ , с	$k_{\text{набл}}$ , с <sup>-1</sup>
33.33	33.2	995	58	97.5	0.942	0.073	39.1
50	75	1498	48	96.4	0.968	0.049	70.7
166.66	250	1498	358	104.4	0.761	0.014	100.4

Для уменьшения теплового эффекта и более достоверного измерения наблюдаемой константы скорости реакции при объемном расходе газа 33,33 л/мин входная концентрация  $\text{H}_2$  была понижена с 1498 до 995 ppmv. В данных условиях  $k_{\text{набл}}$  с катализатором Pd/ВПЯМ при  $t = 100$  °С находится на одном уровне ( $\sim 40$  с<sup>-1</sup>) с  $k_{\text{набл}}$  катализатора Pt/ВПЯМ при  $t = 150$  °С при более высокой степени превращения  $F$  (0,942 и 0,928, соответственно).

Очевидно, что палладиевый катализатор на основе ВПЯМ обладает сопоставимой каталитической активностью с платиновым катализатором JM. Высокая активность палладиевого катализатора делает его перспективным для окисления следовых количеств  $H_2$  (НТ) в промышленных масштабах.

В таблице 3.9 и на рис.3.8 даны результаты измерения газодинамического сопротивления слоя палладиевых катализаторов ( $t = 23^\circ C$ ,  $RH = 35\%$ ).

Таблица 3.9

Значения  $dP$  на катализаторе  $Pd/\gamma-Al_2O_3$ /ВПЯМ

$G_{\text{возд}}$ , л/мин	$dP$ , кПа	$dP - dP_{\text{реак}}$ , кПа
8,33	0,06	0,01
16,66	0,11	0,03
24,99	0,19	0,10
33,33	0,29	0,15
166,65	5,53	2,70

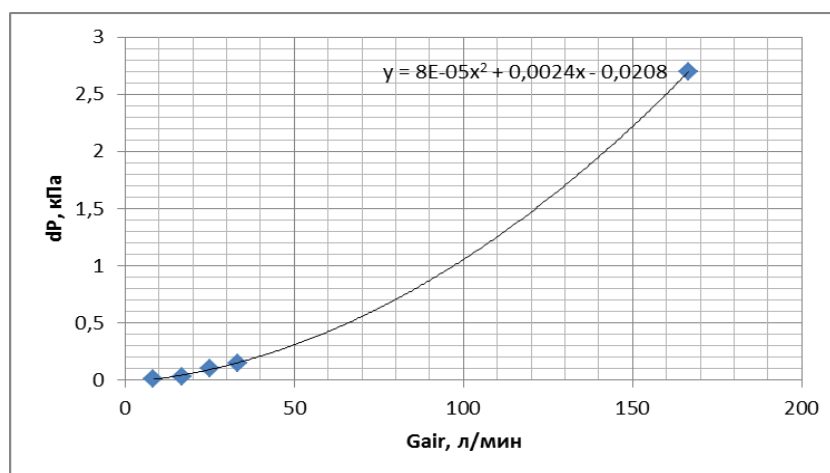


Рис. 3.8. Зависимость газодинамического сопротивления катализатора  $Pd$ /ВПЯМ от объемного расхода воздуха

Как следует из полученных данных, значения перепада давления на слое палладиевых катализаторов почти не отличаются от  $dP$  для аналогичного слоя платиновых катализаторов. Измерение сопротивления каталитического слоя в диапазоне температур от  $15$  до  $186^\circ C$  показало практическую независимость  $dP$  от данного параметра.

### 3.1.1.3 Сравнительный анализ эффективности керамических катализаторов на основе ВПЯМ и катализатора JM на гранулированном носителе

Взаимосвязь структурных и физико-химических характеристик отчетливо проявляется при сравнении катализаторов окисления водорода на основе ВПЯМ с гранулированными катализаторами.

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

Гидравлическое сопротивление слоя катализатора с неупорядоченной структурой из зерен различного размера и различной геометрической конфигурации по сравнению с гидравлическим сопротивлением блочных катализаторов значительно больше [306].

В подтверждение этого факта на рис. 3.9 показано, что значения газодинамического сопротивления равных по высоте слоев (86 мм) взятого для сравнения катализатора JM на гранулах из  $Al_2O_3$  и катализатора с ячеистой структурой на основе корундовых блочных ВПЯМ, измеренные при одних и тех же расходах воздуха, отличаются в 1,5-2,5 раза.

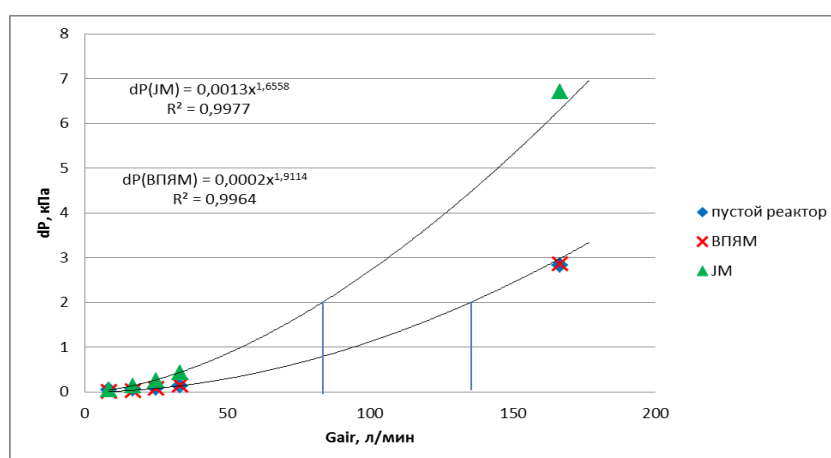


Рис. 3.9. Зависимость газодинамического сопротивления каталитических слоев разной структуры от расхода воздуха при температуре 24°C

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

Сравнительные данные по каталитической активности тех же катализаторов в аррениусовских координатах представлены на рис. 3.10.

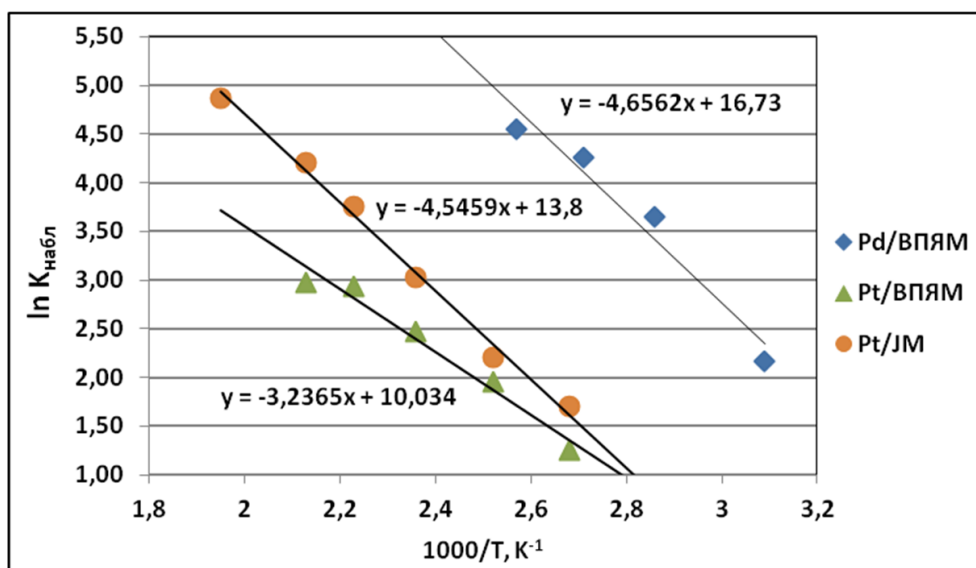


Рис. 3.10. Зависимость логарифма константы скорости реакции окисления водорода для керамических блочных катализаторов на основе ВПЯМ и гранулированного катализатора Johnson Matthey от обратной температуры

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

В таблице 3.10 сопоставлены наблюдаемые константы скорости реакции окисления водорода, отнесенные к объемной концентрации активного металла в единице объема каталитического слоя ( $C_{\text{ме}}$ ), и степени конверсии водорода в воду на исследуемых катализаторах.



## Результаты сравнительного исследования активности катализаторов

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

\* - не наблюдается значительной зависимости от начальной концентрации  $\text{H}_2$

Катализатор JM содержит 0,3 % масс. Pt при насыпной плотности 1,0 г/см<sup>3</sup> и имеет значение  $C_{\text{ме}} = 3,0$  г/дм<sup>3</sup>, для платиновых и палладиевых блочных катализаторов  $C_{\text{ме}}$  равняется 1,0 и 3,3 г/дм<sup>3</sup>, соответственно. Масса одинакового по объему слоя для блочно-ячеистых катализаторов в 3 раза меньше. Плотность нанесения активной платины на носитель для всех катализаторов рассчитана по отношению к их доступной внешней удельной поверхности  $S_{\text{внеш.}}$ .

Наибольшее значение константы скорости реакции окисления водорода, приведенной к равному содержанию активного металла в реакционном объеме, имеет катализатор Pt/ВПЯМ, наименьшее – катализатор JM. Кроме того, гранулированный катализатор начинает эффективно с достаточной степенью конверсии дожигать водород только при температурах свыше 170 °С, в то время, как активное дожигание водорода на катализаторе Pd/ВПЯМ начинается уже при 50 °С ( $k_{\text{набл}} = 8,8$  с<sup>-1</sup>) и становится стабильным с высокой степенью конверсии при температурах около 100 °С.

Высокие значения наблюдаемых констант скорости реакции окисления водорода на блочно-ячеистых катализаторах объясняются описанными выше особенностям их сетчато-ячеистой структуры. Доля свободного объема или порозность ( $\varepsilon$ ) составляет у них 0,83-0,85 (значение  $\varepsilon$  у гранулированного катализатора JM равно 0,35-0,40). Полная внешняя удельная поверхность последнего, рассчитанная по известной формуле для цилиндрических гранул:

$$S_{\text{внеш}} = \frac{6}{d} \cdot \left( \frac{2}{3} + \frac{d}{3h} \right) \cdot (1 - \varepsilon), \quad (3.9)$$

составляет  $1100 \text{ м}^2/\text{м}^3$  ( $d = 3 \text{ мм}$ ,  $h = 4 \text{ мм}$ ).

Согласно одному из теоретических положений Борескова Г.К. повышение активности единицы объема, характеризующей промышленную ценность катализатора, достигается увеличением работающей поверхности. Это может быть обеспечено созданием оптимальной пористой структуры катализатора, обеспечивающей высокую степень использования его поверхности ( $\eta$ ) [266].

Общая каталитическая активность катализаторов пропорциональна площади их работающей поверхности ( $S\eta$ ) и может быть выражена, как ее произведение на удельную каталитическую активность [304]. В соответствии с этим при известной константе скорости реакции удельная активность рассчитывается по уравнению:

$$A_{\text{уд}} = k \cdot S \cdot \eta \quad (3.10)$$

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

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

За счет большой пропускной способности высокопористой ячеистой структуры керамического каркаса катализатора окисление водорода возможно при бóльшей линейной скорости газа в расчете на поперечное сечение реактора. Данные таблиц 3.4 и 3.8 свидетельствуют о резком возрастании  $k_{\text{набл}}$  с увеличением расхода газовой смеси при постоянной концентрации водорода. Например, для катализатора Pt/ВПЯМ при увеличении  $G_{\text{возд}}$  в 20 раз  $k_{\text{набл}}$

возрастает примерно в 8 раз. Значительный рост константы скорости наблюдается при повышении температуры и концентрации водорода. В отсутствие внутридиффузионных торможений из-за низкой микропористости перемычек ВПЯМ и при высоком коэффициенте внешней диффузии создаются условия для эффективного подвода реагентов к активной поверхности катализатора и отвода продуктов реакции в ядро потока. Все эти признаки говорят о том, что процесс окисления водорода с участием таких катализаторов вероятнее всего протекает в кинетической области и его скорость будет определяться скоростью взаимодействия веществ на активных центрах нанесенного катализатора. Во внешнедиффузионную область процесс может переходить, по-видимому, при более высоких температурах.

Для гранулированного катализатора JM не наблюдается резкой зависимости константы скорости реакции окисления водорода от величины потока, равно как и от концентрации водорода. При больших расходах газа снимаются внешнедиффузионные торможения и процесс начинает лимитироваться внутренней диффузией молекул реагентов в поры зерен катализатора, скорость которой становится меньше скорости химического взаимодействия. При этом снижается доля работающей поверхности (степень использования) катализатора, имеющая для аналогичных гранул значение  $\eta \sim 40\%$  [117] и, как правило, не превышающая 75% [242]. Тогда работающая поверхность  $(S_{внеш} \cdot \eta) \leq S_{внеш} \cdot 0,75 \leq 825 \text{ м}^2/\text{м}^3$  и в соответствии с уравнением (3.10) удельная активность катализаторов на основе ВПЯМ ( $S_{внеш} = 1480 \text{ м}^2/\text{м}^3$ ) при равных объемах каталитического слоя только по этому параметру должна быть выше, чем у гранулированных катализаторов, примерно в 1,8 раз.

### 3.1.2 Керамические высокопористые блочно-ячеистые массообменные контактные устройства для колонн фазового обмена изотопов водорода

Характеристики исследуемых высокопористых блочно-ячеистых массообменных элементов ФИО представлены в таблице 3.11.

## Характеристики массообменных блоков NaX/ВПЯМ

№ блока	Тип ППУ	Основа ВПЯМ	Содержание NaX, % масс.	m, г	d, мм	h, мм	$\rho_{ср}$ , г/см <sup>3</sup>
1	R 10	фарфор	10,2	52,56	60,0	93,0	0,20
2			11,7	54,19	60,5	92,0	0,20
3			13,5	54,23	59,0	94,5	0,21
4			12,9	53,18	59,5	92,0	0,20
5			13,5	57,32	60,5	95,0	0,21
6			14,3	28,98	59,5	48,5	0,21

Удельная поверхность образцов ВПЯМ, определенная методом БЭТ, составила в пересчете на активный слой 380 м<sup>2</sup>/г, что свидетельствует о том, что нанесенный цеолит сохранил свою микропористую структуру. Среднее значение  $\sigma_{сж}$  составило 2,7-2,9 МПа,  $\varepsilon_{внеш}$  = 86-87 %,  $S_{внеш}$  = 640 м<sup>2</sup>/м<sup>3</sup>.

Общий вид готовых к испытаниям массообменных контактных устройств представлен на рис.3.11. Высота насадочного слоя из 6 образцов, помещаемых в колонну ФИО, составила 51,5 см.



Рис.3.11. Общий вид контактных устройств на основе ВПЯМ

При установке керамических блоков в колонну применялись металлические "юбочки", изготовленные из нержавеющей сетки. Использование данной конструкции обеспечивает точную центровку блоков насадки и перераспределение жидкости по сечению колонны.

Определение эффективности детритизации ненасыщенного воздуха (относительная влажность  $RH < 100\%$ ) методом фазового изотопного обмена проводили на экспериментальной установке, созданной в РХТУ им. Д.И. Менделеева по заказу ИТЭР. Схема ее представлена на рис.3.12 [127]. Для создания насыщенного парами воды потока воздуха в установку был включен узел насыщения, который позволяет обеспечить заданную относительную влажность газа на входе в колонну ФИО.

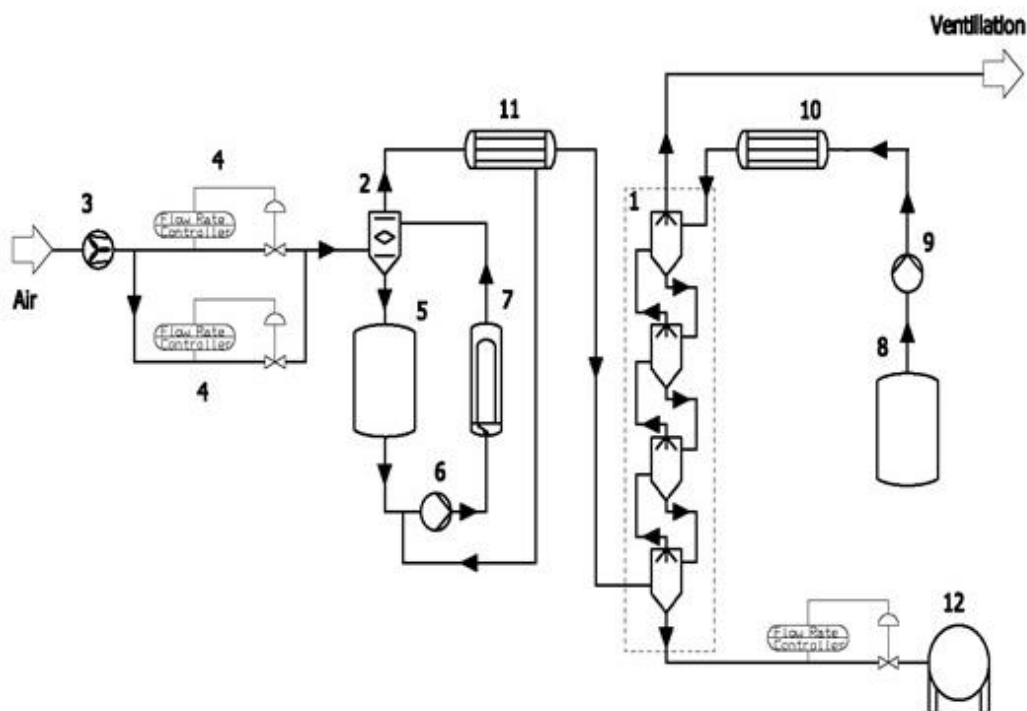


Рис. 3.12. Схема экспериментальной установки

Воздух, нагнетаемый компрессором 3 и регулируемый с помощью контроллеров 4, поступает в оросительную колонну 2 внутренним диаметром 62 мм и общей высотой 1,2 м с насадкой из медных оксидированных блоков типа СУ (Sulzer) общей высотой 0,96 м. Для введения тритиевой метки поток воздуха в колонне орошается тритированной водой из емкости 5 при помощи перистальтического насоса 6. Поток питающей воды нагревается в теплообменнике 7, что позволяет держать температуру на 1,5-2°C выше заданной и гарантирует 100% насыщение воздуха на входе в колонну ФИО 1. Насыщенный парами тритированной воды воздух поступает в конденсатор 11, где температура газового потока понижается до значений

необходимых в эксперименте. Конденсатор 11 в этом случае служат для нормализации температуры воздуха перед подачей в колонну ФИО 1. Образующийся при охлаждении воздуха конденсат возвращается в емкость 5. Для проведения экспериментов с ненасыщенным воздухом температура в колонне 2 поддерживается таким образом, чтобы парциальное давление паров при данной температуре и  $RH=100\%$  равнялось парциальному давлению паров при температуре в колонне ФИО и заданной RH. Чтобы гарантировать постоянство влажности и температуры конденсатор 11 перед экспериментом тщательно осушается, а в ходе эксперимента на выходе из него контролируется температура и относительная влажность.

Нормализованный по всем параметрам воздух поступает в колонну ФИО с исследуемыми образцами керамических контактных устройств. Противотоком газу на орошение колонны через теплообменник 10 подается дистиллированная вода с природным изотопным составом (температура потока орошения должна быть равной температуре колонны). Расход жидкости на выходе из колонны контролируется объемным методом с помощью измерительной емкости. Далее тритированная вода поступает в приемную емкость 12. Очищенный газ после колонны ФИО сбрасывается в спецвентиляцию.

Для определения тепловых и массообменных характеристик процесса установка снабжена системой контроля жидкостных и газовых потоков (Alicat), температуры (многоканальный измеритель-регулятор температуры ИРТ 4/16, тип термопар ТХА-L), влажности (измеритель влажности и температуры ИВТМ 7/8 Р-МК) и узлами отбора проб.

Определения концентрации трития, как в жидкой воде, так и ее парах, присутствующих в воздухе, входящем и покидающем колонну ФИО, проводили жидкостным сцинтилляционным методом. Отбор проб осуществлялся полной конденсацией паров воды в криогенной ловушке, охлаждаемой жидким азотом. На рис. 3.13 приведена схема отбора пробы пара на выходе из колонны ФИО.

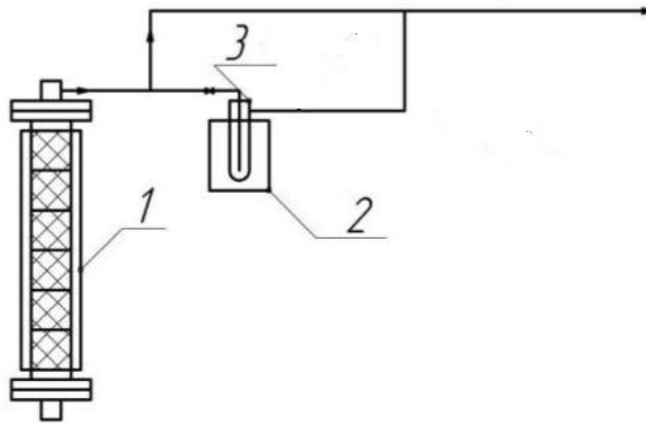


Рис.3.13. Система отбора проб в верхнем сечении колонны: 1 - колонна ФИО, 2 - сосуд Дьюара с жидким азотом, 3- криогенная ловушка

Для определения концентрации трития в парах воды часть воздуха направляется в криогенную ловушку 3, где происходит полное вымораживание тритированной воды. После отсоединения криоловушки размороженный конденсат анализируется по активности трития на приборе Tri-Carb 2810 TR.

*Эффективность массообмена* изотопов водорода согласно изложенной в [5, 79] методике определялась по высоте эквивалентной теоретической ступени разделения (ВЭТС).

Уравнение материального баланса в противоточной колонне ФИО:

$$L_{\text{H}_2\text{O}} \cdot (X_{\text{к}} - X_0) = G_{\text{H}_2\text{O}} \cdot (Z_0 - Z_{\text{к}}), \quad (3.11)$$

где:  $L_{\text{H}_2\text{O}}$  – поток воды, кг/ч;  $X_0, X_{\text{к}}$  – концентрация трития в воде, подаваемой на орошение колонны и выходящей из нее, кБк/кг;  $Z_0, Z_{\text{к}}$  – концентрация трития в парах воды, содержащихся в воздухе на входе и выходе из колонны, кБк/кг.

Расчет потока паров воды проводится по формуле:

$$G_{\text{H}_2\text{O}} = G_{\text{возд}} \times [P_{\text{H}_2\text{O}} / (P_{\text{атм}} - P_{\text{H}_2\text{O}})] \times (M_{\text{H}_2\text{O}} / 22.4), \quad (3.12)$$

где:  $G_{\text{H}_2\text{O}}$  – поток паров воды в воздухе, кг/ч;  $G_{\text{возд}}$  – поток воздуха,  $\text{м}^3/\text{ч}$ , при температуре  $T$ ;  $P_{\text{H}_2\text{O}}$  – парциальное давление паров воды, кПа, при температуре  $T$ ;  $M_{\text{H}_2\text{O}} = 18$  – молекулярная масса воды; 22.4 – молярный объем идеального газа при нормальных условиях,  $\text{дм}^3$ .

Соотношения потоков и концентраций трития выражаются, как:

$$\lambda_{\text{пот}} = G_{\text{H}_2\text{O}} / L_{\text{H}_2\text{O}} \quad (3.13)$$

$$\lambda_{\text{конц}} = (X_0 - X_k) / (Z_0 - Z_k) \quad (3.14)$$

Число теоретических ступеней разделения (ЧТСР)  $n$  в колонне определяется графоаналитическим методом по уравнениям:

$$n = [\ln(\Delta Z_6 / \Delta Z_M)] / \ln(\alpha_{\text{HT}} / \lambda_{\text{конц}}) \text{ при } \lambda_{\text{конц}} < \alpha_{\text{HT}} \quad (3.15)$$

или

$$n = [\ln(\Delta Z_6 / \Delta Z_M)] / \ln(\lambda_{\text{конц}} / \alpha_{\text{HT}}) \text{ при } \lambda_{\text{конц}} > \alpha_{\text{HT}}, \quad (3.16)$$

где:  $\Delta Z_6 = Z_0 - Z^*$ ,  $Z^* = X_k / \alpha_{\text{HT}}$ ,  $\Delta Z_M = Z_k$  для уравнения (3.15) и  $\Delta Z_M = Z_0 - Z^*$ ,  $Z^* = X_k / \alpha_{\text{HT}}$ ,  $\Delta Z_6 = Z_k$  для уравнения (3.16) в соответствие с диаграммой Мак-Кэйба – Тиле (рис. 3.14),  $Z^*$  – равновесная концентрация трития в паре и жидкости.

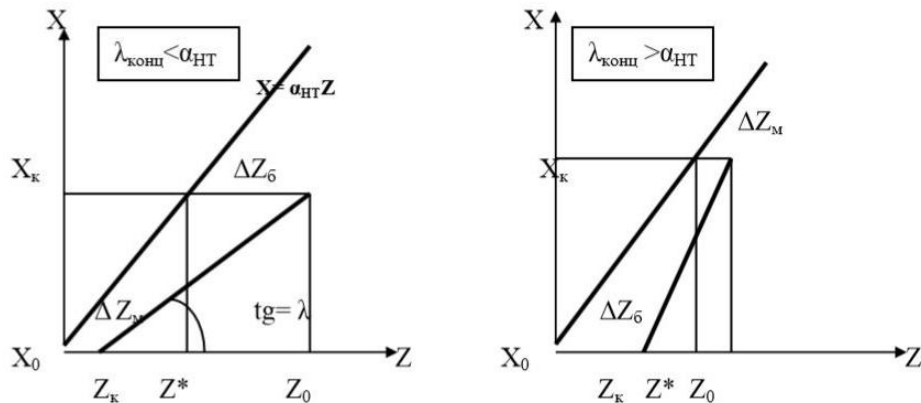


Рис.3.14. Диаграмма Мак-Кэйба – Тиле

Далее, с использованием полученной величины ЧТСР, рассчитывается значение ВЭТС ( $h_3$ ):

$$h_3 = H/n, \quad (3.17)$$

где  $H$  – высота насадки в колонне, см.

Фактор детритизации  $DF_{\text{воздушного}}$  потока определяется соотношением концентраций трития в парах воды на входе и выходе из колонны:

$$DF = Z_0 / Z_k \quad (3.18)$$

Эксперименты проводили при температуре  $t = 20$  °С, объемных расходах  $G_{\text{возд}} = 12$  и  $6$  м<sup>3</sup>/ч и различных мольных соотношениях потоков газа и



жидкости ( $\lambda$ ).

Для потока воздуха в  $12 \text{ м}^3/\text{ч}$ , насыщенного парами тритированной воды при температуре  $298\text{K}$ , поток пара, подаваемый в колонну при давлении  $0,1 \text{ МПа}$  рассчитывается, как:

$$G_{\text{H}_2\text{O}} = G_{\text{Г}} \cdot (M_{\text{H}_2\text{O}}/V_{\text{мол}}) \cdot [P_{\text{H}_2\text{O}}^*/(P_{\text{атм}} - P_{\text{H}_2\text{O}}^*)] =$$

$$12 \times (18/22,4) \times [2,34/(101,42 - 2,34)] = 0,228 \text{ кг/ч}, \quad (3.19)$$

где:  $M_{\text{H}_2\text{O}}$  – молекулярная масса воды,  $V_{\text{мол}}$  – объем одного моля газа при нормальных условиях,  $P_{\text{H}_2\text{O}}^*$  – давление насыщенных водяных паров при данной температуре ( $P_{\text{H}_2\text{O}}^* = 3,17 \text{ кПа}$  при  $T = 293\text{K}$  [307]),  $P_{\text{атм}} = 101,42 \text{ кПа}$ .

Для  $G_{\text{возд}} = 6 \text{ м}^3/\text{ч}$  расчетная величина  $G_{\text{H}_2\text{O}}$  соответствует  $0,114 \text{ кг/ч}$ .

Полученные экспериментальные данные для процесса ФИО на керамической насадке и насадке Sulzer представлены в таблице 3.12.

Таблица 3.12

Массообменные характеристики процесса ФИО

Способ запуска	$G_{\text{возд}}, \text{ м}^3/\text{ч}$	$L, \text{ мл/ч}$	DF	$\lambda_{\text{пот}}$	ЧТСР (n)	ВЭТС ( $h_3$ ), см	$m_{\text{зад}}, \text{ г}$
Насадка из керамических массообменных контактных устройств на основе ВПЯМ (высота слоя 51,5 см)							
Смоченная насадка	12	240	3,75	0,954	2,1	24,2	83,6
Смоченная насадка	12	242	5,20	0,942	2,7	18,6	-
Смоченная насадка	12	320	4,94	0,720	1,9	26,9	71,9
Смоченная насадка	6	140	6,80	0,814	3,5	14,7	-
Сухая насадка	12	250	2,85	0,909	1,4	35,8	65,2
Насадка Sulzer (высота слоя 96 см)							
Смоченная насадка	12	245	6,5	0,935	3,96	24,2	52,0
Сухая насадка	12	234	0,3	0,895	0,26	370,7	5,6

Очевидно, что способ пуска колонны с насадкой влияет на эффективность процесса детритизации. Значения ВЭТС при переходе на сухую насадку для

керамических контактных устройств возрастают в 1,5 раза, а на насадке Sulzer – в 15 раз. Потеря разделительной способности при пуске колонны с сухой насадкой объясняется различной удерживающей способностью контактных устройств (насадки). Для керамической насадки при изменении режима пуска колонны заметного уменьшения динамической задержки не происходит. Масса задержки уменьшается с 83,6 г для влажной насадки до 65,2 г для сухой. На насадке Sulzer динамическая задержка в аналогичных условиях уменьшается в 9,3 раза, с 52,0 г до 5,6 г. Установлено, что на значение ВЭТС для керамической насадки оказывает влияние и объемный расход газа.

При детритизации промышленных газов на очистку в колонну будет поступать воздух с относительной влажностью менее 100%. В таких условиях процесс осложняется массо - и теплопереносом между фазами. Интенсивное испарение воды приведет к уменьшению плотности орошения по высоте колонны. При этом может происходить высыхание отдельных частей поверхности насадки.

Как следует из данных таблицы 3.12, сухая насадка Sulzer в таких условиях практически полностью теряет разделительную способность, в то время, как на керамической насадке значения ВЭТС увеличатся незначительно.

В таблице 3.13 приведены данные по измерению гидравлического сопротивления одинакового по высоте слоя насадок на основе ВПЯМ и Sulzer. При лучшей смачиваемости керамическая насадка имеет повышенное сопротивление во влажном состоянии.

Таблица 3.13

Гидравлическое сопротивление насадок

Тип насадки	G, м <sup>3</sup> /час	ΔP/H, Па/м
Сухая насадка ВПЯМ	12	235
Влажная насадка ВПЯМ	12	1330
Влажная насадка ВПЯМ	6	392
Сухая насадка Sulzer	12	224
Влажная насадка Sulzer	12	600

На основании экспериментов по конверсии водорода и ФИО паров тритированного водорода и воды был сделан предварительный расчет системы двухступенчатой детритизации воздуха [127].

Первая ступень – окисление тритированного водорода на керамическом блочно-ячеистом катализаторе  $\text{Pd}(1,0\text{масс.}\%)/\gamma\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ВПЯМ}$ . При расчете каталитического конвертора необходимо учитывать:

1) Температурную зависимость наблюдаемой константы скорости реакции:

$$\ln\left(\frac{k_2}{k_1}\right) = \frac{E_a (T_2 - T_1)}{R T_2 \cdot T_1} \quad (3.20)$$

2) В рабочих условиях при окислении водорода по сечению аппарата будет наблюдаться градиент концентраций. Для моделирования узла конверсии водорода необходимо определить концентрационную зависимость наблюдаемой константы скорости реакции:

$$\ln k = A + n \ln C_0, \quad (3.21)$$

где  $A$  и  $n$  – коэффициенты экспериментальной зависимости  $\ln k = f(C_0)$ .

Определив значения коэффициентов  $A$  и  $n$  можно рассчитать объем катализатора, необходимый для получения заданной степени конверсии при данной входной концентрации водорода [40] по формуле:

$$V = \frac{G}{e^A \cdot n} \left( \frac{1}{C_K^n} - \frac{1}{C_0^n} \right), \quad (3.22)$$

где  $G$  – расход газовой смеси.

3) Экспериментальную зависимость наблюдаемой константы скорости реакции от расхода газовой смеси:

$$k=f(G) \quad (3.23)$$

При выбранном оптимальном объемном расходе газа  $3 \text{ м}^3/\text{ч}$ , температуре  $150 \text{ }^\circ\text{C}$  и концентрации молекулярного водорода  $1500 \text{ ppmv}$  ( $T_2$  разбавляется необходимым количеством  $\text{H}_2$ ) константа скорости реакции окисления водорода, определенная графически по рис.3.8 составит  $135 \text{ с}^{-1}$ , а рассчитанная по уточненному времени контакта (формула 3.4) степень конверсии (уравнение

3.3) F достигнет 0,997. Объем катализатора, рассчитанный по формуле (3.22) составил 0,194 л при внутреннем диаметре каталитического конвертора – 50 мм.

Вторая ступень – фазовый изотопный обмен паров тритированной воды с водой природного изотопного состава в колоннах с контактными устройствами на основе ВПЯМ. Расчет производили на основании принятой величины коэффициента разделения  $\alpha_{HT} = 1,1$  и определенной экспериментально высоты теоретической ступени разделения  $h_s = 15$  см.

1) Число теоретических ступеней разделения  $n$  – при высоких значениях фактора детритизации DF и использовании воды природного изотопного состава – по приведенной формуле [308]:

$$n = \frac{\ln DF \cdot \left(1 - \frac{\lambda}{\alpha}\right)}{\ln \frac{\alpha}{\lambda}} \quad (3.24)$$

2) Высота колонны ФИО, рассчитанная по уравнению (3.17) при  $DF_{\min} = 10^3$  составляет 2,64 м, при  $DF_{\min} = 10^5$  – 4,81 м.

3) Поток пара в насыщенном воздухе, определенный по формуле (3.19), равен 0,057 кг/ч, поток воды на орошение  $L_{H_2O}$  составит 71 мл/ч. При линейной скорости газа в сечении колонны 0,3 м/с (площадь сечения колонны – 0,0028 м<sup>2</sup>, диаметр 60 мм) плотность орошения составит 25,4 кг/м<sup>2</sup>·ч.

Результаты предварительного расчета двухступенчатой системы детритизации приведены в таблице 3.14.

Таблица 3.14

Расчет системы детритизации воздуха с использованием ВПЯМ

Выброс		Каталитический конвертор				Колонна ФИО			
Форма изотопов водорода	$G, \text{ м}^3/\text{ч}$	$t_{\text{кат}}, \text{ }^\circ\text{C}$	$V_{\text{кат}}, \text{ л}$	$k_{\text{набл}}, \text{ с}^{-1}$	F	$t_{\text{ФИО}}, \text{ }^\circ\text{C}$	$\lambda_{\text{пот}}$	$DF_{\min}$	$H_{\text{кол}}, \text{ м}$
$T_2 + H_2$	3	150	0,194	135	0,997	20	0,8	1000	2,64
								100000	4,81

### 3.2 Локализация изотопов водорода в среде инертного газа

В процессе высокотемпературной переработки ОЯТ на пирохимическом ее переделе стадии вскрытия оболочек твэлов с плотным нитридным топливом и последующего электролиза проводят в инертной среде аргона. При этом исключается введение дополнительных газообразных реагентов и получение новых жидкофазных отходов, а также превышение атмосферного давления в системе газоочистки при улавливании тритированного водорода. Данные условия не позволяют рассмотреть поглощение водорода с образованием гидридов доступными металлами и интерметаллидами. Учитывая вышеизложенные требования, разработана технология окисления  $T_2$  (НТ) и дальнейшей сорбции паров воды на керамических ВПЯМ с нанесенным активным слоем из оксидов меди и кальция, соответственно [108].

Окисление водорода на  $CuO$  хорошо известно [103-106], однако применяемые таблетированный или губчатый оксид меди из-за небольшой доступной внешней и удельной активной поверхности связывает только около 30% водорода от максимально возможного стехиометрически количества.

Разработанные для этой цели корундовые блочные ВПЯМ содержат активный слой из наноструктурированного  $CuO$ , синтезированного методом выпаривания и химического обратного осаждения из кристаллогидрата нитрата меди  $Cu(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  и едкого натра. Материал, полученный пропиткой высокопористого ячеистого носителя суспензией оксида меди с последующей сушкой и термолизом при  $t = 350-400^\circ C$ , позволяет резко повысить степень использования  $CuO$  в реакции окисления  $H_2$ .

Для последующей сорбции паров воды разработаны корундовые высокопористые блочно-ячеистые сорбенты с активным слоем на основе одного из наиболее эффективных поглотителей – оксида кальция, адсорбирующего  $H_2O$  с химическим взаимодействием.  $CaO$  наносится осаждением из водной суспензии ультрадисперсного гидроксикарбоната кальция с последующим термолизом в интервале температур  $900-1000^\circ C$ .

Удельная поверхность активного слоя полученных материалов для локализации тритированного водорода составляет 140 м<sup>2</sup>/г (для CuO) и 85 м<sup>2</sup>/г (для CaO).

Применение ВПЯМ для локализации тритированного водорода в среде инертного газа вызвано также созданием в перспективе единой технологии их утилизации вместе с отработанными сорбентами и катализаторами, аналогичными по структуре и керамической основе.

Исследования проводили на экспериментальных стендах и с применением методик, использовавшихся при анализе процесса каталитической конверсии водорода в воздухе и процесса ФИО. Вместо воздушной среды при окислении водорода использовался сухой аргон, подаваемый из баллона (поз.10 рис.3.1) через регулятор расхода.

### 3.2.1 Керамические высокопористые блочно-ячеистые окислители водорода с активным слоем из оксида меди

В таблице 3.15 представлены характеристики нанесенных окислителей водорода, подготовленных к испытаниям. Внешняя удельная поверхность ( $S_{внеш}$ ) для ВПЯМ 45 и 30 ррi составила 2100 и 1540 м<sup>2</sup>/м<sup>3</sup>, соответственно.

Таблица 3.15

#### Характеристики блочно-ячеистых окислителей водорода CuO/ВПЯМ

№ блока	Тип ППУ	Основа ВПЯМ	Содержание CuO, % масс.	m, г	d, мм	h, мм	$\rho_{ср}$ , г/см <sup>3</sup>	$\varepsilon_{внеш}$ , %	$\sigma_{сж}$ , МПа
1	R45	$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,9	5,18	28,5	23,6	0,344	84-85	3,9-4,0
2			4,5	5,38	29,5	23,5	0,335		
3			4,0	5,30	29,0	23,8	0,337		
4			4,1	5,24	29,0	23,3	0,340		
5			3,5	5,12	28,5	23,5	0,342		
6	R30		14,2	5,78	29,5	24,0	0,352	82-83	3,8-3,9
7			13,8	5,75	30,0	23,4	0,348		
8			13,5	5,68	29,5	23,5	0,354		
9			14,5	5,85	30,0	23,2	0,357		
10			14,0	5,70	29,0	23,8	0,363		

Значение концентрации водорода на входе в реактор  $C_{H_2}$  вычисляли по показаниям контроллеров расхода аргона  $G_{Ar}$  и водорода  $G_{H_2}$  по формуле:

$$C_{H_2} = \frac{G_{H_2}}{G_{H_2} + G_{Ar}}. \quad (3.25)$$

Концентрацию водорода на выходе из реактора определяли по показаниям проточного термокаталитического датчика водорода марки OLCT 20D (Франция), диапазон измерений: 2-2000 ppmv.

Абсолютная погрешность прибора по паспорту в пределах 0-100 ppmv составляет  $\pm 10$  ppmv, приведенная погрешность – 10%.

В первом эксперименте в реактор загружали пять блоков окислителей с плотностью пор 45 ppi общей массой 26,22 г, содержащих ~4 % (~1,049 г) CuO. Концентрация  $H_2$  в аргоне составляла 1000 ppmv, расход газа 500 л/мин.

После калибровки датчика для регистрации водорода в инертной среде реактор с образцами ВПЯМ был разогрет до рабочей температуры ( $510 \pm 10$  °C).

На рис. 3.15 и в таблице 3.16 показано изменение концентрации  $H_2$  в аргоне в процессе окисления оксидом меди.

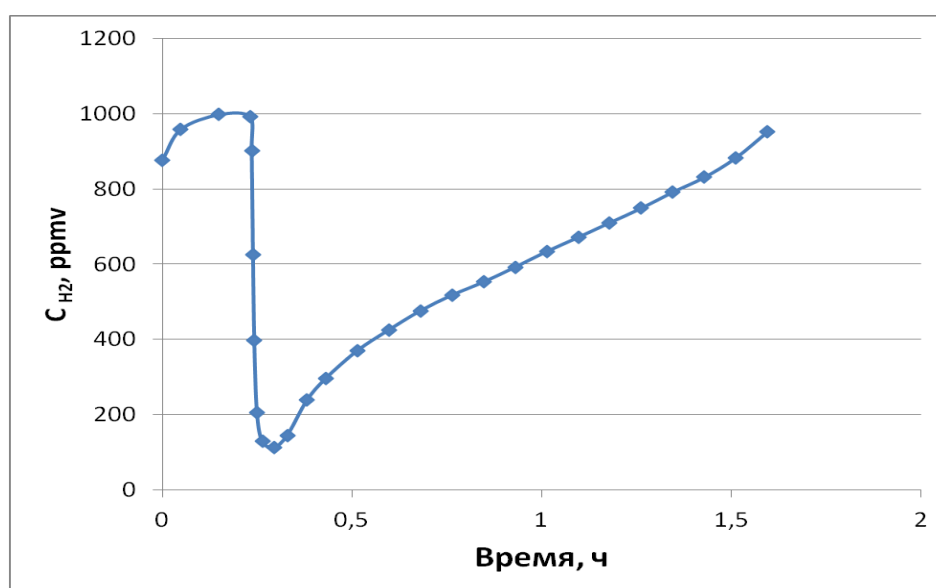


Рис. 3.15. Динамика изменения концентрации водорода в аргоне после окисления (эксперимент 1)

Изменение концентрации  $H_2$  во времени эксперимента 1

Время эксперимента	Концентрация $H_2$ , ppmv
0:00:00	876
0:02:55	958
0:08:57	998
0:13:56	991
0:14:09	902
0:14:21	626
0:14:34	397
0:14:59	206
0:15:48	129
0:17:41	113
0:19:46	145
0:22:53	239
0:25:49	296
0:30:49	370
0:35:48	425
0:40:48	476
0:45:48	518
0:50:47	553
0:55:46	592
1:00:46	634
1:05:45	671
1:10:45	710
1:15:44	749
1:20:44	792
1:25:43	831
1:30:43	882
1:35:42	951

В результате интегрирования кривой на рис. 3.16 получаем, что за время эксперимента было окислено 0,293 л ( $0,293/22,4 = 0,0131$  молей) водорода по реакции:



Из материального баланса следует, что для окисления данного количества  $H_2$  необходимо  $0,0131 \times 80 (M_{CuO}) = 1,048$  г  $CuO$ .



Таким образом, практически весь нанесенный на ВПЯМ оксид меди (99,9%) вступил в реакцию окисления водорода. Однако, низкое содержание CuO при большой скорости потока не позволяет провести достаточно полную конверсию водорода.

Во втором эксперименте массовое содержание оксида меди составляло ~14 %. Масса загружаемых пяти образцов блочных окислителей с плотностью пор 30 ppi составила 28,76 г, а масса CuO – 4,026 г, условия эксперимента аналогичны предыдущим. В таблице 3.17 и на рис. 3.16 приведены значения и зависимость выходной концентрации H<sub>2</sub> от времени с начала эксперимента.

Таблица 3.17

Изменение концентрации H<sub>2</sub> во времени эксперимента 2

Время эксперимента	Концентрация H <sub>2</sub> , ppmv
0:00:00	959
0:05:01	990
0:07:31	1000
0:07:56	897
0:08:22	458
0:08:46	273
0:09:49	150
0:10:51	108
0:11:54	51
0:12:56	20
0:17:56	15
0:22:56	13
0:27:57	10
0:37:56	9
0:48:08	5
0:58:07	5
1:08:06	5
1:18:05	2
1:28:04	3
1:38:03	5
1:48:02	10
1:58:01	10
2:05:05	20
2:11:57	36
2:19:01	63

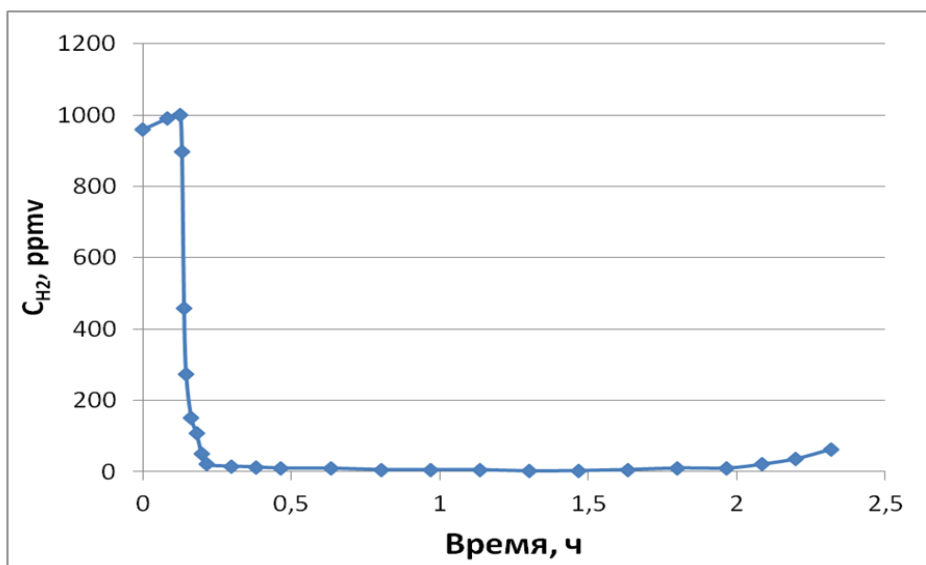


Рис. 3.16. Динамика изменения концентрации водорода в аргоне после окисления (эксперимент 2)

Как видно из представленных данных, концентрация водорода в аргоне начинает заметно возрастать приблизительно через 130 мин. За это время было окислено 1,044 л водорода. Масса прореагировавшего оксида меди до проскока водорода составила 3,728 г (степень использования 92,6%). В сравнении с гранулированным оксидом меди степень использования  $\text{CuO}$ , нанесенного на ВПЯМ с развитой поверхностью, примерно в 3 раза выше.

В условиях эксперимента, при многократно завышенном по сравнению с реально применяемым в технологической камере переработки ОЯТ расходе газа-носителя, достигнут коэффициент очистки аргона от водорода более 500 при выходной концентрации на пределе чувствительности датчика водорода 2-10 ppmv. Более высокая степень конверсии водорода в воду может быть достигнута увеличением времени контакта с активным слоем керамического окислителя (уменьшение скорости потока газа, увеличение количества нанесенного  $\text{CuO}$  и количества блоков окислителя), а также предварительным перегревом газа до температуры выше 500 °С.

Отметим, что степень использования окислителя на ВПЯМ 45 ppi больше, чем на ВПЯМ 30 ppi, благодаря более высокой внешней удельной поверхности, но при нанесении более 5% оксида меди на ВПЯМ с данной плотностью пор

возрастает сопротивление и уменьшается свободный объем в керамическом каркасе.

Эксперименты показали, что макроструктура блоков керамического окислителя после окисления водорода не изменилась, а восстановленная медь прочно удерживается на поверхности перемычек (рис. 3.17).

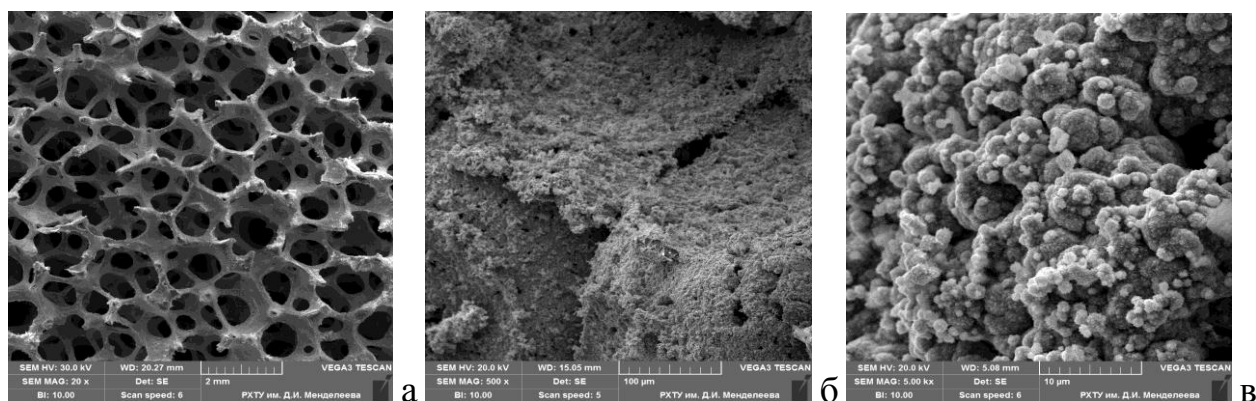


Рис. 3.17. SEM изображения структуры образца керамического окислителя после испытаний: а – ячеистый каркас носителя ( $\times 20$ ); б и в – перемычка ( $\times 500$  и  $\times 5000$ )

Блоки керамических окислителей обладают необходимой механической прочностью для транспортирования, перегрузки и окончательной утилизации.

### 3.2.2 Керамические высокопористые блочно-ячеистые сорбенты паров воды с активным слоем из оксида кальция

В таблице 3.18 представлены характеристики нанесенных сорбентов.

Таблица 3.18

Характеристики блочно-ячеистых сорбентов паров воды CaO/ВПЯМ

№ блока	Тип ППУ	Основа ВПЯМ	Содержание CaO, % масс.	m, г	d, мм	h, мм	$\rho_{ср}$ , г/см <sup>3</sup>	$\epsilon_{внеш}$ , %	$\sigma_{сж}$ , МПа
1	R30	$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12,2	5,52	29,5	23,4	0,345	83-84	3,9-4,0
2			11,5	5,48	30,0	22,3	0,348		
3			11,9	5,62	30,0	22,5	0,353		
4			12,4	5,66	30,0	22,9	0,350		

Доступная внешняя удельная поверхность составила ( $S_{внеш}$ ) = 1510 м<sup>2</sup>/м<sup>3</sup>.

В ходе эксперимента пять блоков сорбента общей массой 22,2 г, содержащих 2,67 г CaO (~12 %, массовая доля), помещали в тот же реактор, что и блоки окислителей водорода, и продували сухим воздухом с объемным расходом 1,2 м<sup>3</sup>/ч в интервале температур 430-470 °С на протяжении 2,5 ч. После достижения влажности выходящего воздуха на уровне фоновых значений (3 ppmv) в реактор подавали влажный воздух при рабочей температуре ~170 °С с расходом 150 л/ч. Входная концентрация паров воды  $C_{\text{H}_2\text{O}} = 8995 \text{ ppmv}$ . Влажность воздуха через температуру точки росы ( $t_{\text{т.р.}}$ ) измеряли влагомером ИВТМ-7/8 Р-МК с абсолютной погрешностью измерения температуры  $\pm 0,5 \text{ }^\circ\text{C}$ . Перевод концентрации паров воды в ppmv осуществлялся по табличным данным [309].

Динамика изменения влажности воздуха на высокопористых блочно-ячеистых сорбентах с нанесенным CaO приведена на рис. 3.18 и в таблице 3.19.

Через 16 мин после пуска влажного воздуха произошел проскок паров воды в выходящем потоке воздуха. За это время через слой фильтров-сорбентов прошел объем воздуха, равный 40 л, содержащий 0,36 л H<sub>2</sub>O при входной концентрации паров воды  $C_{\text{H}_2\text{O}} = 8995 \text{ ppmv}$ .

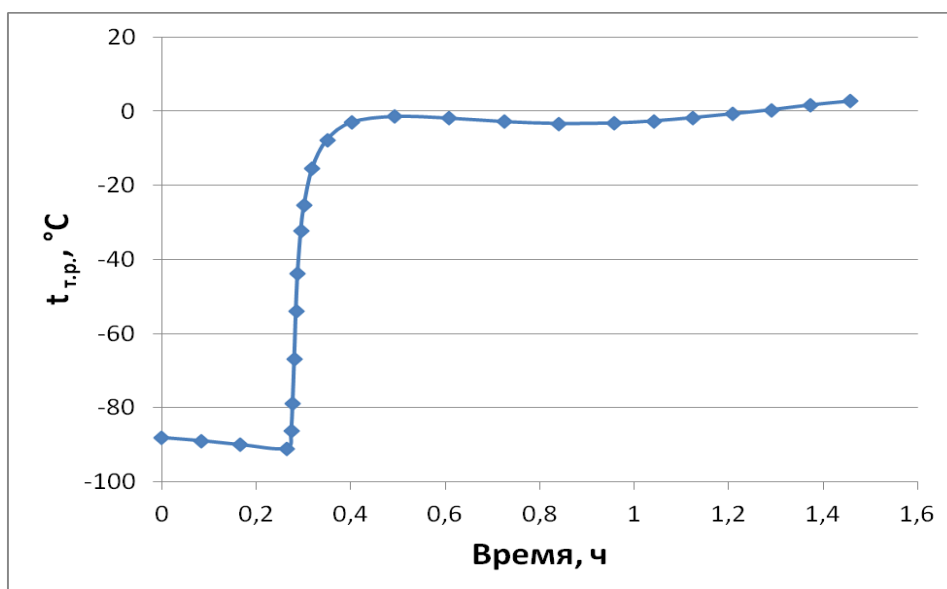


Рис. 3.18. Динамика изменения влажности выходящего воздуха (температуры точки росы) при сорбции паров воды на блочно-ячеистом сорбенте (эксперимент 1)

Изменение концентрации паров  $H_2O$  в выходящем воздухе за время эксперимента 1

Время эксперимента	Концентрация паров $H_2O$	
	Точка росы, °С	ppmv
0:00:00	– 88,08	0,13
0:05:00	– 88,94	0,11
0:09:59	– 89,98	< 0,1
0:15:48	– 91,01	< 0,1
0:16:26	– 86,18	0,18
0:16:38	– 78,96	0,65
0:16:51	– 66,89	4,0
0:17:03	– 53,91	23,4
0:17:16	– 43,78	80
0:17:41	– 32,18	305
0:18:06	– 25,32	620
0:19:08	– 15,39	1650
0:21:00	– 7,75	3350
0:24:08	– 3,08	4710
0:29:32	– 1,50	5330
0:36:27	– 1,95	5130
0:43:31	– 2,89	4770
0:50:25	– 3,40	4600
0:57:29	– 3,25	4640
1:02:28	– 2,70	4850
1:07:28	– 1,82	5190
1:12:27	– 0,78	5660
1:17:27	0,32	5880
1:22:26	1,63	6790
1:27:29	2,65	7310

На момент возникновения проскока ( $C_{H_2O} \approx 0,18$  ppmv) было поглощено  $0,36 / 22,4 \times 18 (M_{H_2O}) \sim 0,3$  г  $H_2O$ . За 24 мин эксперимента концентрация паров воды в выходящем потоке воздуха возросла до 4700 ppmv, температура в сорбционном слое снизилась со 171,3 °С до 141,7 °С, а его сорбционная способность (относительная адсорбция) снизилась примерно до 50 % от максимально возможной. За 1,5 ч эксперимента практически весь слой  $CaO$

выработался. Интегрирование кривой на рис.3.19 дает общее количество поглощенной воды ~ 0,93 г.

Общая степень использования оксида кальция исходя из материального баланса по уравнению:



составляет 99,9%; до проскока используется 35,0 % нанесенного CaO.

Второй эксперимент по поглощению паров воды проводили на тех же сорбентах при рабочей температуре 32 °С. В ходе эксперимента блоки сорбентов с нанесенным CaO продували сухим воздухом при температуре 370 °С с расходом 3 м<sup>3</sup>/ч в течение 4,5 ч. После достижения влажности выходящего воздуха на уровне фоновых значений (3 рртv) реактор и находящиеся в нем сорбционные элементы были продуты холодным сухим воздухом для снижения температуры. По достижении  $t = 32$  °С в реактор был подан влажный воздух, с объемным расходом 150 л/ч и входной концентрацией паров воды  $C_{\text{H}_2\text{O}} = 8995$  рртv, как и в первом эксперименте.

На рис. 3.19 и в таблице 3.20 приведены данные по поглощению паров воды в зависимости от времени эксперимента.

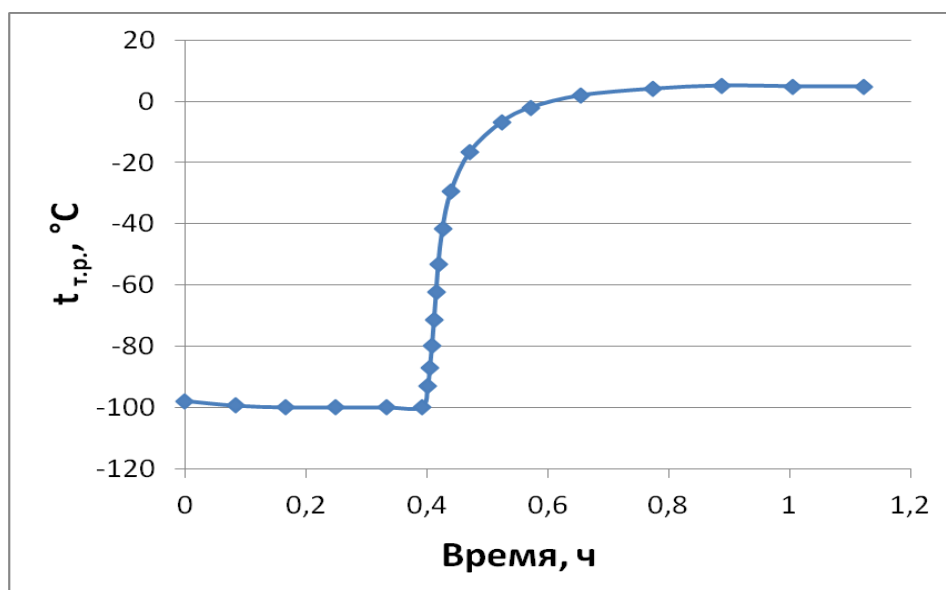


Рис. 3.19. Динамика изменения влажности выходящего воздуха (температуры точки росы) при сорбции паров воды на блочно-ячеистом сорбенте (эксперимент 2)

Изменение концентрации паров  $H_2O$  в выходящем воздухе за время эксперимента 2

Время эксперимента	Концентрация паров $H_2O$	
	Точка росы, °C	ppmv
0:00:00	-97,85	< 0,02
0:05:00	-99,40	< 0,02
0:09:59	-100,00	< 0,02
0:14:59	-100,00	< 0,02
0:19:58	-100,00	< 0,02
0:23:30	-100,00	< 0,02
0:24:08	-93,06	< 0,1
0:24:20	-87,06	0,15
0:24:33	-79,89	0,73
0:24:45	-71,32	1,9
0:24:58	-62,20	8,1
0:25:10	-53,23	24
0:25:35	-41,66	105
0:26:25	-29,53	375
0:28:17	-16,66	1490
0:31:24	-6,92	3640
0:34:19	-2,09	5020
0:39:19	1,88	6970
0:46:23	4,04	8030
0:53:15	5,09	8680
1:00:19	4,84	8510
1:07:24	4,83	8500

Через 24 мин после пуска влажного воздуха произошел проскок паров воды в выходящем потоке воздуха. За это время через фильтры-сорбенты прошел поток воздуха объемом 60 л и поток паров воды объемом 0,54 л из расчета  $C_{H_2O} = 9000$  ppmv. На момент возникновения проскока ( $C_{H_2O} \approx 0,15$  ppmv) сорбционный слой поглотил 0,43 г  $H_2O$ . После этого, как и в первом эксперименте, скорость адсорбции плавно снижается в соответствии с уменьшением доли доступной поверхности и возросшим влиянием диффузионного торможения. За 55 мин эксперимента влажность выходящего воздуха достигла 8500 ppmv, то есть сорбция воды практически прекратилась.

Степень использования оксида кальция до проскока составила 50,1%. Таким образом, сорбционная емкость сорбента закономерно увеличивается с понижением температуры и в пересчете на активный слой CaO составляет 0,16 г/г или 0,5 моль/моль. Достигнутый коэффициент очистки воздуха от паров воды DF в области горизонтального участка графика на уровне температуры точки росы, близкой к  $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$  (рис.3.20), составил более 90 000.

Процесс гетерогенной хемосорбции очень длительный и чтобы гарантированно максимально повысить его эффективность в условиях реальных производств ГК "Росатом" скорости газов-носителей с адсорбтивом значительно ниже, как будет показано в главе 6. Это относится ко всем рассматриваемым в работе катализаторам, хемосорбентам и к процессу окисления в аргоне, также проходящему через стадию активированной адсорбции.

### **Выводы по главе 3**

1. Разработана технология катализаторов окисления изотопов водорода на основе корундовых высокопористых блочно-ячеистых материалов (плотность пор 30 ppi) с платиновым и палладиевым активным слоем, нанесенными на композиционную подложку ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{SiO}_2$ ) и подложку из  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  методами пропитки с термообработкой и химического палладирования, соответственно.

2. Синтезированные катализаторы с нано- и мезоструктурированным активным слоем показали повышенную активность в процессе окисления водорода в сравнении с промышленным гранулированным гидрофильным катализатором JM (Johnson Matthey, Великобритания) и способность эффективно работать со следовыми концентрациями водорода в больших газовых потоках и широком интервале температур.

3. Значение наблюдаемой энергии активации для платинового катализатора составило 26,8 кДж/моль в интервале температур 100-197  $^{\circ}\text{C}$ , для палладиевого катализатора  $E_a = 38,9$  кДж/моль в интервале 50-115 С.



4. Наблюдаемая константа скорости реакции окисления водорода в условиях эксперимента (расход воздуха 500-10000 л/ч, концентрация водорода 600-1500 ppmv) достигает значений  $128,7 \text{ с}^{-1}$  для платинового (при  $t = 150 \text{ °C}$ ) и  $k_{\text{набл}} = 100,4 \text{ с}^{-1}$  для палладиевого (при  $t = 100 \text{ °C}$ ) катализаторов.

5. Приведенная к равному содержанию активного металла  $k_{\text{набл}}$  в объеме катализатора составляет для катализаторов Pt/ВПЯМ, Pd/ВПЯМ и JM 40,0; 19,5 и  $7,1 \text{ с}^{-1}$ , соответственно, при этом масса каталитического слоя одинакового объема для блочно-ячеистых катализаторов в 3 раза меньше.

6. Газодинамическое сопротивление упорядоченных керамических структур катализаторов на основе ВПЯМ при одних и тех же объемных расходах воздуха, в 1,5-2,5 раза меньше.

7. Палладиевые катализаторы на ВПЯМ начинают окислять водород при температуре  $50-70 \text{ °C}$  и активно стабильно работают с высокой степенью конверсии ( $F > 0,95$ ) уже при  $100 \text{ °C}$ , платиновые катализаторы - при соответствующих температурах  $120 \text{ °C}$  и  $150 \text{ °C}$ , в то время, как для катализатора JM эти показатели составляют  $170 \text{ °C}$  и  $200 \text{ °C}$ , соответственно.

8. Керамические высокопористые блочно-ячеистые массообменные контактные устройства с нанесенным активным цеолитовым гидрофильным слоем показали высокую эффективность в процессе фазового изотопного обмена между парами тритированной воды и водой природного изотопного состава. При более высокой удерживающей способности колонны ФИО по жидкости высота эквивалентной теоретической ступени разделения у насадки из ВПЯМ находится на одном уровне с величиной ВЭТС насадки СУ концерна Sulzer AG ( $\sim 20 \text{ см}$ ).

9. Исследования при различном исходном состоянии насадки показали, что значения ВЭТС на керамической насадке возрастают в 1,5 раза; а на насадке Sulzer в 15 раз при запуске колонны влажным и сухим способом. Это означает, что керамическая насадка может применяться при низкой относительной влажности детритизируемого газа, когда возможно высыхание отдельных

частей поверхности насадки и разрыв тонкой ламинарной пленки.

10. Непрерывный процесс фазового изотопного обмена представляет собой перспективную альтернативу циклическому адсорбционному способу удаления тритированной воды из газов, требующему значительных энергетических затрат на регенерацию адсорбентов.

11. Разработана технология конверсии водорода в инертной среде аргона на синтезированных керамических высокопористых блочно-ячеистых окислителях с нанесенным активным слоем из наноструктурированного оксида меди. Степень использования оксида меди в реакции окисления водорода в условиях эксперимента (расход аргона 500 л/ч, начальная концентрация водорода 1000 ppm, температура в реакторе  $500 \pm 10$  °C) превышает 99%, а степень конверсии водорода в воду достигает уровня 99,8-99,9%.

12. Разработана технология поглощения паров воды на керамических высокопористых блочно-ячеистых сорбентах с нанесенным активным слоем из ультрадисперсного оксида кальция. Степень использования оксида кальция составила при разных температурах составляет 35-50%. В условиях эксперимента (температура 32 °C, расход влажного воздуха с концентрацией паров воды 8995 ppmv – 150 л/ч) сорбционная емкость сорбента в пересчете на активный слой CaO составляет 0,16 г/г или 0,5 моль/моль, достигнутый максимальный коэффициент очистки DF воздуха от паров воды на уровне температуры точки росы, близкой к  $-100$  °C, составил более 90000.

## ГЛАВА 4 КЕРАМИЧЕСКИЕ ВЫСОКОПОРИСТЫЕ БЛОЧНО-ЯЧЕИСТЫЕ ЙОДНЫЕ СОРБЕНТЫ

### 4.1 Улавливание радиойода и его соединений

О чрезвычайной важности защиты окружающей среды от такого глобального "загрязнителя", как радиойод, свидетельствует разработка МАГАТЭ международной шкалы ядерных событий INES, по которой на объектах атомной промышленности оценивается класс их опасности. Например, аварии на Чернобыльской АЭС в 1986 г. и на АЭС Фукусима-1 в 2011 г. соответствуют высшему 7-му уровню, при котором величина выброса смеси коротко- и долгоживущих продуктов деления радиологически эквивалентна более чем десяткам тысяч ТБк йода-131 [310]. По усредненным данным многочисленных анализов атмосферного воздуха в течение двух недель после аварии на ЧАЭС радиойод в пробоотборах содержался на 50-60 % в виде газообразных органических соединений (в основном метилйодид), по 15-25 % приходилось на долю молекулярной фракции и аэрозолей [311].

Общим недостатком процессов локализации радионуклидов йода на известных гранулированных сорбентах, обусловленным их нерегулярной структурой с низкой доступной внешней поверхностью, является использование значительных объёмов поглотителей, которые должны рассматриваться как вторичные отходы. Кроме того, насыпные материалы сложно качественно пропитать импрегнатом из-за наличия мельчайших пор, закрываемых раствором при погружении в него материала, что приводит к скоплению воздуха внутри пор и снижению качества пропитки.

Поэтому необходимо продолжать исследования, направленные на устранение недостатков известных и разработку новых альтернативных методов поглощения йода и его соединений.

Сорбционные системы на основе корундового ВПЯН с подложкой из  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  и нанесенными активными слоями из металлического серебра или его

нитрата имеют такие же основные преимущества перед традиционными гранулированными сорбентами, как и соответствующие катализаторы. Прежде всего, это более высокая доступная внешняя удельная поверхность, свободный объем (до 92%), более низкое газодинамическое сопротивление (10-20 Па при скорости газа 0,2-0,3 м/с), высокий коэффициент внешней диффузии, меньшая зависимость эффективности очистки от влажности газа [175].

Данные показатели позволяют существенно интенсифицировать тепло- и массообмен в процессе хемосорбции йода и его соединений, повысить удельную нагрузку по сорбату при высоких скоростях газовых потоков и широком интервале концентраций адсорбтива – радиоактивного йода. Сетчатоячеистая лабиринтная структура с транспортными макропорами и микропористыми перегородками обеспечивает многократное увеличение поверхности и времени контакта фаз в единице объема.

Высокая пористость ВПЯМ обеспечивает возможность проведения наиболее качественной пропитки материала раствором импрегната за счет постепенного вытеснения воздуха из объема материала вакуумированием. Жесткий керамический каркас увеличивает надежность работы материала, препятствует образованию каналов (прорывов) и позволяет использовать материал одновременно для очистки потоков газа от йода, его соединений и от аэрозолей, а также обеспечивает возможность регенерации. Кроме того, собственная прочность материала позволяет изготавливать из него фильтрующие блоки произвольных размеров, позволяющие упростить транспортировку, перегрузку и герметизацию, что обеспечивает удобство эксплуатации материала и уменьшение занимаемых фильтрационной установкой объемов.

Анализ сорбционной способности керамических высокопористых блочно-ячеистых сорбентов и их эффективности в процессе улавливания летучих соединений радиоактивного йода проводили путем исследования поглощения наиболее трудносорбируемого его соединения – метилйодида, так как этот

метод является стандартным в зарубежной и отечественной практике. Считается, что сорбент, эффективно поглощающий  $\text{CH}_3\text{I}$ , будет поглощать йод в молекулярной форме  $\text{I}_2$  с еще большей эффективностью. И если для радиойода, как установлено в "Правилах устройства и эксплуатации систем вентиляции, важных для безопасности, атомных станций", степень очистки воздуха сорбентами DF должна быть не менее  $10^4$ , то для метилйодида этот коэффициент должен быть не менее  $10^3$  [312].

Улавливание радиоактивного йода в составе ГРО является важнейшей задачей не только при очистке выбросов АЭС, но и в процессе высокотемпературной переработки ОЯТ, который может проводиться как в окислительных условиях ("волоксидация"), так и в инертной среде. Исследования проводили в обеих средах.

Испытания проводили на аттестованном контрольно-исследовательском стенде "Йодстенд-1", созданном в РХТУ им. Д.И.Менделеева на кафедре химии высоких энергий и радиоэкологии совместно с ЗАО "Прогресс-Экология" (рис. 4.1).

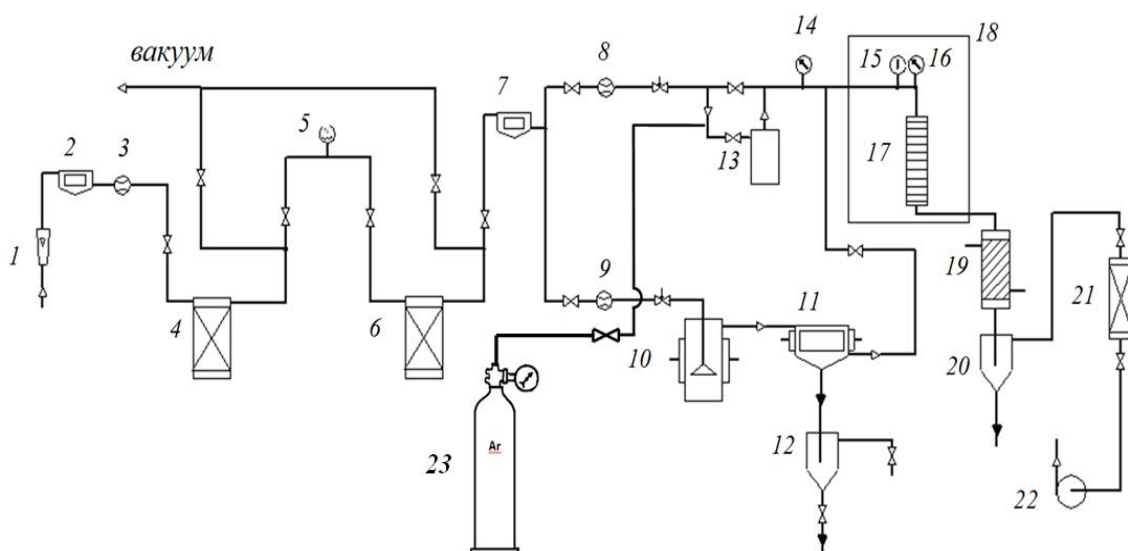


Рис.4.1. Аппаратурно-технологическая схема установки

В ее состав входят: 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 - испаритель  $\text{CH}_3^{131}\text{I}$ ; 14 - измеритель 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 - мембранный насос. Для проведения экспериментов в инертной среде вместо системы подачи и подготовки воздуха использовали баллонный аргон 23.

Метку радиоактивного I-131 вводили в стабильный йодистый метил в процессе изотопного обмена со стандартным раствором  $\text{Na}^{131}\text{I}$  без носителя. Активность отдельных блоков сорбента после испытаний  $A_i$  измеряли на гамма-рентгеновском спектрометре по энергетической линии 364 кэВ (тип детектора: сцинтилляционный NaI).

*Сорбционную способность* улавливания радионуклидов йода исследовали по разработанной в РХТУ им. Д.И. Менделеева методике, определяющей граничные параметры угольных сорбентов, допустимые для их использования в промышленных аппаратах йодной очистки [158, 313, 314].

Распределение активности поглощенного радиойода вдоль слоя сорбента должно подчиняться экспоненциальной зависимости, а его количество определяется временем пребывания объема газового потока в объеме сорбента.

В [158] выведена зависимость:

$$\ln\left(\frac{A}{A-A_x}\right) = \alpha\chi\left(\frac{L}{U}\right), \quad (4.1)$$

где  $A$  – суммарная активность радиойода, введенная в сорбент, Бк;  $A_x$  – активность радиойода на длине слоя сорбента, Бк;  $\chi$  – отношение свободного объема ( $V_{\text{св}}$ ) к полному объему, занятому сорбентом ( $V_{\text{с}}$ ), учитывающее влияние структуры сорбента на сорбционную способность;  $L$  – общая длина слоя сорбента, см;  $x \leq L$  – текущая координата, см;  $U$  – линейная скорость газа в полном сечении колонки, см/с;  $\alpha$  – индекс сорбционной способности.

Фактическое время контакта газа с сорбентом определяется, как:

$$\tau_k = \chi (L/U) = V_{св}/Q_{кол}, \quad (4.2)$$

в которой  $Q_{кол}$  – объемный расход газового потока, приведенный к РТ - условиям и относительной влажности в колонке с сорбентом по формуле [314]:

$$Q_{кол} = Q_{вх} \frac{(p_0 - \varphi_1 p_1^0) T_2}{(p_2 - \varphi_2 p_2^0) T_1} \left( 1 + \frac{\varphi_2 p_2^0}{p_2} \right), \quad (4.3)$$

где  $Q_{вх}$  – расход воздуха на входе установки, л/мин;  $p_0$  – барометрическое давление воздуха, кПа;  $\varphi_1$  и  $T_1$  (К) – относительная влажность и температура атмосферного воздуха;  $p_1^0$  – давление насыщенных паров в поступающем в установку воздухе, кПа;  $T_2$  – рабочая температура колонки, К;  $p_2$  – абсолютное давление на входе колонки, кПа;  $\varphi_2$  – относительная влажность газового потока перед колонкой;  $p_2^0$  – давление насыщенного пара при температуре  $T_2$ , кПа.

Индекс сорбционной способности равен тангенсу угла наклона к оси абсцисс прямолинейных графических зависимостей:

$$\ln \frac{A}{A - A_x} = f(x) \text{ при } x \rightarrow L \quad (4.4)$$

или:

$$\ln \frac{A}{A - A_x} = f(\tau) \text{ при } \tau \rightarrow \tau_k \quad (4.5)$$

В аппарате йодной очистки должен применяться сорбент, значение  $\alpha$  которого обеспечивает снижение концентрации метилйодида в газовом потоке в 100 раз. В таблице 4.1 приведены рассчитанные при условии  $\ln A/A - A_x = \ln 100 = 4,605$  минимальные значения  $\alpha = 4,605/\tau$  для йодных сорбентов, позволяющие рекомендовать их для применения в аппаратах йодной очистки.

Таблица 4.1

Минимальные значения индекса сорбционной способности для йодных сорбентов

$\tau, с$	0,16	0,20	0,25	0,30	0,35	0,40	0,45	0,50	20,9	25,0
$\alpha, с^{-1}$	28,8	23,0	18,4	15,3	13,1	11,5	10,2	9,2	0,22	0,18

Уравнение (4.1) по форме соответствует кинетическому уравнению, приводимому в [171] для расчета константы скорости реакции хемосорбции йодистого метила на гранулированном сорбенте "Термоксид-58":

$$k = 1/\tau \ln [CH_3I]_0/[CH_3I], \quad (4.6)$$

где  $\tau$  – время пребывания газа в колонке.

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

$$DF = \exp(k \tau) \quad (4.7)$$

– подтверждает первый порядок процесса активированной адсорбции.

Аналогично гетерогенным каталитическим реакциям, в которых константа скорости является мерой активности катализатора, в данном случае она является мерой активности сорбента, также зависящей от доступной внешней удельной поверхности или степени ее заполнения. Доля свободного объема  $\chi$  в данном случае соответствует порозности ВПЯМ  $\varepsilon_{внеш.}$ .

#### 4.2 Сорбенты с нанесенным нитратом серебра

Для испытаний подготовлены образцы блочно-ячеистых йодных сорбентов  $AgNO_3/\gamma-Al_2O_3/ВПЯМ$ , характеристики которых приведены в таблице 4.2. Содержание активной подложки ( $\gamma-Al_2O_3$ ) для всех образцов: 5,5 – 6,6 % масс.

Таблица 4.2

Характеристики блочно-ячеистых сорбентов для улавливания радиойода

№ блока	Тип ППУ	Основа ВПЯМ	Содержание $AgNO_3$ , % масс.	m, г	d, мм	h, мм	$\rho_{ср}$ , г/см <sup>3</sup>	$\varepsilon_{внеш.}$ , %	$\sigma_{сж}$ , МПа
1	R30	$\alpha-Al_2O_3$	15,0	4,56	49,0	6,2	0,39	70-75	3,5-3,6
2			16,0	4,80	48,5	6,5	0,40		
3			16,0	4,73	49,5	6,3	0,39		
4			17,0	4,61	48,0	6,2	0,41		
5			17,5	4,63	49,0	6,3	0,39		
6			18,0	4,69	49,5	6,1	0,40		
7			17,0	5,14	49,0	6,5	0,42		
8			15,5	4,56	48,0	6,3	0,40		
9			16,5	4,49	48,5	6,4	0,38		



Продолжение таблицы 4.2									
10	R30	$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	22,0	5,02	29,0	20,0	0,38	81- 83	3,7- 3,8
11			23,0	4,93	29,5	19,5	0,37		
12			24,0	5,14	29,0	20,5	0,38		
13			23,0	4,83	29,0	19,8	0,37		
14			22,5	4,72	28,5	19,5	0,38		
15			22,0	4,92	28,5	19,8	0,39		
16			23,0	5,02	29,0	20,0	0,38		
17			22,5	4,78	28,5	20,3	0,37		
18			22,5	5,01	29,0	20,5	0,37		
19	R45	$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20,5	11,09	29,0	41,0	0,41	79- 81	4,0- 4,1
20			21,0	11,19	29,5	42,0	0,39		
21			21,5	11,36	29,0	43,0	0,40		

Внешняя удельная поверхность ( $S_{внеш}$ ) для ВПЯМ 45 и 30 ррi составила 2120 и 1550 м<sup>2</sup>/м<sup>3</sup>, соответственно.

#### 4.2.1 Исследование сорбционной способности в процессе улавливания метилйодида, меченого изотопом <sup>131</sup>I, в потоке влажного воздуха

В первой серии экспериментов образцы сорбента AgNO<sub>3</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ВПЯМ 30 ррi (номера 1 – 9 в таблице 4.2), содержащих в среднем 15 % масс. AgNO<sub>3</sub> загружали в отдельные секции испытательной колонки (рис. 4.2) внутренним диаметром 50 мм и помещали в термостат установки [175].

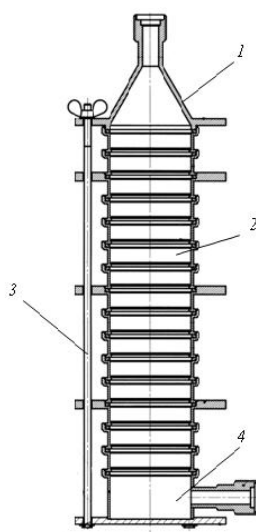


Рис. 4.2. Колонка для испытаний сорбента.

1 - съемная крышка с входным патрубком; 2 - секция с сорбентом;  
3 - направляющий стержень; 4 - днище с выходным патрубком

Общая высота слоя сорбента составила 63 мм. Расход газа, содержащего метилйодид, меченый изотопом I-131, – 10,4 л/мин. Линейная скорость газового потока – 10,0 см/с. Концентрация  $\text{CH}_3^{131}\text{I}$  – 13,7 мг/м<sup>3</sup>, объемная активность –  $1,5 \times 10^5$  Бк/м<sup>3</sup>. Подачу  $\text{CH}_3^{131}\text{I}$  осуществляли в течение 0,5 часов при температуре  $30,0 \pm 0,1$  °С и относительной влажности газового потока  $90,0 \pm 1,5\%$ , соответствующей экстремальным условиям работы сорбента.

Скорость газового потока через испытываемую колонку рассчитывали таким образом, чтобы время контакта газа с сорбентом составляло 0,4-0,5 с, учитывая долю свободного объема  $\chi$ , равную 0,7-0,75.

Результаты измерения активности сорбента и количество радиоактивного метилйодида, уловленного в каждой секции, представлены в таблице 4.3.

Таблица 4.3

Распределение удельной активности и количества  $\text{CH}_3^{131}\text{I}$  по слоям керамического сорбента в испытываемой колонке

Номер секции колонки	$\left( \frac{A_i}{\sum A_i} \right)$	m, мг
1	0,39	1,55
2	0,13	0,53
3	0,09	0,37
4	0,08	0,34
5	0,08	0,31
6	0,06	0,25
7	0,05	0,21
8	0,04	0,17
9	0,03	0,13
Суммарная активность $\sum A_i$ (Бк) и количество $\text{CH}_3^{131}\text{I}$ (мг)	47600	4,05

На основании экспериментальных данных были получены прямолинейные зависимости:  $\ln \frac{A}{A-A_x} = f(x)$  при  $x \rightarrow L$  и  $\ln \frac{A}{A-A_x} = f(\tau)$  при  $\tau \rightarrow \tau_k$  (рис.4.3 и 4.4).

По тангенсу угла наклона второй прямой к оси абсцисс определен индекс сорбционной способности сорбента  $\alpha$ , который составил  $7,0 \text{ с}^{-1}$ . Эффективность очистки при условиях проведения испытаний  $E = 95,09\%$ ,  $DF = 20,4$ .

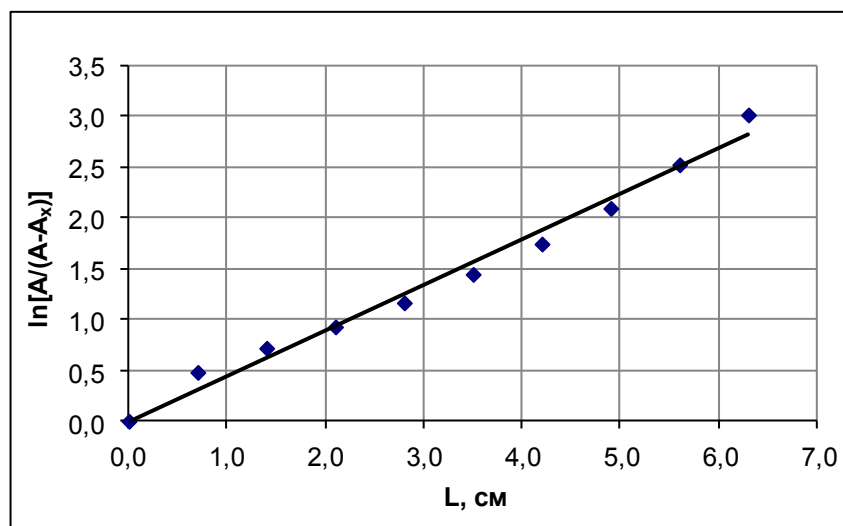


Рис. 4.3. Распределение  $\text{CH}_3^{131}\text{I}$  вдоль слоя сорбента в испытуемой колонке

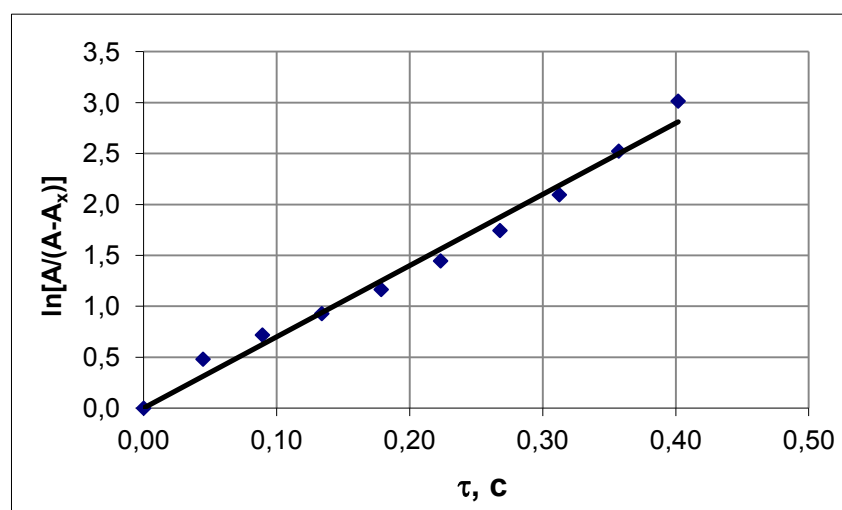


Рис.4.4. Распределение  $\text{CH}_3^{131}\text{I}$  в зависимости от времени контакта газового потока с сорбентом

Значение  $\alpha$  объективно меньше указанного в таблице 4.1, что объясняется нарушением структуры как исходного ППУ, так и ВПЯМ при столь малой высоте образца – 6-6,5 мм и большом диаметре – 50 мм (их соотношение – 0,13). Разрушается и структура потока из-за промежутков между секциями. Как следствие, увеличивается вероятность проскока через образованные сплошные пустотные каналы, часть макропор становится тупиковыми и реальное время контакта со всей поверхностью в объеме сорбента уменьшается.

Не уловленный в испытуемой колонке  $\text{CH}_3^{131}\text{I}$  далее поступал в контрольно-защитную колонку стенда, в которую были помещены 3 образца

такого же по структуре сорбента (номера 10 – 12 в таблице 4.2) с 22 % масс.  $\text{AgNO}_3$ . Колонка диаметром 30 мм с помощью трубчатой печи прогревалась до температуры  $150 \pm 10$  °С, которая по многочисленным литературным источникам и опыту промышленного применения на ПО "Маяк" считается наиболее эффективной для процесса хемосорбции радиойода и его соединений насыпными сорбентами, содержащими серебро. Общая высота слоя сорбента в колонке составила 60 мм. Линейная скорость газового потока при неизменном расходе – 24,6 см/с, период подачи – 0,5 ч, общее время контакта – 0,16 с.

Результаты измерения активности и количество  $\text{CH}_3^{131}\text{I}$ , уловленного сорбентом в защитной колонке, представлены в таблице 4.4, график для расчета индекса сорбционной способности в координатных осях  $\ln DF_x - \tau$  – на рис. 4.5.

Таблица 4.4

Распределение удельной активности и количества  $\text{CH}_3^{131}\text{I}$  по образцам керамического сорбента в контрольно-защитной колонке

Сорбент в контрольно-защитной колонке	$\left( \frac{A_i}{\sum A_i} \right)$	m, мг
1	0,720	0,14
2	0,240	0,05
3	0,032	0,01
Суммарная активность $\sum A_i$ (Бк) и количество $\text{CH}_3^{131}\text{I}$ (мг)	2370	0,20

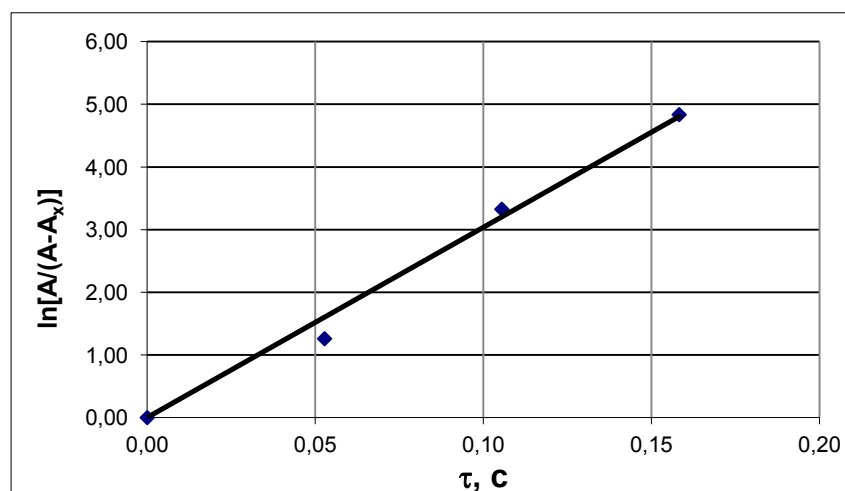


Рис. 4.5. Распределение  $\text{CH}_3^{131}\text{I}$  в зависимости от времени контакта газового потока с сорбентом в контрольно-защитной колонке

Индекс  $\alpha$  при времени контакта 0,16 составил  $30,3 \text{ с}^{-1}$  (по данным таблицы 4.1  $\alpha_{\min} = 28,8 \text{ с}^{-1}$ ). Эффективность очистки при условиях проведения испытаний  $E = 99,21\%$ ,  $DF = 126,6$ . Суммарная эффективность сборки, рассчитанная с учетом поглощения меченого метилйодида сорбентом в испытываемой и контрольно-защитной колонках, составила  $99,92\%$  ( $DF = 1250,0$ ).

Следующие 2 серии экспериментов были проведены с образцами сорбентов высотой  $\sim 6,3 \text{ мм}$  (как и у образцов №№ 1-9) и уменьшенным диаметром –  $30 \text{ мм}$  (плотность пор –  $30 \text{ ppi}$ ), уложенными в испытательной колонке стопкой друг на друга по 5 штук, без разделения по секциям. Содержание  $\text{AgNO}_3$  –  $6 \%$  масс. Внешний вид сорбентов показан на рис.4.6.



Рис.4.6. Внешний вид йодных сорбентов  $\text{AgNO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{ВПЯМ}$

Испытания проводили в течение 1 ч при температурах сорбента  $20 \text{ }^\circ\text{C}$  и  $100^\circ\text{C}$ . Расход воздуха составлял  $1,0 \text{ л/мин}$ ; концентрация  $\text{CH}_3^{131}\text{I}$  –  $18 \text{ мг/м}^3$ ;  $\tau_k = 0,9$  и  $0,7 \text{ с}$ , соответственно. Результаты представлены в виде распределения удельной активности вдоль сорбционного слоя (таблица 4.5).

Таблица 4.5

Распределение удельной активности по образцам керамического сорбента

№ образцов сорбента	$\left(\frac{A_i}{\sum A_i}\right)$		$\alpha, \text{ с}^{-1}$		DF, [-]	
	t = 20 °C	t = 100 °C	t = 20 °C	t = 100 °C	t = 20 °C	t = 100 °C
1	0,774	0,889	5,9	8,9	200	500
2	0,181	0,089				
3	0,037	0,018				
4	0,002	0,002				
5	0,001	---				

Значения минимального индекса сорбционной способности по  $\text{CH}_3^{131}\text{I}$  превышены, соответственно, в 2 и 5 раз при эффективности очистки 99,0 и 99,8 %. Отметим, что при температуре сорбента  $100^\circ\text{C}$  больший % метилйодида улавливается в первых трех образцах общей высотой  $\sim 2$  см.

Поскольку индекс сорбционной способности есть не что иное, как константа скорости реакции хемосорбции, по существу мы наблюдаем ее закономерный рост с повышением температуры процесса. На основании полученных значений  $\alpha$  ( $k_{\text{набл}}$ ) при температурах 20, 30 и  $100^\circ\text{C}$  и примерно равной концентрации  $\text{CH}_3^{131}\text{I}$  можно оценить энергию активации согласно уравнению Аррениуса (3.6). Расчет по тангенсу угла наклона прямой  $\ln k_{\text{набл}} = f(1/T)$  дает очень низкую для процессов хемосорбции величину  $13,0$  кДж/моль (рис. 4.7), что подтверждает высокую активность сорбента, так как для реакций первого порядка наблюдаемая энергия активации меньше истинной энергии активации на теплоту адсорбции реагирующего вещества [304].

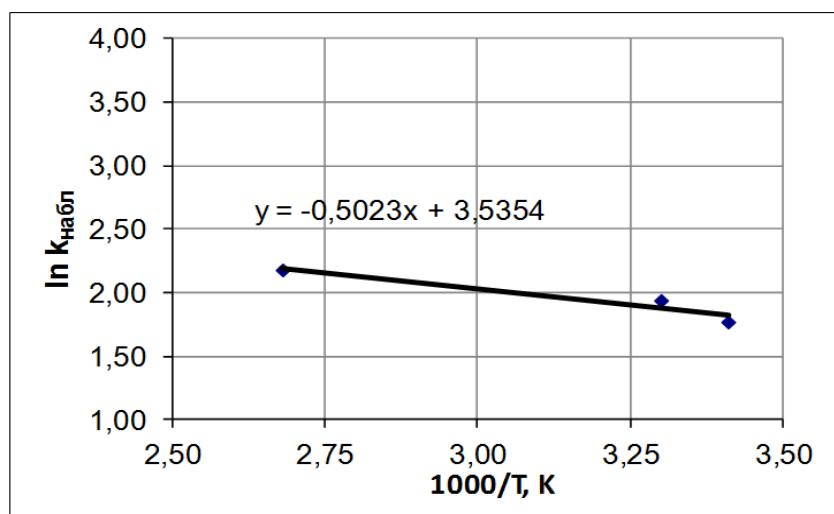


Рис. 4.7. Зависимость логарифма константы скорости от обратной температуры

Проведенные эксперименты позволяют сделать вывод о перспективности применения разработанных керамических носителей и сорбентов как в штатных системах вентиляции АЭС, так и в аварийных системах йодной очистки атомных электростанций, где температура и влажность газовых потоков может существенно отличаться.

#### 4.2.2 Хемосорбция $\text{CH}_3^{131}\text{I}$ в среде аргона

Целью исследования процесса улавливания метилйодида в инертной среде аргона являлось приближение условий испытаний к реальным условиям процессов снятия оболочек твэлов и электролиза при осуществлении замкнутого цикла переработки плотного нитридного топлива. Температура выхода летучих продуктов деления, в том числе органических соединений радиоактивного йода, из аппаратов может достигать 300-400 °С и выше. Поэтому поставлена задача определить эффективность и рассмотреть механизм сорбции метилйодида на керамических сорбентах при различных температурах с низким расходом газа-носителя и разными концентрациями  $\text{CH}_3\text{I}$  [315].

В первой серии экспериментов испытывали сорбенты из ВПЯМ 30 ррi, содержащие 22,5 % масс  $\text{AgNO}_3$ . Шесть блоков сорбента (№№ 13–18 в таблице 4.2) последовательно загружали в сорбционную колонку внутренним диаметром 30 мм и помещали в трубчатую проходную электропечь с терморегулятором. Аргон, содержащий меченый изотопами I-131 метилйодид с концентрацией 164,5 мг/м<sup>3</sup> (объемная активность 6,80E+06 Бк/м<sup>3</sup>), подавали в течение 1,0 ч. Общие параметры эксперимента приведены в таблице 4.6.

Таблица 4.6

Общие параметры эксперимента

Высота слоя сорбента	12,0 см
Масса сорбента (суммарная)	29,30 г
Доля свободного объёма	0,820
Температура в печи	190 °С
Температура газа на выходе колонки	50 °С
Состав газа-носителя	Ar (99.998%)
Расход газового потока	0,2 л/мин
Линейная скорость газового потока	24,0 см/с
Время контакта в слое сорбента	20,9 с
Коэффициент счёта	12,69 Бк/(имп/с)
Фон гамма-спектрометра	1,46 имп/с

В таблицах 4.7 и 4.8 приведены характеристики эталонов и результаты измерений активности блоков сорбента.

Таблица 4.7

Характеристики эталонов

Параметр	№1	№2
Плотность $\text{CH}_3\text{I}$	2,279 г/мл	
Объём $\text{CH}_3\text{I}$	2 мкл	
Масса $\text{CH}_3\text{I}$	4,56 мг	
Активность эталона, $A$	13940 имп/с	15758 имп/с
$A_{\text{уд}} \text{CH}_3\text{I}$	3058 имп/(с·мг)	3457 имп/(с·мг)
Средняя $A_{\text{уд}}$	3258 имп/(с·мг)	

Таблица 4.8

Результаты измерений активности сорбента (ВПЯМ 30 ррi) после испытаний

№ блока сорбента	Активность $A_i$ , имп/с	$\left( \frac{A_i}{\sum A_i} \right)$
1	6303	0,9813
2	25	0,0037
3	15	0,0021
4	20	0,0028
5	24	0,0035
6	33	0,0049
Проскок	12,6	

На рис. 4.8 и 4.9 показаны зависимости активности сорбированного  $\text{CH}_3^{131}\text{I}$  от высоты слоя сорбента и логарифма степени очистки от времени контакта.

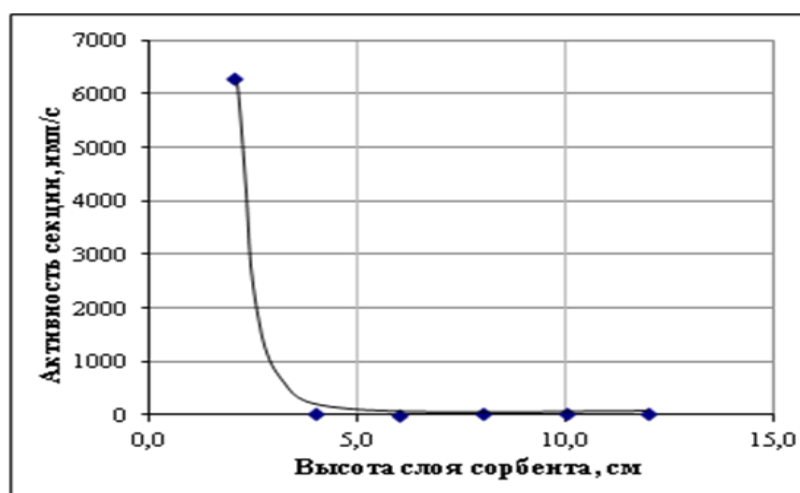


Рис.4.8. Распределение активности по высоте слоя сорбента ( $\text{AgNO}_3$ )



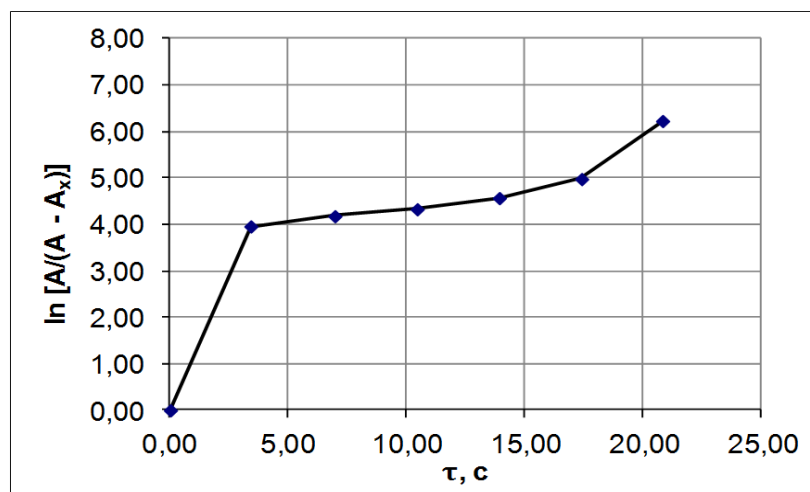


Рис.4.9. Зависимость логарифма степени очистки от времени контакта

Определение индекса сорбционной способности в условиях эксперимента недостаточно корректно, так как очевидно, что основная часть радиойода (98,13 %) поглощена уже в первом слое сорбента высотой 2 см, внутри которого возможно экспоненциальное распределение набранной активности. Снять такую зависимость технически невозможно. В то же время на графике рис.4.9 мы наблюдаем концентрационную зависимость константы скорости реакции хемосорбции. Угол наклона ломаной прямой и, соответственно, значение  $k_{набл}$  (его тангенс) уменьшаются при переходе от первого к остальным блокам сорбента, для которых входная концентрация метилйодида резко снижается.

Расчетный индекс  $\alpha$  (константа  $k$ ) для полного времени контакта составил  $0,30 \text{ с}^{-1}$  ( $\alpha_{min}$  в таблице 4.1 равен  $0,22 \text{ с}^{-1}$ ). Общая эффективность улавливания метилйодида составила 99,83%; степень очистки  $DF = 100$  достигается на высоте слоя 80 мм, а полная степень очистки составляет 576,43.

Во второй серии экспериментов использовали сорбенты на основе ВПЯМ 45 ррi, содержащие 20,5 % масс.  $\text{AgNO}_3$ . В колонку загружали 3 блока сорбента №№. 19-21 (см. таблицу 4.2). Аргон, содержащий с концентрацией  $294,2 \text{ мг/м}^3$  (объемная активность  $1,22\text{E}+07 \text{ Бк/м}^3$ ), подавали, как и в предыдущей серии, с объемным расходом  $0,2 \text{ л/мин}$  в течение  $1,0 \text{ ч}$  при температуре в колонке  $180 \pm 10 \text{ }^\circ\text{C}$ . Расчетное время контакта в слое сорбента составило  $25,0 \text{ с}$ . В таблице 4.9 приведены результаты измерений активности блоков сорбента.

Результаты измерений активности сорбента (ВПЯМ 45 ррi) после испытаний

№ блока сорбента	Активность $A_i$ , имп/с	$\left( \frac{A_i}{\sum A_i} \right)$
1	11435	0,9947
2	48	0,0041
3	13	0,0010
Проскок	4,9	

В данном случае еще более полное поглощение радиойода при большей концентрации  $\text{CH}_3^{131}\text{I}$  в аргоне происходит в первом слое сорбента высотой 4 см (99,47 %), после второго блока  $E = 99,88$  %. Условный расчетный индекс сорбционной способности равен  $0,32 \text{ с}^{-1}$  при  $\alpha_{\min} = 0,18 \text{ с}^{-1}$  (см. таблицу 4.1). Общая эффективность улавливания метилйодида составляет 99,97%; степень очистки после первого блока сорбента достигает значения 189, а полная степень очистки  $DF = 3358,15$ . Их более высокие значения объясняются большей внешней поверхностью и временем контакта радиойода с нанесенным  $\text{AgNO}_3$  в структуре носителя с меньшим размером ячейки.

#### 4.3 Исследование процесса разложения метилйодида

Йодистый метил – это тяжелое летучее соединение, температура кипения которого при атмосферном давлении  $42^\circ\text{C}$  [316]. Он практически не поглощается в процессе физической адсорбции, но хорошо улавливается в процессе активированной адсорбции в интервале температур  $150\text{-}200^\circ\text{C}$  сорбентами, импрегнированными нитратом или аммиаком серебра [167].

Следует отметить, что метилйодид, как подтвердили и наши эксперименты, практически не взаимодействует с металлическим серебром, которое, тем не менее, имеет большое химическое сродство к  $\text{I}_2$  и достаточно широко применяется в качестве импреганта для йодных сорбентов.

Перевод  $\text{CH}_3\text{I}$  в легко локализуемые формы может осуществляться различными способами. Например, в работе [317] йодистый метил

используется как источник атомарного йода в кислородной среде при фотолизе под воздействием электромагнитного излучения с длиной волны 253,7 нм. В [318] сообщается о разложении  $\text{CH}_3^{131}\text{I}$  под действием УФ излучения в атмосфере аргона до молекулярного йода, а в атмосфере воздуха, по предположению авторов, конечными продуктами могут являться тонкодисперсные аэрозоли  $\text{I}_x\text{O}_y$ .

Известно также о влиянии йодосодержащих соединений на истощение озонового слоя атмосферы. В подтверждение этого факта в работе [319] установлено, что при воздействии  $\text{O}_3$  на  $\text{CH}_3\text{I}$  в поле электрического разряда основными продуктами являются аэрозоли  $\text{I}_2\text{O}_5$ , которые осаждались на стенках разрядной камеры. При этом, коэффициент очистки, характеризующий разрушение метилйодида, составляет  $\geq 1,4 \times 10^5$ .

Наиболее изучено термическое разложение метилйодида. Удаление радиойода из газовых потоков при высоких температурах происходит в этом случае, вероятно, с образованием в составе продуктов молекулярного йода [320] по схеме:



Сведения о температуре и о продуктах разложения метилйодида разрознены и недостаточны. Поэтому, правильнее говорить о степени его разложения. По данным [321] начало разложения метилйодида наблюдается при температуре 270 °С, а степень разложения  $\text{CH}_3^{131}\text{I}$  в паровоздушной среде и в среде аргона составляет 13% при 500°С, 83% – при 600°С и 97,9 % – при 800 °С. В [322] установлено, что степень разложения  $\text{CH}_3^{131}\text{I}$ , равная 97-99%, достигается на гранулах силикагеля КСКГ при 540 °С; на сорбентах "Физхимин", импрегнированных соединениями Ni или его смеси с Cu в количестве 8-10 % масс., – при 465 °С и, в отсутствие сорбентов – при 770 °С.

При испытаниях сорбентов "Термоксид" [171] указывается температура начала разложения метилйодида ~ 400°С.

### 4.3.1 Термолиз $\text{CH}_3\text{I}$ в воздушной среде

Исследования процесса термического разложения метилйодида проводили на специальном стенде, собранном по схеме, изображенной на рис. 4.10.

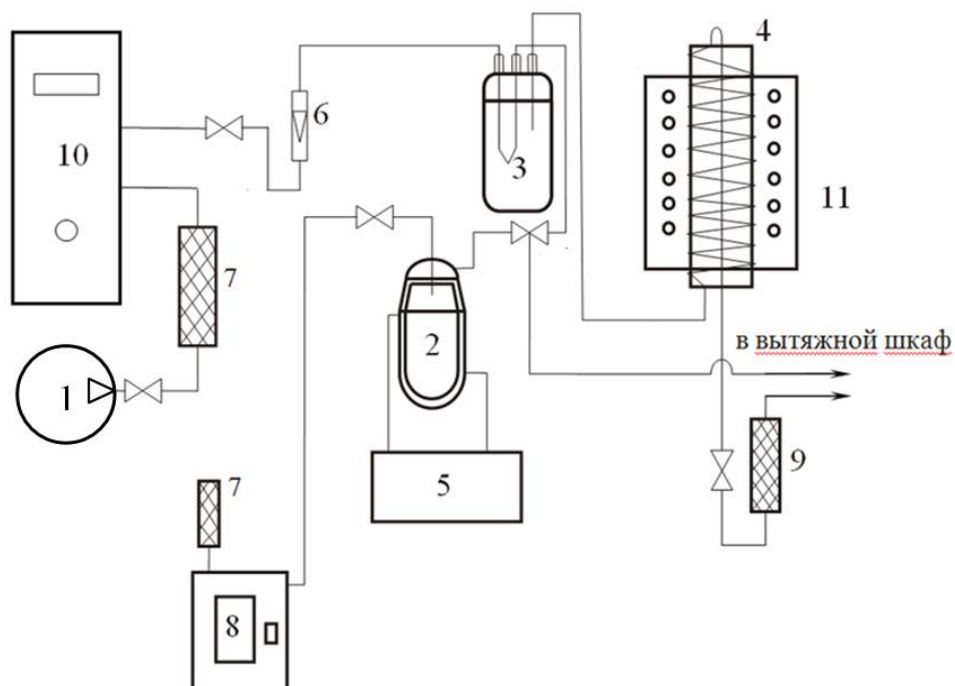


Рис.4.10. Стенд для изучения процесса разложения метилйодида

Перед началом эксперимента в испаритель 2 с термостатом (5) при  $t = 20$  °С с помощью микрошприца вносили 0,3-0,5 г метилйодида. Осушенный в колонке с силикагелем 7 воздух перистальтическим насосом 8 с объемным расходом 7 мл/мин подавали в испаритель, где он барботировал через слой  $\text{CH}_3\text{I}$ . Пары йодистого метила поступали в смеситель 3, где смешивались с потоком сухого воздуха, подаваемого компрессором 1. Расход воздуха контролировался ротаметрами 6. Полученная газовая смесь поступала в обогреваемую колонку 4, заполненную корундовыми блочными ВПЯН с подложкой из  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , служащими в данном случае контактными устройствами с развитой поверхностью, моделирующими газодинамические условия процесса сорбции метилйодида в последующих экспериментах. На выходе из колонки, помещенной в трубчатую электропечь 11 для поглощения молекулярного йода была установлена ловушка 9, заполненная магниевой стружкой. В экспериментах с озоном в схему подключался озонатор 10.

Степень разложения йодистого метила ( $\omega$ ) определяли в соответствии с уравнением:

$$\omega = \frac{0,5 \cdot Mr(\text{CH}_3\text{I}) \cdot \Delta m(\text{Mg})}{Mr(\text{I}_2) \cdot \Delta m(\text{CH}_3\text{I})} \cdot 100\%, \quad (4.10)$$

где  $Mr(\text{CH}_3\text{I})$  – молярная масса метилйодида;  $Mr(\text{I}_2)$  – молярная масса йода;  $\Delta m(\text{Mg})$  – приращение массы в колонке с магнием;  $\Delta m(\text{CH}_3\text{I})$  – уменьшение массы испарителя с  $\text{CH}_3\text{I}$ .

Пары йодистого метила подавали в смеситель в течение 10 минут, после чего перистальтический насос отключали, а испаритель отсоединяли от системы и взвешивали для определения массы йодистого метила, поданного в колонку (4). Подачу сухого воздуха продолжали с текущим объемным расходом в течение времени, необходимого для вытеснения паров йодистого метила из всех частей системы, после чего колонку с магниевой стружкой взвешивали на аналитических весах.

Эксперименты проводили при следующих значениях объемного расхода газа ( $Q_{\text{кол}}$ ) через колонку: 2; 1; 0,5 и 0,2 л/мин. Рассчитанные значения времени контакта газового потока с нагретой частью колонки ( $\tau_{\text{к}}$ ) и соответствующие им значения степени разложения  $\text{CH}_3\text{I}$  приведены в таблице 4.10.

Таблица 4.10

Степень разложения  $\text{CH}_3\text{I}$  и время контакта при разных температурах и объемных расходах газа

$t, ^\circ\text{C}$	$Q_{\text{кол}} = 2$ л/мин		$Q_{\text{кол}} = 1$ л/мин		$Q_{\text{кол}} = 0,5$ л/мин		$Q_{\text{кол}} = 0,2$ л/мин	
	$\tau_{\text{к}}, \text{с}$	$\omega, \%$	$\tau_{\text{к}}, \text{с}$	$\omega, \%$	$\tau_{\text{к}}, \text{с}$	$\omega, \%$	$\tau_{\text{к}}, \text{с}$	$\omega, \%$
200	-	-	2,2	0,00	4,3	0,39	10,8	0,86
250	-	-	1,9	0,29	3,9	1,05	9,7	2,13
300	0,9	0,37	1,8	0,83	3,6	3,04	8,9	6,28
350	0,8	1,24	1,6	3,12	3,3	6,56	8,2	17,0
400	0,8	3,98	1,5	11,0	3,0	18,7	7,6	39,8
450	0,7	11,0	1,4	24,6	2,8	43,5	7,0	66,2
500	0,7	31,9	1,3	54,3	2,6	78,6	6,5	93,9
550	0,6	82,8	1,2	99,8	-	-	-	-

Графики зависимости степени разложения метилйодида от температуры при разных значениях объемного расхода газа представлены на рис.4.11.

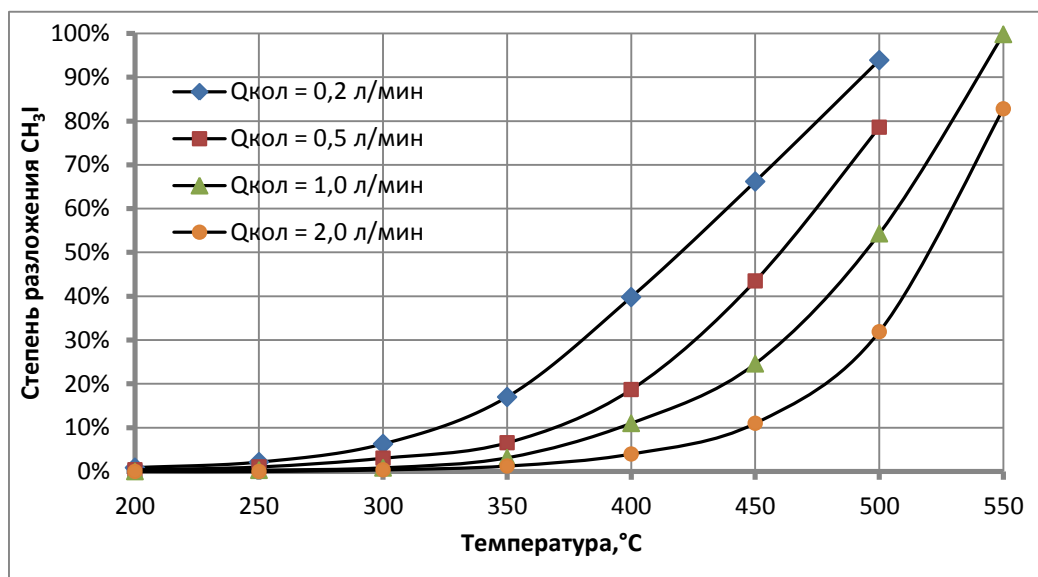


Рис. 4.11. Зависимость степени разложения  $\text{CH}_3\text{I}$  от температуры при разных объемных расходах газа

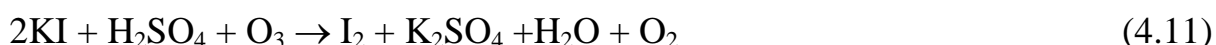
Проведенные эксперименты позволили установить, что разложение  $\text{CH}_3\text{I}$  с заметной степенью при контакте газового потока с нагретой частью колонки в течение 10 секунд ( $Q_{\text{кол}} = 0,2$  л/мин) идет уже при температурах 200–250°C.

Тем не менее, даже при температуре 400°C и выше, при малом времени пребывания газового потока в нагретой части колонки значительная часть йодистого метила не успевает разложиться и проходит через колонку без изменений. Наиболее высокая степень его разложения наблюдалась при объемном расходе газа 0,2 л/мин и температуре 500 °C, а также при  $Q_{\text{кол}} = 1,0$  л/мин и  $t = 550$  °C. Увеличение скорости газового потока при фиксированной температуре уменьшает степень разложения и приводит к проскоку йодистого метила через слой сорбента, что требует либо увеличения температуры в рабочей зоне до 600°C и выше, либо значительного увеличения времени пребывания очищаемого газа в зоне контакта.

Очевидно, что, как и в случае с гранулами КСКГ [322], носители на основе ВПЯМ с высокими внешней удельной поверхностью и удельной поверхностью активного слоя способствуют снижению температуры разложения  $\text{CH}_3\text{I}$ .

#### 4.3.2 Химическое разложение йодистого метила при взаимодействии с озоном

Для проведения процесса окисления паров йодистого метила на вышеописанной установке (рис.4.11) использовали озон, концентрацию которого в потоке воздуха определяли предварительной калибровкой расхода косвенным титрометрическим методом по реакции с йодистым калием в кислой среде:



Далее титровали выделившийся йод серноватистокислым натрием в присутствии индикатора – 1% раствора крахмала – до исчезновения синей окраски. В результате реакции йод восстанавливается до йодида, а тиосульфат окисляется до тетрагидратата:



Предварительные эксперименты показали, что смеситель паров  $CH_3I$  и газа-носителя в присутствии  $O_3$  покрывается тонким белым налетом, который достаточно быстро сдувался потоком воздуха, либо с течением времени начинал желтеть. Окисление метилйодида до йода было исключено пробоотбором на тампоне, смоченном в 1% растворе крахмала. При его внесении в поток воздуха, выходящего из испарителя, цвет не изменялся.

На этом основании, а также с учетом литературных данных [318,319] было предположено, что продуктами взаимодействия озона и метилйодида могут являться оксиды йода в виде тонкодисперсных аэрозолей.

Следующая серия экспериментов проводилась с целью проверки данного предположения. Для создания развитой поверхности контакта газообразных реагентов в испытательную колонку загружали фрагменты блоков корундового высокопористого ячеистого носителя.

Откалиброванное содержание озона в потоке газа-носителя показано на рис.4.12.

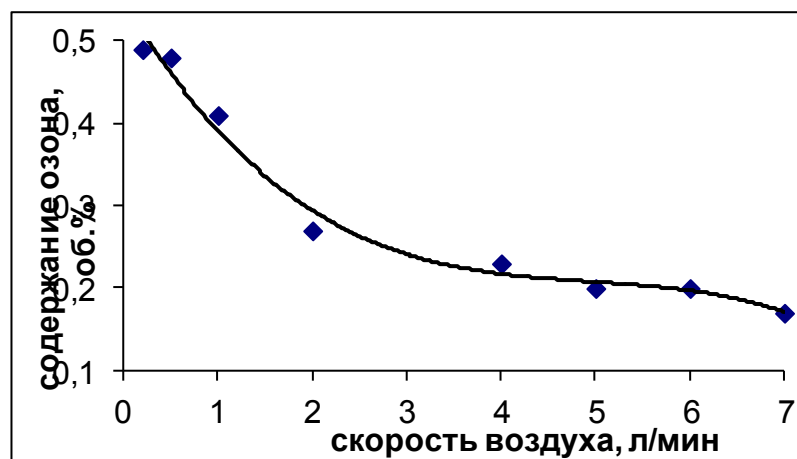


Рис. 4.12. Содержание  $O_3$  в потоке газа-носителя при его различных скоростях

В таблице 4.11 представлены результаты проведенных исследований по разложению паров йодистого метила озоном и последующего улавливания продуктов разложения при разных температурах. Для определения количества оксидов йода, уловленных в колонке с керамическими ВПЯН, ее разогревали до  $950^{\circ}C$ . Образовавшийся молекулярный йод фиксировался в колонке с магниевой стружкой по набранной массе.

Таблица 4.11

#### Характеристики процесса химического разложения $CH_3I$

Температура колонки, $^{\circ}C$	Время контакта газов в колонке, с	$\Delta m(CH_3I)$ , мг	Уловлено йода, % масс.	
			на Mg	на ВПЯН
30	12.1	213.8	0.1	44.7
100	9.8	274.5	0.5	94.6
200	7.7	218.0	0.2	96.3
300	6.4	223.9	0.3	99.1
400	5.4	217.2	6.1	93.7
500	4.4	121.2	9.9	90.0

В результате эксперимента выяснилось, что тонкодисперсные аэрозоли оксидов йода эффективно удерживаются на высокопористой керамике за счет физической адсорбции. Причем, с ростом температуры степень улавливания увеличивается. Уже при температуре  $300^{\circ}C$  количество уловленного йода составляет более 99 %, в то время как при термоллизе в аналогичных условиях степень разложения метилйодида  $\omega > 99\%$  с последующим улавливанием йода



магниево́й стружкой достигается при температурах свыше 500°C. При температурах 400-500 °C количество йода, уловленного в магниево́й колонке, увеличивается, что связано, очевидно, с началом термического разложения  $\text{CH}_3\text{I}$  и проскоком  $\text{I}_2$  через колонку с ВПЯН.

Идентификацию продукта реакции метилйодида с озоном проводили методами рентгенофазового и дифференциального термогравиметрического анализа по пробе порошка, снятого с поверхности ВПЯН.

Качественная дифрактограмма образца, приведенная на рис.4.13, показала наличие практически одного соединения – йодноватого ангидрида ( $\text{I}_2\text{O}_5$ ), так как большинство пиков совпадают с его табличными значениями углов  $2\theta$ .

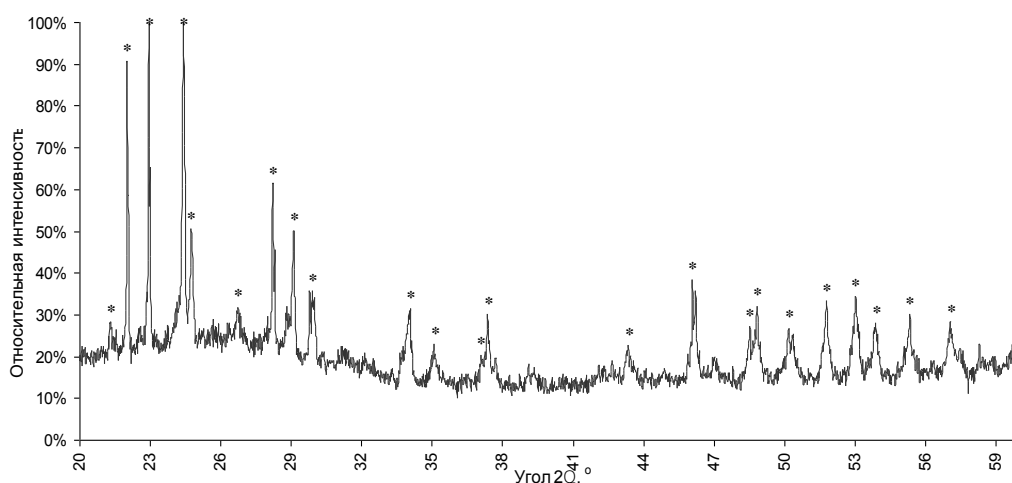
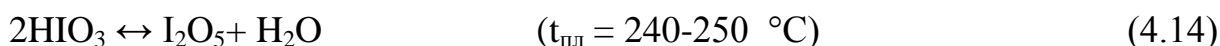
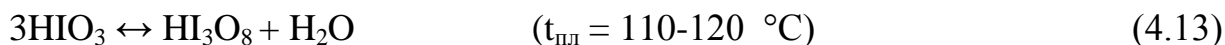


Рис.4.13. Дифрактограмма порошка: \*  $\text{I}_2\text{O}_5$

В качестве эталона при проведении ДТА брали чистую йодноватую кислоту  $\text{HIO}_3$ , плавящуюся с разложением при медленном нагревании ( $t_{\text{пл}} \sim 110$  °C) по схеме [323]:



Далее йодноватый ангидрид разлагается при плавлении ( $t_{\text{пл}} \sim 300$  °C) и на свету:



Дериватограммы йодноватой кислоты и исследуемого порошка представлены на рис.4.14 и рис.4.15, соответственно.

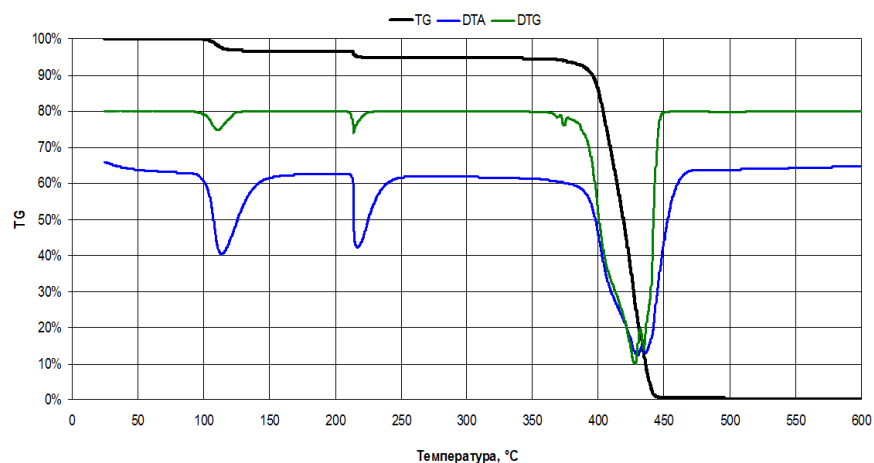


Рис.4.14. Дериватограмма чистого  $\text{HIO}_3$

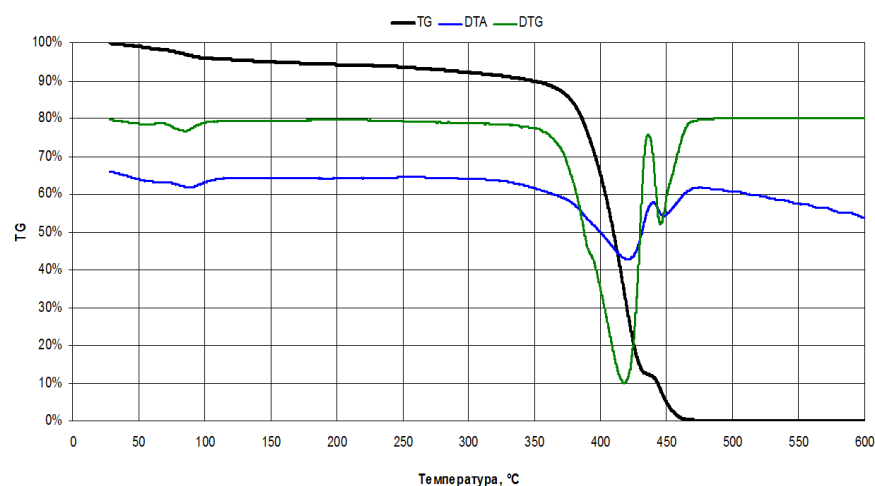


Рис.4.15. Дериватограмма продукта реакции:  $\text{CH}_3\text{I} + \text{O}_3$

Первый эндотермический эффект на кривой ДТА рис.4.14 соответствует испарению воды из эталонного раствора при температуре 100-140°C, второй пик – удалению связанной воды в процессе инконгруэнтного разложения  $\text{HIO}_3$  при температуре 220-240 °C. При температуре 380-440°C происходит разложение  $\text{I}_2\text{O}_5$  с образованием  $\text{I}_2$  (третий пик и основная потеря массы).

Как показано на дериватограмме рис.4.15, в анализируемом веществе выделение  $\text{I}_2$  происходит, как и при анализе эталона, в температурном интервале 380-440°C, что подтверждает исходную форму продукта взаимодействия метилйодида с озоном –  $\text{I}_2\text{O}_5$ . Также следует отметить, что при температуре 450°C на рис.4.15 видны вторые пики, которые соответствуют, по-видимому, другим более термически устойчивым оксидам йода, или остаткам непрореагировавшего  $\text{CH}_3\text{I}$ .

Для оценки эффективности улавливания и распределения образующихся аэрозолей  $I_2O_5$  вдоль слоя инертного высокопористого носителя была проведена серия экспериментов с метилйодидом, меченым изотопом I-131 в присутствии озона и без озонирования воздушного потока. Объемный расход газа-носителя составлял 1,0 л/мин, расход паров  $CH_3^{131}I$  – 2 мл/мин, температура в колонке с загруженными ВПАН – 200°C.

В таблице 4.12 и на рис.4.16 представлены данные по удельной активности уловленного радиойода по высоте колонки в обоих режимах.

Таблица 4.12

Удельная активность уловленного  $^{131}I$  по высоте испытательной колонки

Режим с озонированием воздуха															
Высота слоя, мм	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100	110	120	130	140	150
$\left(\frac{A_i}{\sum A_i}\right)$	0,27	0,24	0,16	0,08	0,05	0,02	0,01	0,02	0,02	0,01	0,01	0,02	0,02	0,01	0,01
Режим без озонирования															
Высота слоя, мм	15	30	45	60	75	90	105	120	135	150					
$\left(\frac{A_i}{\sum A_i}\right)$	0,01	0,02	0,04	0,04	0,01	0,02	0,04	0,02	0,02	0,02					

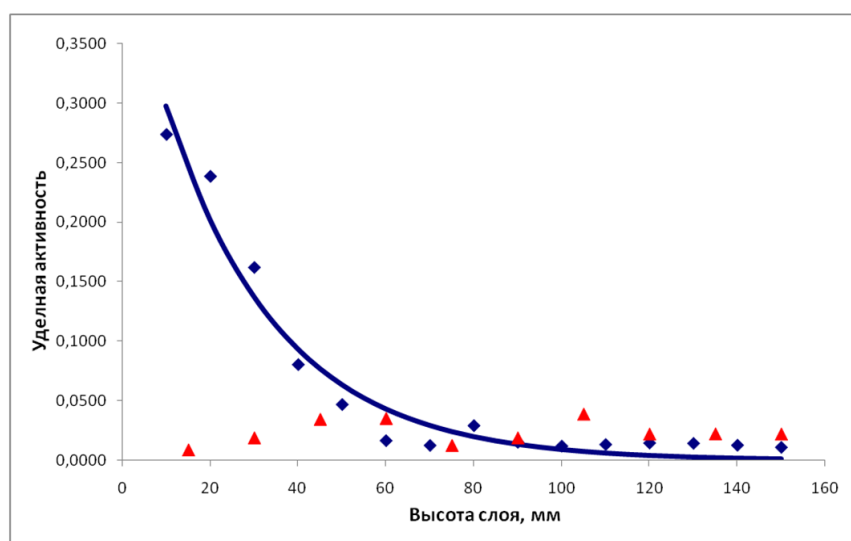


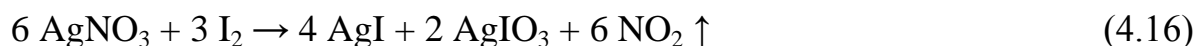
Рис. 4.16. Зависимость удельной активности инертного носителя от высоты слоя при улавливании продуктов разложения  $CH_3^{131}I$ :  $\blacklozenge$  - с озонированием воздушного потока,  $\blacktriangle$  - без озонирования

Как следует из полученных данных, при окислении озонированным воздухом большая часть продуктов разложения  $\text{CH}_3^{131}\text{I}$  улавливается на первых слоях носителя с суммарной эффективностью  $E = 94,7 \%$ .

В отсутствие озона довольно значительная эффективность очистки от  $^{131}\text{I}$  такого же по высоте ( $h = 150 \text{ мм}$ ) слоя керамического носителя ( $E = 23,4 \%$ ) объясняется, вероятно, физической адсорбцией метилйодида на развитой поверхности ВПЯМ.

#### 4.4 Улавливание метилйодида в аргоне сорбентами с нанесенным металлическим серебром

Процесс хемосорбции радиойода в молекулярной и органически связанной форме (йодистый метил) сорбентами с нанесенным нитратом серебра можно представить уравнениями:



Поскольку нитрат серебра начинает разлагаться при температурах выше  $300 \text{ }^\circ\text{C}$  по реакции:



сорбционно-активным компонентом сорбентов с нанесенным  $\text{AgNO}_3$  при дальнейшем повышении температуры становится металлическое серебро, которое должно поглощать только  $\text{I}_2$ , начинающий выделяться при разложении метилйодида по реакции (4.8).

Для подтверждения этого предположения проведена следующая серия экспериментов по улавливаю  $\text{CH}_3^{131}\text{I}$  при разных температурах. Характеристики использованных блочных сорбентов на основе корундовых ВПЯН с нанесенным химическим осаждением металлическим серебром представлены в таблице 4.13.

Характеристики сорбента Ag/  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ВПЯМ

№ блока	Тип ППУ	Содержание металлического серебра, % масс.	m, г	$\rho_{ср, 3}$ , г/см <sup>3</sup>	$\varepsilon_{внеш}$ , %	$\sigma_{сж}$ , МПа
1	R45	5,0	3,33	0,39	81-82	3,8-3,9
2		5,5	3,40	0,40		
3		4,5	3,16	0,37		
4		5,2	3,32	0,39		
5		4,8	3,22	0,37		
6		5,0	3,35	0,40		
7		4,9	3,29	0,39		
8		5,2	3,30	0,39		
9		5,2	3,28	0,39		
10		5,3	3,25	0,38		
11		5,4	3,38	0,40		
12		4,7	3,30	0,38		
13		4,7	3,27	0,38		
14		4,8	3,22	0,37		

В таблице 4.14 приведены характеристики эталонов для данной серии экспериментов.

Таблица 4.14

Характеристики эталонов

Параметр	№1	№2
Плотность CH <sub>3</sub> I	2,279 г/мл	
Объём CH <sub>3</sub> I	2 мкл	
Масса CH <sub>3</sub> I	4,56 мг	
Активность эталона, A	12527 имп/с	14067 имп/с
A <sub>уд</sub> CH <sub>3</sub> I	2748 имп/(с·мг)	3086 имп/(с·мг)
Средняя A <sub>уд</sub>	2917 имп/(с·мг)	

В первом эксперименте в сорбционную колонку загружали 7 блоков сорбента диаметром 29±0,5 мм и высотой 12±1 мм (№№ 1 – 7 в таблице 4.10), содержащие в среднем 5% Ag. Расход аргона 0,2 л/мин (12 л за 1 час эксперимента). Расчетное время контакта в слое сорбента составило 13,6 с.

Результаты измерений активности блоков сорбента при концентрации  $\text{CH}_3\text{I}$  в аргоне  $557,4 \text{ мг/м}^3$  (объемная активность  $2,06\text{E}+07 \text{ Бк/м}^3$ ) и температуре в сорбционной колонке  $300^\circ\text{C}$  представлены в таблице 4.15.

Таблица 4.15

Результаты измерений активности сорбента после испытаний при температуре  $300^\circ\text{C}$  (активный слой - Ag)

№ блока сорбента	Активность $A_i$ , имп/с	$\left(\frac{A_i}{\sum A_i}\right)$
1	315	0,0161
2	251	0,0128
3	308	0,0157
4	293	0,0149
5	265	0,0135
6	183	0,0093
7	210	0,0107
Проскок	17760	

На рис.4.17 показана зависимость логарифма степени очистки от времени контакта радиойода с сорбентом.

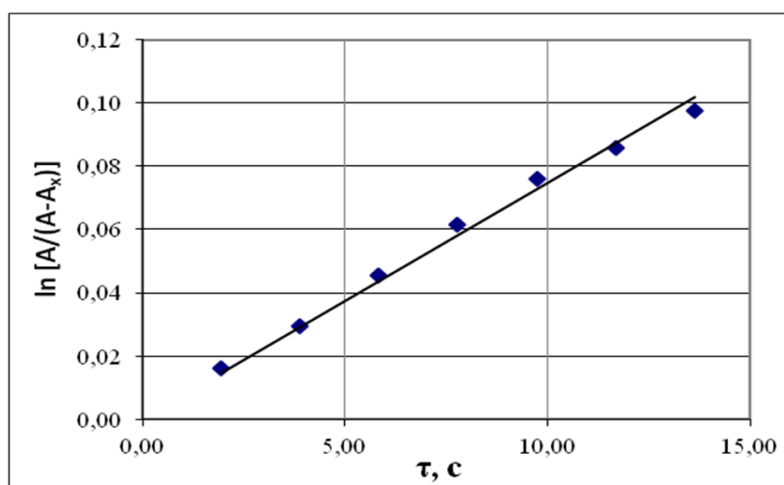


Рис. 4.17. Зависимость  $\ln [A/(A-A_x)]$  от времени контакта  $\tau_k$

Эффективность улавливания метилйодида составляет 9,3 %; степень очистки равна 1,1.

Следующие 7 блоков сорбента (№№ 8-14 в таблице 4.13) таких же размеров, как и в первом эксперименте, испытывали в сорбционной колонке,

разогретой в трубчатой электропечи до температуры 500°C. Концентрация  $\text{CH}_3\text{I}$  в потоке аргона была увеличена до 1544,1 мг/м<sup>3</sup> (объемная активность 4,25E+07 Бк/м<sup>3</sup>), время контакта с увеличением температуры уменьшилось до 10,1 с. Остальные условия эксперимента не изменялись.

В таблице 4.16 приведены результаты измерений активности блоков сорбента, а на рис. 4.18 и 4.19 показаны зависимости активности сорбированного радиойода от высоты слоя сорбента и логарифма степени очистки от времени контакта газового потока с сорбентом  $\text{Ag}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{ВПЯМ}$ .

Таблица 4.16

Результаты измерений активности сорбента после испытаний при температуре 500°C (активный слой – Ag)

№ блока сорбента	Активность $A_i$ , имп/с	$\left(\frac{A_i}{\sum A_i}\right)$
1	15415	0,3841
2	10466	0,2613
3	5333	0,1329
4	2697	0,0672
5	1430	0,0356
6	648	0,0161
7	676	0,0168
Проскок	3468	

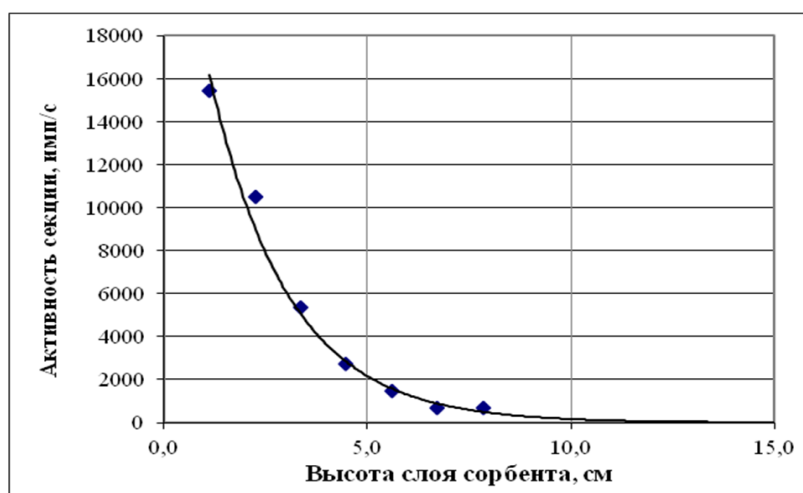


Рис.4.18. Зависимость активности от высоты слоя сорбента (Ag)

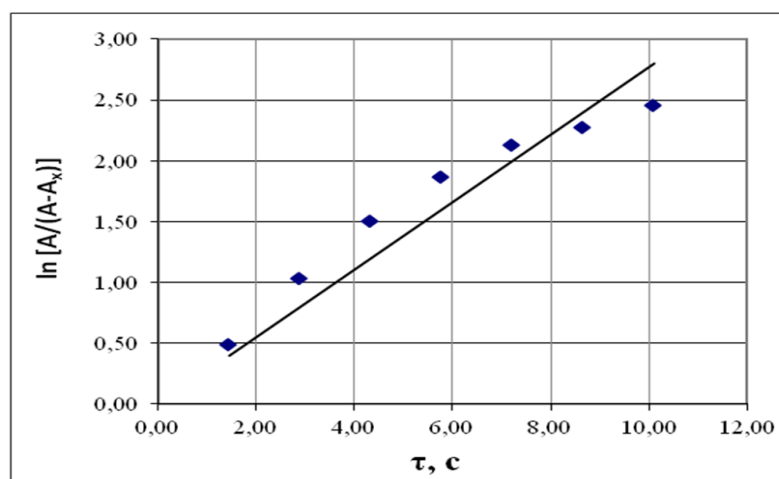


Рис.4.19. Зависимость  $\ln [A/(A-A_x)]$  от времени контакта  $\tau$

Экспоненциальная и линейная (как и на рис.4.17) форма приведенных зависимостей подтверждает первый порядок процесса хемосорбции молекулярного йода на металлическом серебре при одновременном протекании реакций (4.8) и (4.9).

Эффективность улавливания исходного метилйодида составляет 91,39%, а степень очистки – 11,61 (расчетное общее время контакта – 10,1 с).

Полученные значения эффективности улавливания радиойода при температурах 300°C и 500°C, с учетом перепада температур по высоте сорбционного слоя в рабочей зоне нагревательной трубчатой печи в 10-20 °C, удовлетворительно коррелируются с данными по степени разложения  $\text{CH}_3\text{I}$  (таблица 4.10), указывая на одинаковый механизм его термоллиза в воздушной и инертной среде.

Величина  $\omega$  при  $t = 300^\circ\text{C}$  и расходе газа-носителя 0,2 л/мин составляет 6,28 % (эффективность улавливания  $E = 9,3\%$ ), при  $t = 500^\circ\text{C}$  степень разложения метилйодида  $\omega = 93,9\%$  ( $E = 91,4\%$ ).

Несмотря на незначительные отклонения, объясняемые отличиями в концентрациях  $\text{CH}_3\text{I}$  и во времени контакта газа с сорбентом, можно считать, что в условиях эксперимента на керамических высокопористых ячеистых сорбентах с нанесенным серебром происходит почти полное поглощение молекулярного йода – продукта разложения метилйодида.



#### 4.5 Сравнение эффективности и сорбционной емкости блочных сорбентов на основе ВПЯМ и гранулированных промышленных йодных сорбентов

Термин "сорбционная способность" в классическом представлении [123] является синонимом сорбционной емкости или величине адсорбции. Мы же включаем в это понятие оценку активности сорбента в реакции хемосорбции радиойода по индексу  $\alpha$  или константе скорости  $k_{\text{набл}}$  и его эффективности (степени очистки) в этом процессе.

Сравним эффективность керамических высокопористых блочно-ячеистых сорбентов с известными гранулированными йодными сорбентами российского производства: "Термоксид-58" (активный компонент – свинец) и содержащий соединения серебра "Физхимин".

Авторы работ [171,172] (Шарыгин Л.М. и др.) для оценки эффективности улавливания радиойода определяют коэффициент пропускания КП (величина, обратная степени очистки DF) и, на его основе, рассчитывают наблюдаемую константу скорости реакции хемосорбции по формуле:  $\text{КП} = 100 \exp(-k \tau)$ . Эффективность поглощения метилйодида с концентрацией  $20 \text{ мг/м}^3$  в сухом воздухе или азоте на уровне 99,9 % (расход газа 90 л/ч,  $t = 160^\circ\text{C}$ ) достигается при минимальной высоте слоя сорбента "Термоксид-58" около 10 см (рис.4.20).

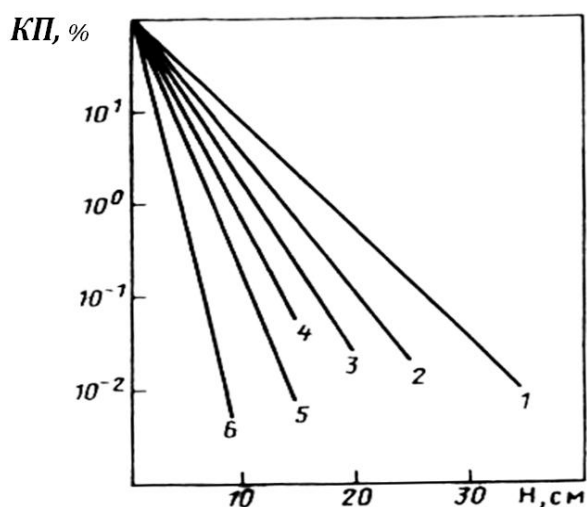


Рис.4.20. Зависимость КП от высоты слоя сорбента при температурах: 1 –  $60^\circ\text{C}$ , 2 –  $80^\circ\text{C}$ , 3 –  $100^\circ\text{C}$ , 4 –  $120^\circ\text{C}$ , 5 –  $140^\circ\text{C}$ , 6 –  $160^\circ\text{C}$

Константа скорости реакции хемосорбции в данных условиях составляет  $34,5 \text{ с}^{-1}$ . С увеличением влажности паровоздушной смеси, особенно в интервале 0-20%, ее значения резко снижаются до уровня  $5,0 \text{ с}^{-1}$ . Также значительно снижается и сорбционная емкость сорбента.

Разработанные в ИФХЭ РАН Кулюхиным С.А. с сотр. сорбенты "Физхимин" разных типов на гранулированных носителях (силикагели, цеолиты), импрегнированные серебром или смесью Ag-Ni в количестве до 7 % в близких условиях эксперимента с одинаково высокой эффективностью ( $E \geq 99,9 \%$ ) поглощают метилйодид как в паровоздушной среде, так и в среде аргона. Например, такие значения эффективности достигаются в процессе локализации  $\text{CH}_3^{131}\text{I}$  на модифицированных Ag- и Cu-содержащих цеолитовых сорбентах в атмосфере аргона при высоте слоя 6,5 см и времени контакта газового потока с сорбентом 3-4 с [140]. Сорбенты с композицией d-элементов Ag-Ni на силикагеле МСКГ захватывают из паровоздушного потока, движущегося со скоростью 10,9 см/с, до 99,91 %  $\text{CH}_3^{131}\text{I}$  в сорбционном слое высотой 19,75 см (объем  $97 \text{ см}^3$ ) при температуре  $155 \text{ }^\circ\text{C}$  [167].

Синтезированные хемосорбенты  $\text{AgNO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{ВПЯМ}$  в среде аргона при отсутствии влажности показывают максимальную степень очистки, намного превышающую необходимый минимум по метилйодиду  $DF = 100$ , аналогично сорбентам "Термоксид-58" и "Физхимин". При концентрации  $294,2 \text{ мг/м}^3$ , температуре  $180 \text{ }^\circ\text{C}$  и высоте сорбционного слоя 12,6 см степень очистки по  $\text{CH}_3^{131}\text{I}$  составила  $> 3300$  (эффективность  $E = 99,97\%$ ). Эффективность керамических высокопористых блочно-ячеистых сорбентов при относительной влажности  $RH = 90\%$  и температуре сорбента около  $150 \text{ }^\circ\text{C}$  составила  $E = 99,92 \%$ . Константа скорости реакции хемосорбции метилйодида  $k_{\text{набл}}$  в данных условиях равна  $30,3 \text{ с}^{-1}$ ; степень очистки  $DF = 126,6$ . Приведенные показатели практически не уступают эффективности вышеотмеченных сорбентов.

Другой важнейший параметр для сравнения – динамическая сорбционная емкость  $\alpha_D$  – в значительной мере зависит от структурных характеристик

сорбента. Керамические высокопористые блочно-ячеистые йодные сорбенты по отношению к гранулированным имеют в 1,5-2 раза больший свободный объем и внешнюю объемную поверхность, в такое же количество раз меньшую среднюю плотность насыпного слоя и газодинамическое сопротивление.

Характеристики блоков, подготовленных для определения сорбционной емкости по молекулярному йоду и метилйодиду, приведены в таблице 4.17. Размеры образцов (d×h): (29 ± 1) × (29 ± 1) мм. Внешняя удельная поверхность ( $S_{внеш}$ ) для сорбентов с плотностью пор 30 ppi составила 1550-1600 м<sup>2</sup>/м<sup>3</sup>, для сорбентов из ВПЯМ 45 ppi – 2150-2200 м<sup>2</sup>/м<sup>3</sup>.

Таблица 4.17

Характеристики образцов сорбентов AgNO<sub>3</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ВПЯМ

№ блока	Тип ППУ	Содержание подложки (γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ), % масс.	Содержание AgNO <sub>3</sub> , % масс.	m, г	$\rho_{ср}$ , г/см <sup>3</sup>	$\epsilon_{внеш}$ , %	$\sigma_{сж}$ , МПа
1	R45	12,0	3,0	8,605	0,42	72-77	3,8-3,9
2		5,9	3,6	8,253	0,41		
3		7,3	5,1	8,377	0,42		
4	R30	6,4	12,6	8,960	0,43		
5		6,3	4,9	8,205	0,39		
6		5,3	6,5	8,354	0,40		
7		7,1	8,3	8,457	0,42		
8		8,0	8,4	8,195	0,41		

Исследования проводили на стенде для изучения разложения йодистого метила (рис.4.10). В таблице 4.18 представлены данные по динамической сорбционной емкости йодных сорбентов на основе ВПЯМ в следующих условиях: объемный расход воздуха – 2,0 л/мин; средняя концентрация молекулярного йода – 1,0 г/м<sup>3</sup>; температура в сорбционной колонке – 200 °С. Для увеличения поверхности и скорости испарения йод растворяли в диэтиловом эфире и наносили на дно и стенки испарителя. За время эксперимента (~ 8 ч) 4 сорбционных блока последовательно улавливали I<sub>2</sub> до достижения максимального насыщения с образованием йодида серебра

характерного ярко-желтого цвета по всему объему образца. Каждый 1 ч проводили взвешивание образцов с сорбированным йодом до установления постоянной массы и определения начала проскока.

Таблица 4.18

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

№ образца в таблице 4.17	1	2	3	4
Приращение массы образца $\Delta m$ , г	0,117	0,136	0,183	0,470
Динамическая сорбционная емкость: $\alpha_D$ , г $\text{I}_2$ /г сорбента	0,022	0,027	0,037	0,090
$\alpha_{Da}$ , г $\text{I}_2$ /г активного слоя сорбента:				
$\alpha_{Dat}$ – теоретическая	0,75	0,75	0,75	0,75
$\alpha_{Daf}$ – фактическая	0,74	0,73	0,72	0,71
Степень использования активного слоя $\eta$ , %	99	98	96	95

Степень использования активного нитрата серебра рассчитана как отношение фактически уловленного им йода к максимально возможному, в г/г  $\text{AgNO}_3$ , исходя из материального баланса уравнения (4.16), по формуле:

$$\eta = \alpha_{Daf} / \alpha_{Dat} \times 100 \quad (4.19)$$

При определении сорбционной емкости по стабильному метилйодиду условия эксперимента оставались прежними, концентрация  $\text{CH}_3\text{I}$ , захватываемого воздухом из испарителя, составляла в среднем  $0,8 \text{ г/м}^3$ . Результаты измерений представлены в таблице 4.19. Степень использования активного слоя рассчитана по уравнению (4.17).

Таблица 4.19

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

№ образца в таблице 4.17	5	6	7	8
Приращение массы образца $\Delta m$ , г	0,140	0,186	0,226	0,235
Динамическая сорбционная емкость: $\alpha_D$ , г $\text{CH}_3\text{I}$ /г сорбента	0,040	0,052	0,066	0,068
$\alpha_{Da}$ , г $\text{CH}_3\text{I}$ /г активного слоя сорбента:				
$\alpha_{Dat}$ – теоретическая	0,84	0,84	0,84	0,84
$\alpha_{Daf}$ – фактическая	0,82	0,81	0,80	0,81
Степень использования активного слоя $\eta$ , %	98	97	95	97

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

Сорбционная емкость одного из наиболее эффективных промышленных сорбентов "Физхимин", имеющих сравнимое содержание активного серебра (около 3 %), при рабочей температуре  $t = 200\text{ }^\circ\text{C}$  составляет по данным [324] не менее 4,5 и 1,0 мг на 1 г сорбента по молекулярному йоду и метилйодиду, соответственно. В работах [166,167] сорбенты "Физхимин" с улучшенными характеристиками достигают емкости по  $\text{I}_2$  18 мг/г и 9,0 мг/г по  $\text{CH}_3\text{I}$ .

На основе нового типа керамических высокопористых блочно-ячеистых йодных сорбентов с нанесенным нитратом серебра разработана конструкция, изготовлен и передан на испытания в ПО "Маяк" экспериментальный фильтр для улавливания радиойода марки ВПЯФ-И.361490.001, характеристики которого приведены в Приложении ПЗ. На рис.4.21 показаны блок управления фильтра и собранные в корпусах из коррозионностойкой стали фильтрэлемнты с нагревательной лентой, внутри каждого установлено по 6 блоков сорбентов из ВПЯМ 30 ррi размерами  $100 \times 83$  (h×d) мм, содержащих 15-25 % масс.  $\text{AgNO}_3$ .

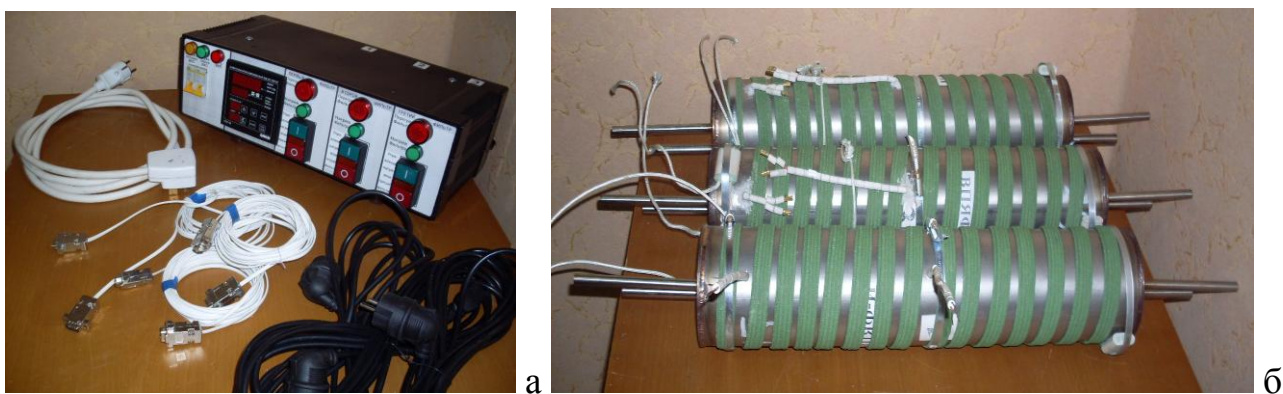


Рис.4.21. Блок управления (а) и фильтрэлемнты (б) экспериментального фильтра

## Выводы по главе 4

1. Разработана технология керамических высокопористых блочно-ячеистых сорбентов для улавливания радиойода и его соединений на основе корундовых ВПЯМ (плотность пор 30 и 45 ррi) с активной подложкой из  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  и сорбционно-активным слоем из нитрата серебра, нанесенного методом пропитки и последующей термообработки, или металлического серебра, нанесенного методом химического осаждения.

2. Новый класс сорбентов  $\text{AgNO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{ВПЯМ}$  показал необходимую высокую эффективность при улавливании метилйодида, меченого изотопом I-131 ( $E > 99\%$ ), в разных исследуемых средах. На этом основании данные сорбенты, в соответствие с требованиями ГОСТ Р 54443-2011 [313], признаются пригодными для применения на АЭС.

3. В условиях высокой относительной влажности ( $\text{RH} = 90\%$ ) эффективность очистки воздушного потока при температуре  $150^\circ\text{C}$  составила 99,21%; степень очистки  $\text{DF} = 126,6$ . Значение индекса сорбционной способности  $\alpha$  (или константы скорости реакции хемосорбции  $k$ ) при времени контакта 0,16 с – равняется  $30,3 \text{ с}^{-1}$ , что превышает необходимый для достижения стократного снижения концентрации  $\text{CH}_3^{131}\text{I}$   $\alpha_{\text{min}} = 28,8 \text{ с}^{-1}$ . Процесс идет с очень низкой для хемосорбции наблюдаемой энергией активации ( $\sim 13,0 \text{ кДж/моль}$ ).

4. Процесс очистки от метилйодида в среде аргона на сорбентах из ВПЯМ 45 ррi с активным нитратом серебра протекает с эффективностью  $E = 99,97\%$  при степени очистки  $\text{DF} > 3300$ . Константа скорости реакции в условиях эксперимента (температура  $180^\circ\text{C}$ , концентрация  $\text{CH}_3^{131}\text{I}$   $294,2 \text{ мг/м}^3$ , время контакта 25 с) превышает расчетный минимум почти в 1,5 раза ( $0,30 > 0,22 \text{ с}^{-1}$ ).

5. Результаты исследования степени разложения метилйодида в интервале температур  $200\text{-}550^\circ\text{C}$  уточняют литературные данные, лежащие в широких пределах. Разложение  $\text{CH}_3\text{I}$  с заметной степенью при времени контакта газового потока с установленными в колонку элементами ВПЯМ без активного слоя 10 с

и объемным расходом  $Q_{\text{кол}} = 0,2$  л/мин идёт уже при температурах 200-250°C. Наибольшая степень разложения ( $\omega = 99,8\%$ ) наблюдается при  $t = 550^\circ\text{C}$ ,  $Q_{\text{кол}} = 1,2$  л/мин и  $\tau_{\text{к}} = 1,2$  с.

6. Полученные данные подтверждены исследованием процесса хемосорбции  $\text{CH}_3^{131}\text{I}$  из аргона сорбентами  $\text{Ag}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{ВПЯМ}$  при разных температурах. Серебро, практически не реагирующее с метилйодидом, после разложения последнего активно взаимодействует с образовавшимся молекулярным йодом. Полученные значения эффективности улавливания радиойода при температурах 300°C и 500°C ( $E = 9,3\%$  и 91,4%) удовлетворительно коррелируются с данными по степени разложения  $\text{CH}_3\text{I}$  (расходы газа-носителя одинаковы и равняются 0,2 л/мин). Величина  $\omega$  при  $t = 300^\circ\text{C}$  составляет 6,28 %, при  $t = 500^\circ\text{C}$   $\omega = 93,9$  %.

7. При высокой эффективности улавливания метилйодида на уровне лучших зарубежных и отечественных образцов, керамические высокопористые блочно-ячеистые йодные сорбенты имеют значительно большую сорбционную емкость по сравнению с гранулированными, обусловленную более высокой внешней объемной поверхностью и практически 100 % - ной степенью использования активного слоя.

8. Керамические ВПЯМ катализируют окисление метилйодида озоном и сорбционно фильтруют образовавшиеся аэрозоли  $^{131}\text{I}_2\text{O}_5$  с эффективностью улавливания  $> 99$  % при температуре  $\sim 300^\circ\text{C}$ . Результаты РФА и ДТА подтверждают химическое разложение  $\text{CH}_3\text{I}$  до йодноватого ангидрида.

## ГЛАВА 5 КЕРАМИЧЕСКИЕ ВЫСОКОПОРИСТЫЕ БЛОЧНО-ЯЧЕИСТЫЕ СОРБЕНТЫ ДЛЯ ХЕМОСОРБЦИИ ПАРОВ ЦЕЗИЯ

### 5.1 Улавливание паров цезия сорбентами с алюмосиликатным активным слоем

Долгоживущие изотопы с высоким тепловыделением радиоцезий  $^{137}\text{Cs}$  и продукт активации  $^{134}\text{Cs}$  вместе с изотопом  $^{90}\text{Sr}$  во многом определяют безопасность хранения и выбор технологии переработки ОЯТ. В отличие от стронция ( $t_{\text{кип}} = 1390\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) и его соединений, которые не являются летучими и не попадают в состав ГРО, цезий достаточно летуч ( $t_{\text{кип}} = 667\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). Технология локализации газообразного цезия, как одного из самых опасных радионуклидов для биосферы, в высокотемпературных процессах обращения с РАО и ОЯТ, а также в производстве цезиевых ИИИ – постоянно совершенствуется в направлении повышения эффективности улавливания, надежности хранения и снижения объемов вторичных отходов.

Наиболее перспективными признаны сорбционные технологии, основанные на процессах поглощения паров цезия активными алюмосиликатными структурами в интервале температур  $700 - 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$  с образованием устойчивых алюмосиликатов цезия. Среди них хорошо известны:  $\text{CsAlSi}_5\text{O}_{12}$  с цеолитовой структурой [325],  $\text{CsAlSiO}_4$  (кальсилит),  $\text{CsAlSi}_2\text{O}_6$  (поллуцит – безводный аналог природного минерала цезия). Последний из них рекомендуется как наиболее предпочтительная фаза для фиксации цезия благодаря его хорошей термостабильности и устойчивости к выщелачиванию. Перечисленные минералоподобные твердые формы иммобилизованного цезия благоприятствует его захоронению в глубинных геологических хранилищах при соответствующих вмещающих породах [326].

Являясь сильнейшим восстановителем, на воздухе или в присутствии кислорода цезий активно окисляется до оксида ( $\text{Cs}_2\text{O}$ ) или менее устойчивого



надпероксида ( $\text{CsO}_2$ ) и его дальнейшая сорбция, независимо от среды или газаносителя (воздух или  $\text{Ar}/4\% \text{H}_2$  [207]) проходит с образованием поллуцита через кальсилит, как промежуточное соединение, по схеме:



или непосредственно [208]:



Алюмосиликатные бескаркасные фильтры (БФ) с неупорядоченной структурой на основе шамотных легковесных изделий ШЛ-0.4 применяются на ПО "Маяк" для улавливания цезия в производстве стеклянных сердечников источников  $\gamma$ -излучения. При удовлетворительной сорбционной емкости БФ основными их недостатками являются относительно низкая удельная поверхность ( $\sim 80 \text{ м}^2/\text{г}$ ), малый основной размер пор (6-40 мкм), предопределяющий низкую газопроницаемость (0,6-0,7  $\text{мм}^2$ ) [204]. Работаящим у таких пористых неорганических материалов (ПНМ) является незначительной толщины слой, прилегающий к внешней поверхности изделия. В процессе эксплуатации происходит закупорка свободного объема структуры продуктами хемосорбции. Недостаточная механическая прочность может привести к разрушению фильтра после его насыщения сорбатом, что сокращает срок их службы при крайне низкой степени использования внутренней поверхности и всего материала. Эти нежелательные явления обнаруживаются при величине адсорбции 0,18-0,20 г  $\text{Cs}_2\text{O}/\text{г}$  фильтра.

В отличие от ПНМ-фильтров, механически прочные блочно-ячеистые цезиевые сорбенты имеют жесткий керамический каркас с упорядоченной высокопористой структурой, высокую газопроницаемость ( $> 20 \text{ мм}^2$ ). При равнозначной с ПНМ плотности и свободном объеме, внешняя удельная объемная поверхность сорбентов на основе керамических ВПЯМ составляет 1500-2000  $\text{м}^2/\text{м}^3$  с максимальной степенью ее использования, удельная

поверхность нанесенного активного алюмосиликатного слоя достигает значений 250-320 м<sup>2</sup>/г [289].

## 5.2 Характеристики синтезированных цезиевых сорбентов на основе корундовых ВПЯМ

В первой серии экспериментов использовали сорбенты на основе корундовых ВПЯМ 30 ррi ранее разработанных составов со спекающей добавкой из MgO + TiO<sub>2</sub> [3, 251] с нанесенной по изложенной в [289] методике композицией  $\gamma$ -оксида алюминия и кремнезема без ПВС.

Качественный петрографический анализ образцов показал наличие незначительного количества кристаллической фазы, очевидно точечного муллита стехиометрического состава 3:2 (кристаллы в виде игольчатых зерен размером 3-4 мкм), что подтверждает начало его образования в интервале температур 950-1100 °С, и аморфной криптокристаллической структуры стекла.

На рис.5.1 показана структура развитой поверхности активного слоя, состоящего из отдельных скоплений рыхлых агломератов  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и SiO<sub>2</sub>, разъединенных усадочными трещинами. Газообразный цезий диффундирует через них, получая доступ к активным сорбционным центрам на внутренней поверхности нанесенной подложки.

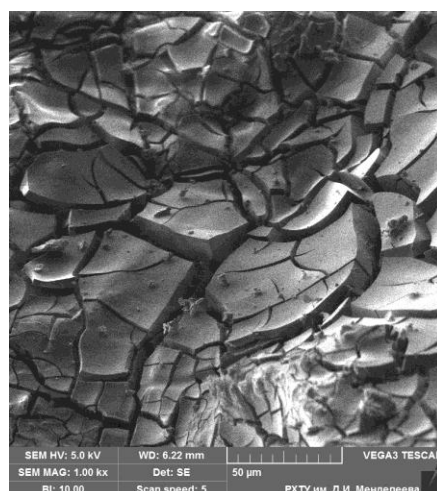


Рис.5.1. SEM-изображение поверхности перемычки ячейки образца сорбента

Характеристики подготовленных для исследования сорбционной способности образцов цезиевых сорбентов размерами  $(35 \pm 1) \times (12 \pm 1)$  мм ( $d \times h$ ) приведены в таблице 5.1.

Таблица 5.1

Характеристики полученных образцов сорбентов

№ образца	Соотношение $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{:SiO}_2$ в подложке	Массовое содержание подложки, %	m, г	$\rho_{ср}$ , г/см <sup>3</sup>	$\epsilon_{внеш}$ , %	$\sigma_{сж}$ , МПа
1	40:60	6,5	3,85	0,34	83-	1,8
2		5,5	3,80	0,33	84	
3		12,6	4,04	0,35	82-	
4		12,8	4,12	0,36	83	
5		18,7	4,44	0,37	80-	2,0
6		17,9	4,36	0,37	82	
7		20,0	4,56	0,38	77-	
8		20,2	4,60	0,38	79	

Расчетная внешняя удельная поверхность ( $S_{внеш}$ ) нанесенных сорбентов с основой из корундовых ВПЯМ 30 ррi составила 1550-1590 м<sup>2</sup>/м<sup>3</sup>. Удельная поверхность, рассчитанная по методу БЭТ, в пересчете на активный слой находится в интервале 250-280 г/м<sup>2</sup>.

Заданное содержание  $\gamma$ -оксида алюминия и кремнезема в подложке по сухому веществу находилось между их соотношением в поллците (30 : 70 % масс.) и кальсилите (45 : 55 % масс.).

Рентгенофазовый анализ данных образцов сорбентов выполнен на дифрактометре ДРОН-УМ1 с использованием  $\text{Cu K}\alpha$  – излучения. Режим на рентгеновской трубке: напряжение – 35 кВ, ток – 20 мА. Для качественного анализа использовали картотеку JCPDS, для полуколичественного анализа фаз использовали программу PDWIN. В качестве стандартного образца для количественного анализа использовали корунд, прокаленный при 1500 °С.

На рис. 5.2-5.5 приведены результаты РФА образцов с разным содержанием активной подложки.

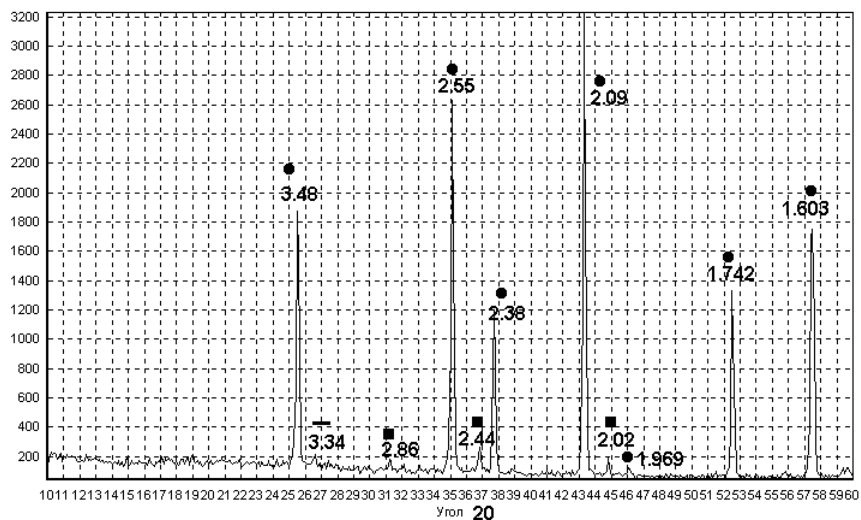


Рис. 5.2. Дифрактограмма образца № 2.  
Фазовый состав: ●  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , ■  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ , –  $\alpha\text{-SiO}_2$

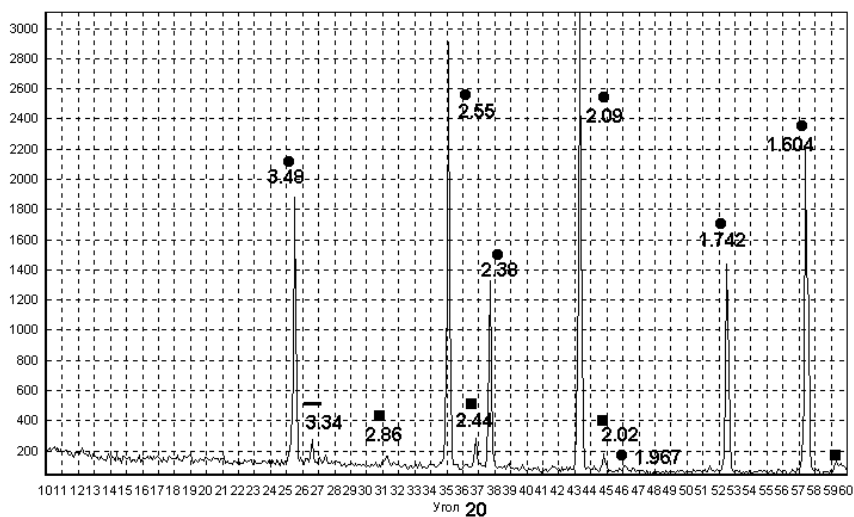


Рис. 5.3. Дифрактограмма образца № 4.

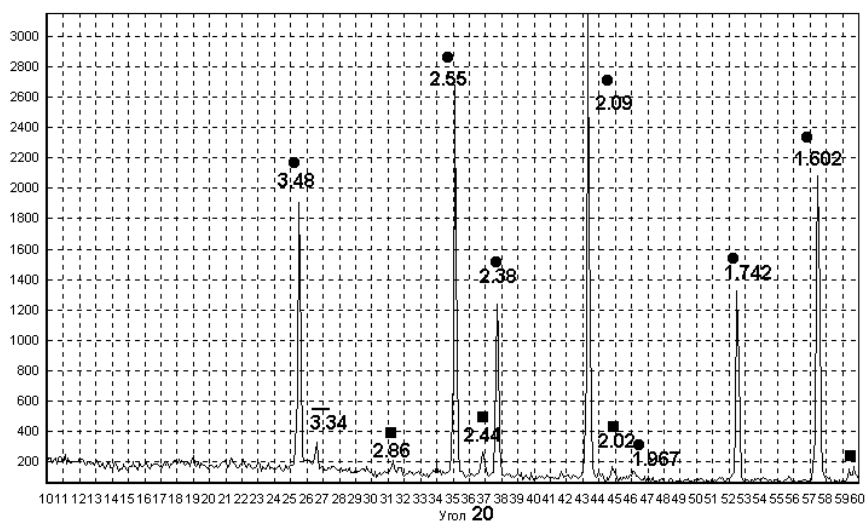


Рис. 5.4. Дифрактограмма образца № 6.

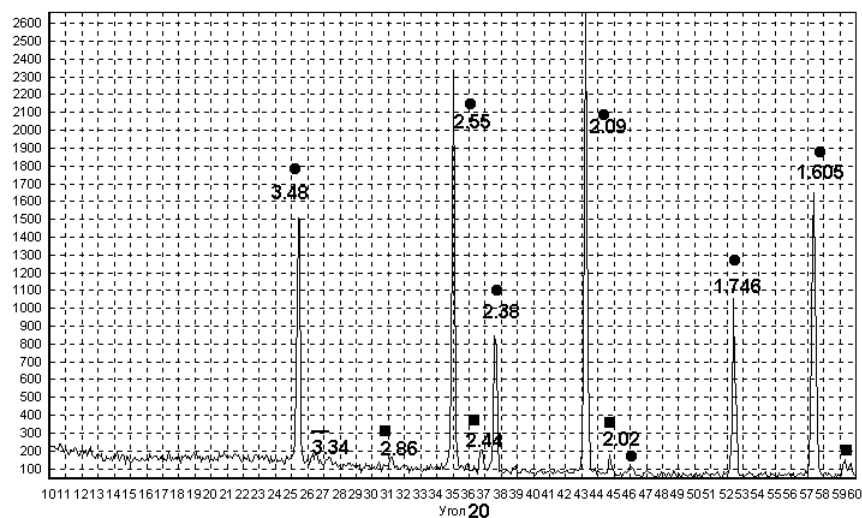


Рис. 5.5. Диффрактограмма образца № 8.

Рентгенофазовый анализ показал наличие в материале следующих кристаллических фаз: корунд ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ); незначительные количества алюмомагнезиальной шпинели ( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  – результат взаимодействия магнийсодержащей спекающей добавки с тонкомолотым глиноземом в процессе синтеза ВПЯМ); а также  $\alpha$ -кварц ( $\alpha\text{-SiO}_2$ ) в следовых количествах. Их содержание, а также соотношения кристаллической и рентгеноаморфной фаз при различном содержании активной подложки приведены в таблице 5.2.

Таблица 5.2

Фазовый состав образцов керамических блочно-ячеистых сорбентов

№ образца	Соотношение кристаллической и аморфной фаз, масс. %	Полуколичественные составы кристаллических фаз, масс. %
2	90:10	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ – 90 $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ – 7 $\alpha\text{-SiO}_2$ – 3
4	85:15	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ – 90 $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ – 5 $\alpha\text{-SiO}_2$ – 5
6	85:15	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ – 93 $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ – 5 $\alpha\text{-SiO}_2$ – 2
8	75:25	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ – 94 $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ – 5 $\alpha\text{-SiO}_2$ – 1

Данные РФА подтверждают аморфную структуру практически всей подложки после прокаливании нанесенной композиции из алюмо- и кремнезоль в количестве 10-25 % от общей массы сорбентов при суммарном содержании ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{:SiO}_2$ ) у данных образцов от 6,5 до 20,2 % [327].

Для следующих серий экспериментов синтезированы модифицированные нанесенные цезиевые сорбенты на основе вновь разработанных корундовых ВПЯМ с добавкой из SiC + MgO. Их характеристики приведены в таблице 5.3.

Таблица 5.3

Характеристики модифицированных сорбентов для хемосорбции цезия

№ блока	Содержание подложки, % масс.	Тип ППУ	Соотношение $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{:SiO}_2$	m, г	$\rho_{ср}$ , г/см <sup>3</sup>	$\epsilon_{внеш}$ , %	$\sigma_{сж}$ , МПа
9	21,4	R45	30:70	4,58	0,38	77	3,8-
10	29,0	R30		35:65	4,92	0,41	75
11	37,2		5,18		0,43	73	4,0-
12	45,0		5,48	0,46	70	4,1	
13	27,8		R45	30:70	4,88	0,40	76
14	29,1	R30	5,05		0,41	75	
15	33,3		5,10		0,43	74	
16	35,0		5,17		0,43	73	

Новый состав ВПЯМ обеспечивает увеличение механической прочности блоков и увеличение их удельной поверхности с 1-2 м<sup>2</sup>/г до 8-9 м<sup>2</sup>/г, что позволило отработать методику нанесения большего количества алюмосиликатного активного слоя из соответствующих золь – до 45 % масс. [328]. Прочно сцепленная с корундовой основой подложка распределена в объеме ячейки, создавая по периферии зерен связующего глинозема волокнисто-сетчатую структуру. Введение в ее состав временной связки (0,3-0,8 % масс. ПВС) повышает пористость подложки, характер которой становится более равномерным и изменяется в сторону мезопористой структуры с размерами пор от 0,1 до 3 мкм при увеличении их количества. Удельная поверхность активного слоя образцов сорбента составляет 300-360 м<sup>2</sup>/г. На рис.5.6 изображен фрагмент поверхности перемычки ячеистого сорбента.

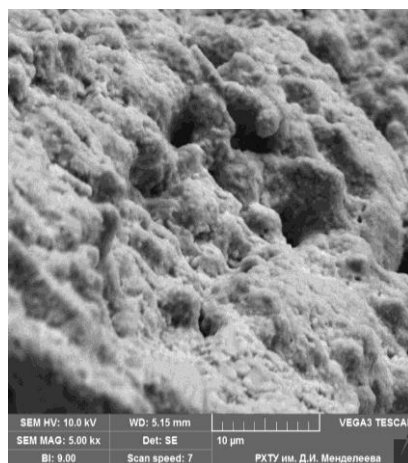


Рис. 5.6. SEM изображение поверхности перемычки модифицированного ячеистого сорбента

### 5.3 Исследование сорбционной емкости по оксиду цезия в статических и динамических условиях

Исследования сорбционной способности сорбентов в процессе хемосорбции паров цезия в статическом режиме проводили на установке, изображенной на рис.5.7, по методике, описанной в [204].

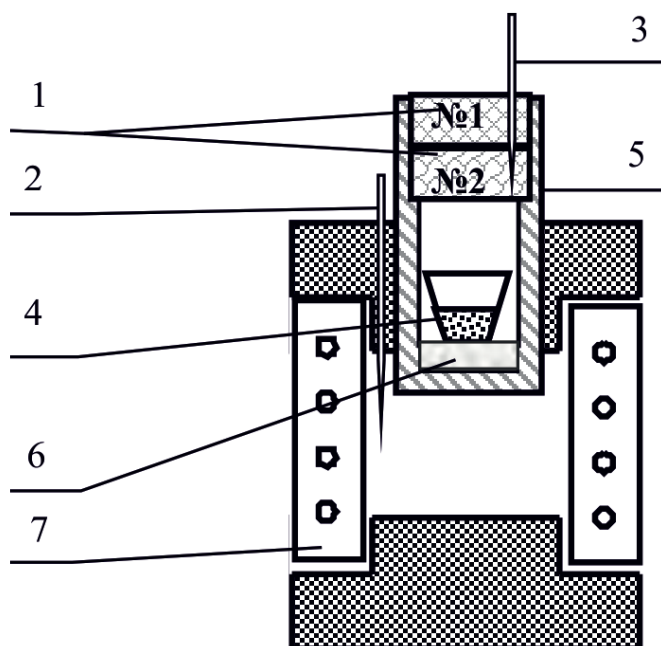
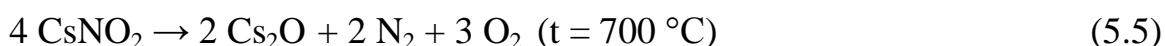
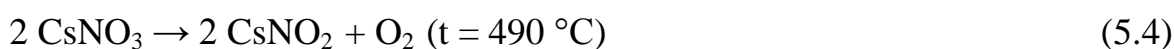


Рис.5.7. Схема лабораторной установки для улавливания паров цезия в статическом режиме: 1- образцы сорбентов, 2 и 3 - термопары, 4 - алундовый тигель, 5 - стальной стакан, 6 - засыпка "коракс", 7- электропечь

Тигель 4 с источником паров цезия ( $\text{CsNO}_3$  или  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$ ) плотно закрывался двумя образцами фильтров-сорбентов (испытуемым блочно-ячеистым – № 2 и

контрольным из ШЛ 0.4 – № 1) и помещался в стакан 5 из жаропрочной нержавеющей стали с засыпкой 6. Нижний образец предназначался для улавливания паров Cs, а верхний – для обнаружения их проскока через нижний. Сборку "стакан-тигель" с солью цезия помещали в печь сопротивления 7, которую нагревали до температуры 1000 °С. Изменением глубины погружения сборки в рабочее пространство печи регулировали температуру образцов в интервале 600-1000 °С. Контроль температуры в печи и образца сорбента осуществлялся термопарами 2 (через терморегулятор) и 3.

Кальцинация CsNO<sub>3</sub> проходит выше температуры плавления (414 °С) в две стадии:



Образование оксида цезия начинается при температуре > 600 °С и завершается ближе к 700 °С, когда начинается его взаимодействие с алюмосиликатным материалом [204].

Карбонат цезия разлагается при температуре около 1000 °С по реакции:



и поглощение цезия в этом случае исследовали только при указанной выше максимальной температуре хемосорбции.

Сборку выдерживали в печи в течение 20-50 ч, через каждые 5 ч выдержки образцы взвешивали для определения количества поглощенного цезия (нижний образец №2) и фиксации его проскока (верхний образец №1).

Результаты измерения весовым методом сорбционной емкости образцов сорбционно-фильтрующих элементов после улавливания паров оксида цезия в первой серии экспериментов представлены в таблице 5.4. В процессе кальцинации нитрата цезия в статических условиях за время эксперимента (30-60 ч для разных образцов) испытываемые сорбенты поглотили от 0,27 до 0,69 г оксида цезия. Массы верхних, контрольных фильтров не изменились, то есть проскок паров цезия через испытываемые фильтры отсутствовал.



Результаты измерения сорбционной емкости керамических цезиевых сорбентов в статических условиях (серия 1)

№ образца в таблице 5.1	1	3	5	7
Источник паров цезия	CsNO <sub>3</sub>			
Температура кальцинации в печи, °С	1000			
Температура фильтра-сорбента, °С	700	800	900	1000
Продолжительность эксперимента, ч	30	40	50	60
Содержание алюмосиликатной аморфной фазы, масс. %	6,5	12,6	18,7	20,0
Сорбционная емкость $\alpha_s$ , г Cs <sub>2</sub> O/г сорбента	0,07	0,12	0,15	0,15

На рис. 5.8 показаны фотографии образца сорбента до и после испытаний.



Рис.5.8. Образец цезиевого сорбента ( $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + SiO<sub>2</sub>)/ВПЯМ:  
 а - до испытаний, б - после улавливания паров цезия,  
 в - после снятия соскоба для рентгенофазового анализа

Область белого цвета на образцах после испытаний (рис. 5.8б и 5.8в) соответствует образовавшимся в процессе хемосорбции алюмосиликатам цезия, покрывающим ячеистый каркас по всей толщине фильтра-сорбента.

Новые фильтры-сорбенты после поглощения паров цезия не разбухают, не осыпаются и сохраняют необходимую для транспортирования механическую прочность, однако их максимальная сорбционная емкость недостаточно высока.

Фильтры из ПНМ (пористый шамот – ПШ) напротив, обладая хорошей сорбционной способностью, после набора массы сорбированного цезия, близкой к критической (0,15-0,16 г Cs/г фильтра), становятся непроницаемыми,

их переворачивают и используют противоположную от рабочей поверхность. Это создает технологические неудобства, к тому же фильтр не может работать значительное время в динамических условиях. Максимальная емкость фильтров из ПШ по оксиду цезия при использовании обеих сторон составляет 0,3 г/г [203].

В работах корейских ученых [207-209] сообщается о достижении сорбционной емкости по оксиду цезия на аналогичных фильтрах из ПНМ на таком же уровне – не более 0,31 г Cs<sub>2</sub>O/г. При этом открытая пористость фильтров составляет 26 %.

При синтезе модифицированных цезиевых сорбентов ( $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + SiO<sub>2</sub>)/ВПЯМ была поставлена задача повысить их сорбционной емкости при сохранении всех преимуществ керамики с блочно-ячеистой структурой.

Результаты второй серии экспериментов по улавливанию паров цезия в статических условиях, приведенные в таблице 5.5, подтверждают закономерное увеличение данного показателя при нанесении более 20 % масс. активного алюмосиликатного слоя. Проскок за время испытаний не наблюдался.

Таблица 5.5

Результаты измерения сорбционной емкости керамических цезиевых сорбентов в статических условиях (серия 2)

№ образца в таблице 5.3	9	10	11	12
Источник паров цезия	CsNO <sub>3</sub>		Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	
Температура кальцинации в печи, °С	1000			
Температура сорбента, °С	800	1000	1000	1000
Продолжительность эксперимента, ч	40	60	70	90
Содержание алюмосиликатной аморфной фазы, масс. %	21,4	29,0	37,2	45,0
Сорбционная емкость $\alpha_s$ , г Cs <sub>2</sub> O/г сорбента	0,16	0,20	0,25	0,32

На рис. 5.9 изображены ячейка (а) и фрагмент перемычки сорбента (б,в), насыщенного парами цезия. Крупные шероховатые агрегаты образовавшейся алюмосиликатной фазы равномерно покрывают узлы и перемычки ячеистого

каркаса, сохраняя его макропористую структуру. Процесс хемосорбции цезия идет не только на поверхности, а по всему объему образца сорбента.

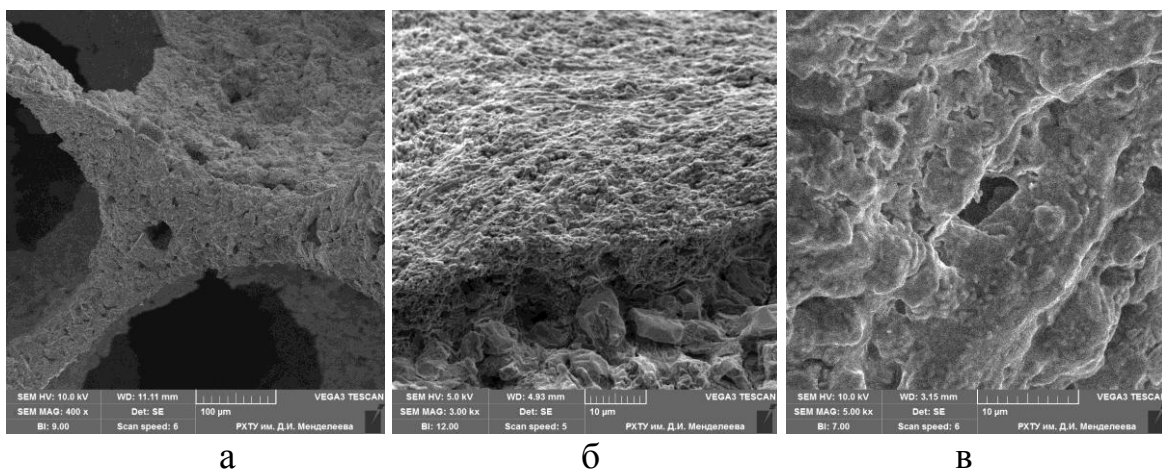


Рис.5.9. SEM изображение ячеистой структуры и поверхности перемычки сорбента после насыщения парами цезия при разных увеличениях (400x – 5kx)

Для проведения следующей серии экспериментов в динамических условиях лабораторная установка была модернизирована в соответствии со схемой, приведенной на рис. 5.10.

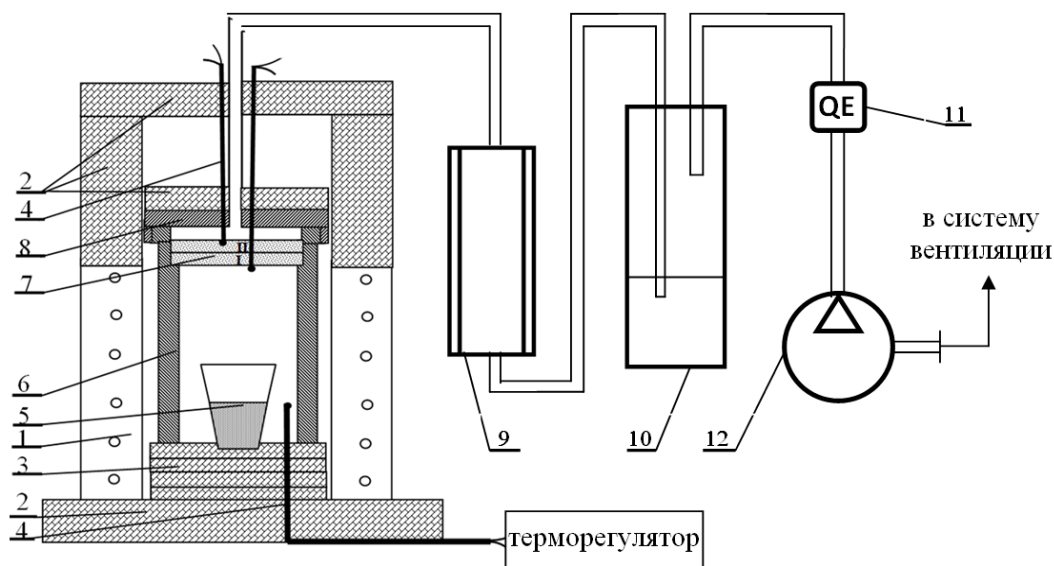


Рис.5.10. Схема лабораторной установки для улавливания цезия в динамических условиях

В доннюю часть проходной трубчатой электропечи 1 на заглушку 2 из пористого шамота (ПШ) устанавливали необходимое количество дисков 3, также из ПШ для обеспечения требуемой температуры фильтров 7. На верхний

диск помещали алундовый тигель 5 с источником паров цезия и стальной цилиндр 6 с испытуемым и контрольным образцами фильтров-сорбентов для улавливания паров цезия 7. Внутри цилиндра и на поверхности образцов устанавливали термопары 4 для регулирования и контроля температуры, соответственно. Перед работой образцы сушили до постоянной массы. Рабочий цилиндр с фильтрами накрывали стальной крышкой 8 с приваренной трубкой. Воздух через сборку с установленными последовательно холодильником-конденсатором 9, водным барботером 10 и ротаметром-расходомером 11 прокачивали лабораторным компрессором 13 марки "К-9".

Через каждые 5 ч взвешивали испытуемые нижние образцы для определения их динамической сорбционной емкости по цезию и контрольные верхние фильтры-сорбенты – для фиксации проскока.

Условия эксперимента и результаты динамических испытаний керамических высокопористых блочно-ячеистых цезиевых сорбентов в процессе хемосорбции приведены в таблице 5.6.

Таблица 5.6

Результаты испытаний керамических высокопористых блочно-ячеистых фильтров-сорбентов в процессе динамической хемосорбции паров цезия

Номер образца в таблице 5.3	13	14	15	16
Источник паров цезия	Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>			
Температура кальцинации в печи, °С	1000			
Температура сорбента, °С	1000	1000	1000	1000
Продолжительность эксперимента, ч	20	30	40	60
Содержание алюмосиликатной аморфной фазы, масс. %	27,8	29,1	33,3	35,0
Объемный расход газа, л/мин	0,5			
Сорбционная емкость α <sub>D</sub> , г Cs <sub>2</sub> O/г сорбента	0,10	0,13	0,16	0,18
Проскок паров цезия, % масс.	---	0,4	0,9	1,1

Из данных таблицы следует, что в динамическом режиме хемосорбции максимальная сорбционная емкость по цезию (0,10-0,18 г Cs<sub>2</sub>O/г сорбента) примерно в 1,5 раза ниже, чем в статическом режиме в аналогичных условиях.

Синтезированные сорбенты в обоих режимах надежно улавливают пары цезия независимо от плотности пор (30 и 45 ppi). Проскок в динамических условиях, обусловленный, вероятно, неблагоприятным соотношением высоты к диаметру образцов (0,35), как и у части образцов йодных сорбентов – оценивается примерно в 0,4-1,1 масс. % для образцов, изготовленных из исходных ВПЯМ 30 ppi и не наблюдается у образца сорбента № 13 из ВПЯМ 45ppi. Однако, в последнем случае, ограничивается содержание активного слоя ( $\leq 30$  % масс.) из-за возрастания газодинамического сопротивления.

Образцы с сорбированным цезием после всех серий экспериментов сохранили исходные геометрические размеры, структуру и механическую прочность.

#### 5.4 Идентификация продуктов хемосорбции

Методом РФА исследованы соскобы с рабочих поверхностей испытуемых сорбентов. В составе всех образцов присутствуют корунд, алюмомагнезиальная шпинель, клиноэнстатит (в образцах новых составов), а также вновь образованные кристаллические фазы: поллуцит и кальсилит в различных соотношениях. Характерные дифрактограммы образцов после поглощения паров цезия в первой серии экспериментов приведены на рис.5.11 и 5.12.

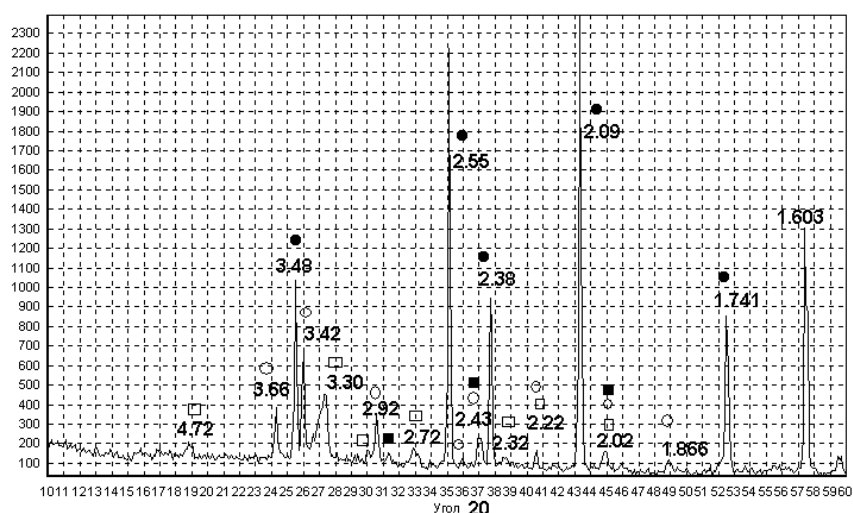


Рис. 5.11. Дифрактограмма образца № 5 после испытаний.  
Фазовый состав: ●  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , ■  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ , ○  $\text{CsAlSi}_2\text{O}_6$ , □  $\text{CsAlSiO}_4$

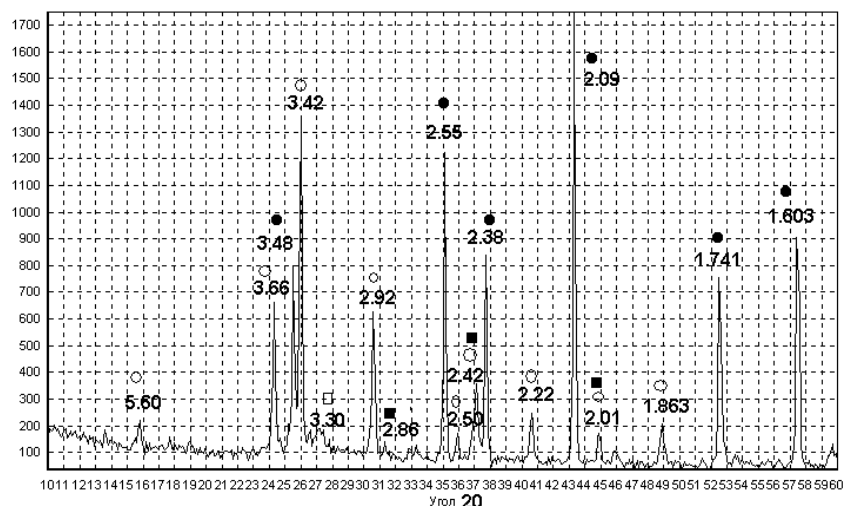


Рис. 5.12. Дифрактограмма образца № 7 после испытаний.  
Фазовый состав: ●  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , ■  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ , ○  $\text{CsAlSi}_2\text{O}_6$ , □  $\text{CsAlSiO}_4$

Результаты полуколичественного анализа демонстрируют рост доли поллуцита в продуктах хемосорбции по сравнению с кальсилитом от 50% до 90% при увеличении температуры процесса в интервале 700-1000 °С. Соотношение фаз  $\text{CsAlSi}_2\text{O}_6$  :  $\text{CsAlSiO}_4$  в образце № 5 равно 75:25, а в образце № 7 – 90 : 10. Значительное содержание кальсилита в образцах первой серии объясняется также некоторым дефицитом аморфного кремнезема в составе активного слоя, что ограничивает протекание хемосорбции реакцией (5.1).

Дифрактограммы образцов второй серии № 9 и № 11, снятые прибором D2 PHASER фирмы Bruker (рис.5.13 и 5.14), подтверждают эту тенденцию.

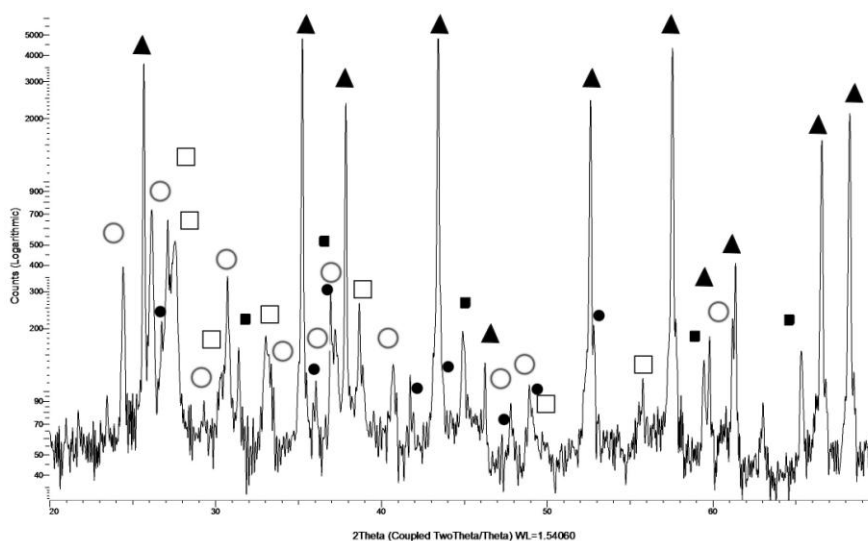


Рис.5.13. Дифрактограмма образца № 9 после испытаний.  
Фазовый состав: ▲  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , ■  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ , ●  $\text{MgSi}_2\text{O}_3$ , ○  $\text{CsAlSi}_2\text{O}_6$ , □  $\text{CsAlSiO}_4$

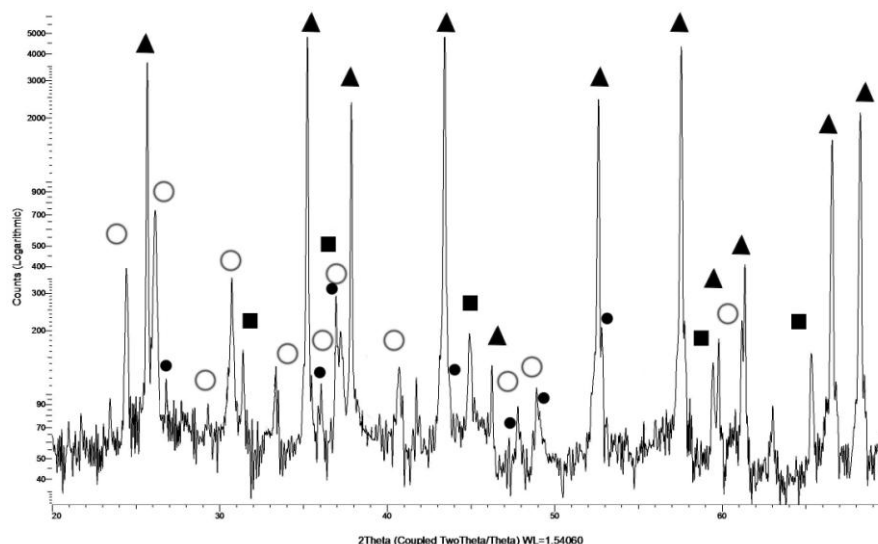


Рис.5.14. Дифрактограмма образца № 11 после испытаний.  
Фазовый состав: ▲ $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , ■  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  ● $\text{MgSi}_2\text{O}_3$ , ○  $\text{CsAlSi}_2\text{O}_6$

Сдвиг в сторону преимущественного образования поллуцита наблюдался при приближении температуры процесса хемосорбции от 700 до 1000°C, что соответствует данным работ [204, 207, 326].

В образце № 9 кроме кристаллических фаз керамического каркаса ВПЯМ (▲ $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , ■ $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  ● $\text{MgSi}_2\text{O}_3$ ) присутствуют поллуцит и кальсилит (○  $\text{CsAlSi}_2\text{O}_6$ , □  $\text{CsAlSiO}_4$ ) в соотношении 30 : 70, в образце № 11 содержится в основном поллуцит и следовые количества кальсилита.

На основании определенных соотношений фаз  $\text{CsAlSi}_2\text{O}_6$  и  $\text{CsAlSiO}_4$  произведен расчет сорбционной емкости цезиевых сорбентов в статических условиях, отнесенной к содержанию алюмосиликатного активного слоя и степени его использования в зависимости от фазового состава (таблица 5.7).

Теоретически возможная емкость алюмосиликатного активного слоя рассчитывалась аддитивно исходя из материального баланса синтеза кальсилита и поллуцита по уравнениям (5.1) и (5.3). Согласно уравнению (5.1) теоретическая сорбционная емкость по оксиду цезия составляет 1,28 г на 1 г ( $\text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{SiO}_2$ ), по уравнению (5.3) – 0,82 г  $\text{Cs}_2\text{O}$ / г ( $\text{Al}_2\text{O}_3 + 4\text{SiO}_2$ ). Степень использования активного слоя равна отношению максимальной фактической его емкости к теоретической ( $\eta = \alpha_{\text{saf}} / \alpha_{\text{sat}} \times 100, \%$ ).

Таблица 5.7

Данные расчета степени использования активного слоя цезиевых сорбентов

№ образца в таблицах 5.1 и 5.3	1	3	5	7	9	10	11	12
Содержание алюмосиликатной аморфной фазы, масс. %	6,5	12,6	18,7	20,0	21,4	29,0	37,2	45,0
Соотношение сорбированных кристаллических фаз, масс. % ( $\text{CsAlSiO}_4$ : $\text{CsAlSi}_2\text{O}_6$ )	50:50	40:60	25:75	10:90	30:70	5:95	5:95	5:95
Сорбционная емкость: $\alpha_s$ , г $\text{Cs}_2\text{O}$ /г сорбента $\alpha_{sa}$ , г $\text{Cs}_2\text{O}$ /г активного слоя сорбента:	0,07	0,12	0,15	0,15	0,16	0,20	0,25	0,32
$\alpha_{sat}$ – теоретическая	1,05	1,00	0,93	0,87	0,96	0,84	0,84	0,84
$\alpha_{saf}$ – фактическая	1,08	0,95	0,80	0,75	0,75	0,69	0,67	0,71
Степень использования активного слоя $\eta$ , %	100+	95	86	86	78	82	80	85

В пересчете на массу сорбционно-активного слоя фактическая максимальная сорбционная емкость составляет 0,71-1,08 г/г, а степень использования активного слоя соответствует условному интервалу 78-100+ %.

Таким образом, алюмосиликатная подложка ВПЯМ способна необратимо сорбировать оксид цезия в количествах, даже превышающих стехиометрические (100+%). Для объяснения данного факта были проведены исследования образцов сорбентов методом электронно-зондового микроанализа (ЭЗМА) с целью идентификации вновь образованных алюмосиликатов цезия.

На рис. 5.15 изображена поверхность перемычки исследуемого образца сорбента № 1, а на рис. 5.16 приведены диаграммы элементного состава по выбранным участкам микрозондирования.



Электронное изображение 1

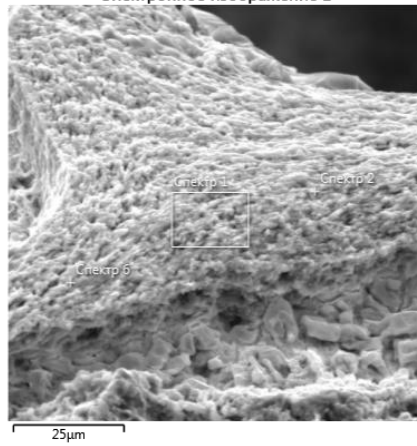
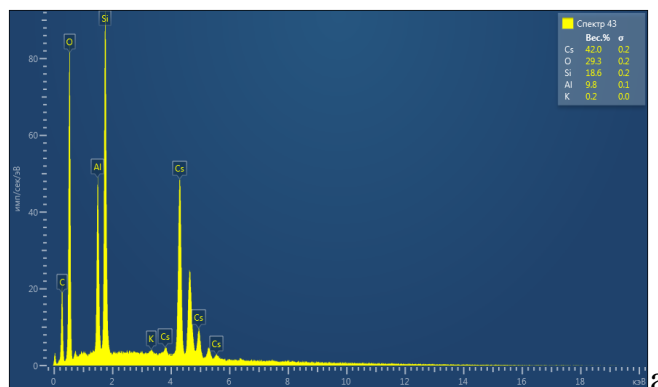
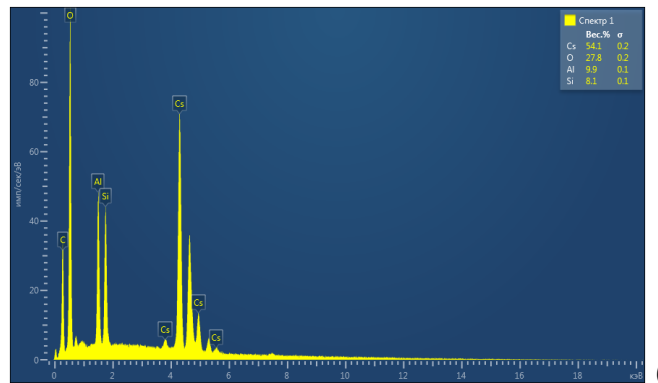


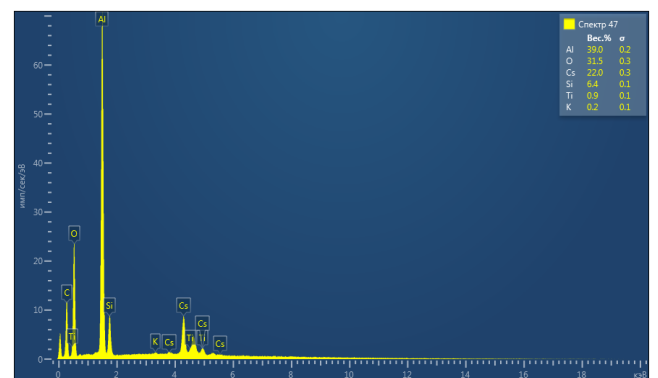
Рис.5.15. Поверхность перемычки сорбента для микронзондирования



а



б



в

Рис. 5.16. Диаграммы элементного состава образовавшихся фаз на срезе образца сорбента № 1 после хемосорбции цезия

Данные по элементному составу новых фаз представлены в таблице 5.8.

Таблица 5.8

Составы образовавшихся алюмосиликатов цезия в образце № 1

Элемент	Содержание, % масс.					
	$\text{CsAlSi}_2\text{O}_6$ , расч.	диаграмма 5.16а	$\text{CsAlSiO}_4$ , расч.	диаграмма 5.16б	$\text{Cs}_2\text{O} \times$ $11\text{Al}_2\text{O}_3$	диаграмма 5.16в
Cs	42,6	42,0	52,8	54,1	18,7	22,0
Al	8,7	9,8	10,7	9,9	42,3	39,0
Si	17,9	18,6	11,1	8,1	-	6,4
O	30,8	29,3	25,4	27,8	38,4	31,5

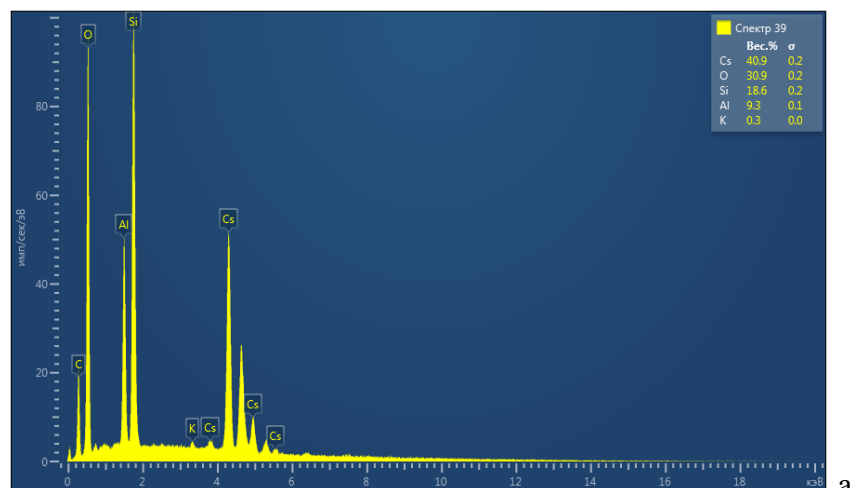
На диаграммах 5.16а и 5.16б элементный состав новых фаз на поверхности среза близок к стехиометрическому составу, соответственно, поллуцита и кальсилита. Состав образованной фазы в точке зондирования, расположенной в глубине среза по направлению к границе корундового каркаса, является переменным и соответствует, по-видимому, области твердых растворов полиалюминатов и силиката цезия. Так, данные по элементному составу на диаграмме 5.16в приближаются к составу цезиевого  $\beta$ -глинозема формулы:  $\text{Cs}_2\text{O} \times 11\text{Al}_2\text{O}_3$ . Предположительно, после насыщения поверхности сорбента оксид цезия диффундирует через макропоры и взаимодействует с материалом первичного каркаса ВПЯМ, тем самым повышая сорбционную емкость активного слоя и степень его использования до условной величины "103" %.

В составе образца № 9, как показано на рис. 5.17, методом ЭЗМА определяются характерные фазы  $\text{CsAlSi}_2\text{O}_6$  и  $\text{CsAlSiO}_4$ , а также фазы переменного состава, представляющие собой, по-видимому, твердые растворы поллуцита и кальсилита (таблица 5.9).

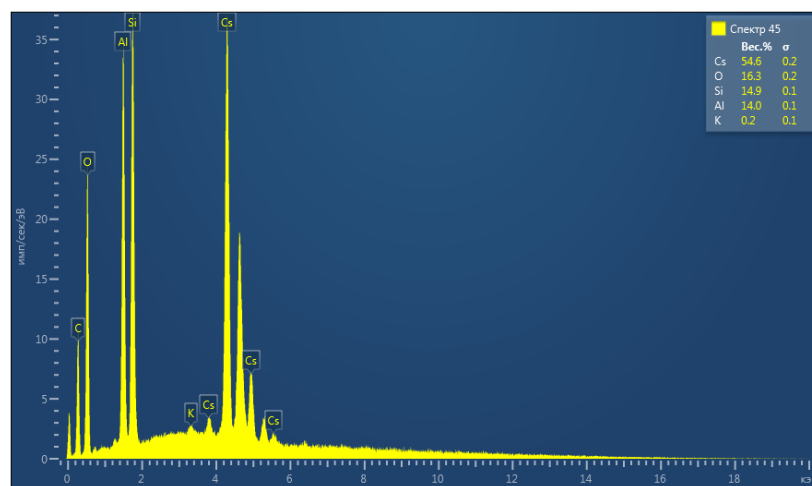
Таблица 5.9

Составы образовавшихся алюмосиликатов цезия в образце № 9

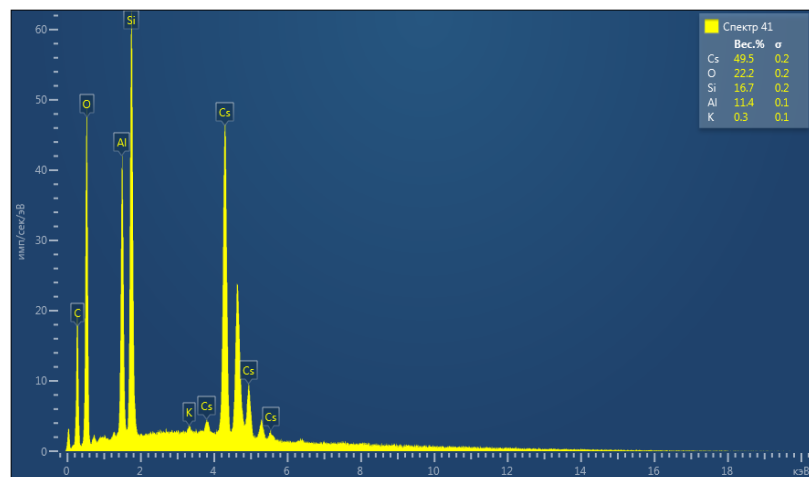
Элемент	Содержание, % масс.		
	диаграмма 5.17а	диаграмма 5.17б	диаграмма 5.17в
Cs	40,9	54,6	49,5
Al	9,3	14,0	11,4
Si	18,6	14,9	16,7
O	30,9	16,3	22,2



а



б



в

Рис. 5.17. Диаграммы элементного состава образовавшихся фаз на срезе образца сорбента № 9 после хемосорбции цезия

В образцах сорбентов №№ 7,10-16 элементный микроанализ в различных точках поверхности перемычек обнаруживает наличие практически одной кристаллической фазы – поллуцита, наиболее устойчивого алюмосиликата цезия.

## Выводы по главе 5

1. Разработана технология нового типа керамических высокопористых блочно-ячеистых сорбционно-фильтрующих элементов на основе корундовых ВПЯМ с нанесенным алюмосиликатным активным слоем для локализации паров цезия в процессе высокотемпературной хемосорбции.

2. Синтезированные сорбенты ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2$ )/ВПЯМ содержат до 45 % масс. рентгеноаморфного активного слоя с высокой пористостью и удельной поверхностью, степень использования которого при взаимодействии с оксидом цезия составляет не менее 78 %.

3. Сорбционная емкость образцов сорбента в статических условиях составляет от 0,07 до 0,32 г  $\text{Cs}_2\text{O}$ /г сорбента, возрастая при повышении температур в интервале 700-1000 °С, продолжительности эксперимента от 30 до 90 ч и содержании активной подложки. В пересчете на активный слой максимальная емкость соответствует значениям 0,67-1,08 г  $\text{Cs}_2\text{O}$  /г активного слоя сорбента. В динамических условиях сорбционная емкость составляет 0,10-0,18 г  $\text{Cs}_2\text{O}$ /г сорбента.

4. Идентификация продуктов хемосорбции методами РФА и ЭЗМА показала наличие в них новых кристаллических фаз – кальсилита ( $\text{CsAlSiO}_4$ ) и поллуцита ( $\text{CsAlSi}_2\text{O}_6$ ). Соотношение алюмосиликатов цезия сдвигается в сторону преимущественного образования последнего при приближении температуры хемосорбции к 1000 °С и оптимизации соотношения  $\gamma$ -оксида алюминия и кремнезема в активной подложке сорбента.

5. Достижение условной степени использования активного слоя на одном из образцов значений более 100 % объясняется тем, что после насыщения поверхности сорбента оксид цезия диффундирует через макропоры перемычек и взаимодействует с материалом первичного каркаса ВПЯМ, образуя твердые растворы полиалюминатов и силиката цезия. Подтверждением этого факта являются данные элементного микроанализа состава новой фазы, близкого к составу цезиевого  $\beta$ -глинозема формулы:  $\text{Cs}_2\text{O} \times 11\text{Al}_2\text{O}_3$ .

6. Керамические высокопористые блочно-ячеистые фильтры-сорбенты являются надежными "фиксаторами" паров цезия и после набора максимальной сорбционной емкости сохраняют свою структуру и прочностные характеристики, что обеспечивает возможность их транспортирования, перегрузки, длительного хранения и последующей иммобилизации.

## **ГЛАВА 6 ОПЫТНО-ПРОМЫШЛЕННЫЕ И ТЕСТОВЫЕ ИСПЫТАНИЯ РАЗРАБОТАННЫХ МАТЕРИАЛОВ**

### **6.1 Испытания керамических высокопористых фильтров-сорбентов для улавливания цезия-137 в процессе опытно-промышленного производства источников ионизирующего излучения**

Предотвращение уноса газообразного цезия в процессе получения источников ионизирующего излучения с активной частью из цезийалюмофосфатного стекла (ЦАФС) является актуальной задачей обеспечения радиационной и экологической безопасности производства ввиду высокой удельной активности исходного продукта.

Используя результаты предварительных экспериментов по улавливанию стабильного цезия в статических и динамических условиях, была разработана конструкция и изготовлен экспериментальный фильтр для локализации радионуклидов  $^{137}\text{Cs}$  в процессе изготовления ИИИ, включающий устройство нагрева (печь сопротивления) с керамическими сменными картриджными фильтрэлементами и блок управления с терморегуляторами для поддержания необходимого температурного режима в процессе высокотемпературной хемосорбции.

Подробно рабочие характеристики первого варианта экспериментального фильтра марки ВПЯФ-Ц.361490.001 приведены в Приложении П2.

В каждом фильтрэлементе расположены 3 фильтра-сорбента на основе ВПЯМ 30pp1 размерами 35(d)×50 (h) мм. Содержание активного сорбционного слоя составляло 30% от массы корундового каркаса при соотношении в нем оксидов алюминия и кремния 35 : 65, соответствующем массовому соотношению  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{SiO}_2$  в поллуците. Заданная сорбционная емкость по  $\text{Cs}^{137}$  – не менее 0,20 г/г фильтра-сорбента.

Схема фильтрэлемента, помещенного в нагревательный блок электропечи, представлена на рис.6.1.

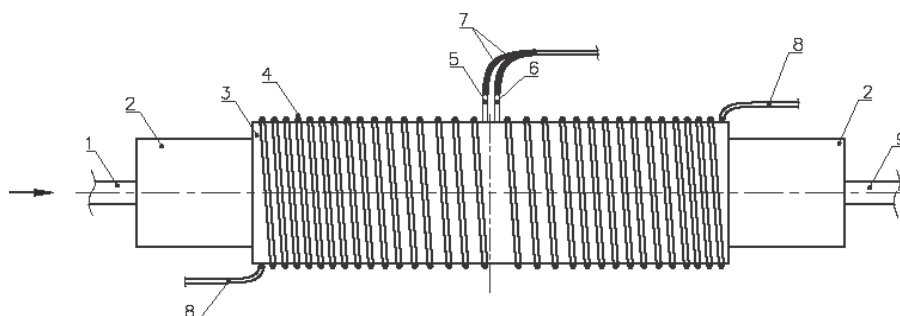


Рис. 6.1. Схема фильтреlementa с нагревателем: 1 и 9 - входной и выходной патрубki, 2 - керамический корпус фильтреlementa, 3 - керамический корпус нагревателя, 4 - нагреватель фехралеый, 5 и 6 - датчики температуры терморегулятора и сигнализатора, 7 - выходы датчиков, 8 - выходы нагревателя

Испытания проводили в ФГУП ПО "Маяк" на установке для варки ЦАФС в производстве ИИИ, состоящей из иридиевого тигля с донным сливом, нагревателей тигля и фильеры, верхней крышки тигля с термопарой и газоходом (рис.6.2).

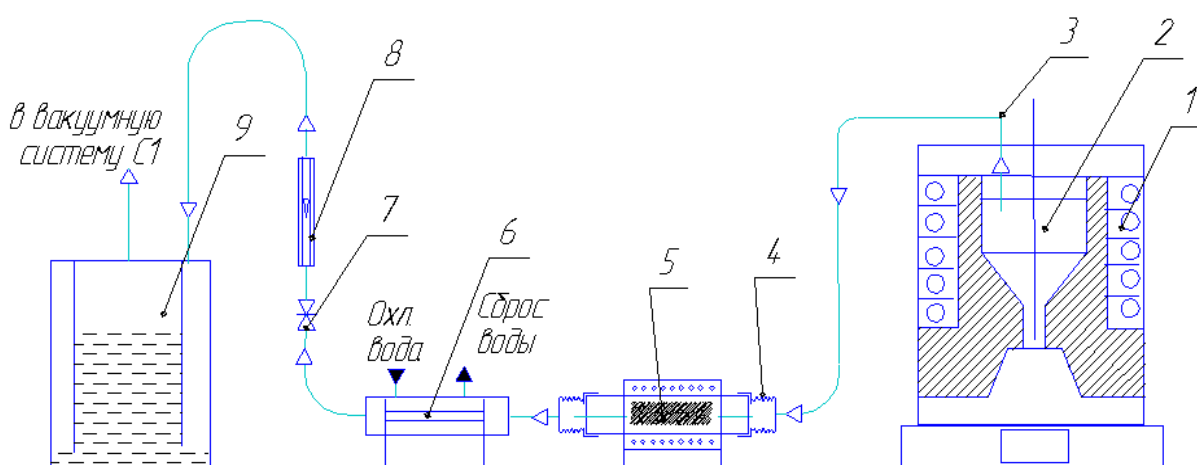


Рис. 6.2. Локальная система газоочистки печи для варки стекла: 1 - электрическая печь сопротивления; 2 - тигель; 3 - газоход; 4 - переходник сильфонный; 5 - опытный фильтреlement; 6 - дефлегматор; 7 - клапан регулировочный; 8 - ротаметр типа РМ-0,63 ГУЗ; 9 - барботер водный

В отходящих из варочного тигля газах цезий-137 находится в аэрозольном ( $99,94 \pm 0,05\%$ ) и газообразном ( $0,05 \pm 0,04\%$ ) виде [329].

Аэрозольная фракция цезия-137 на 99,99% может быть уловлена вентиляционной системой газоочистки и фильтрами системы вакуумных сдувок. Однако газообразная фракция цезия-137 является трудноулавливаемой

стандартными газоочистными фильтрами (стекловолокнистые фильтры типа "ФАРТОС" и фильтры Петрянова [330]).

Малоэффективными оказываются в этом случае холодильник и барботеры, предусмотренные в локальной газоочистке. Они снижают температуру отходящих газов, но не переводят их в аэрозольную фазу. При синтезе ЦАФС общий унос цезия в вентсистемы может достигать нескольких процентов.

Для снижения нагрузки на основные системы газоочистки паровоздушную смесь из тигля 2 по газоходу 3 направляли на опытную установку, в которой газообразная фракция цезия улавливается фильтрами-сорбентами 5. Затем воздух охлаждается в дефлегматоре 6, проходит через регулировочный клапан 7 и ротаметр контроля расхода 8, попадая в барботёр 9, заполненный водой, и выбрасывается в систему очистки вакуумных сдувок С-1.

Температура варки стекла находилась в пределах 900-1100°C. Температура внутри фильтрэлемента поддерживалась терморегулятором в выбранном рабочем интервале 850±50°C, оптимальном для полного протекания процесса хемосорбции цезия.

Расход потока отходящих газов в систему газоочистки составлял 3-5 л/мин, что соответствует скорости газового потока через фильтрэлемент ~ 0,05-0,1 м/с.

За время испытаний было наработано 10 партий ЦАФС, содержащих в среднем по 2000 Ки  $^{137}\text{Cs}$ . Через 5 операций варки фильтрэлемент был заменен.

В период проведения опытных операций осуществлялся оперативный контроль величины выброса после вентиляционной системы камер и вакуумной системы С-1 с помощью комплекса МАИС-Д. Превышения установленных контрольных уровней поступления цезия на системы не наблюдали в течение практически всех операций, что позволяет заключить: газообразная фракция цезия, поступающая на испытываемую систему газоочистки, практически полностью улавливалась на керамических фильтрах-сорбентах.

Для проверки эффективности улавливания цезия после пяти операций варки ЦАФС корпус первого фильтрэлемента был разобран (механически



разрушен внутри камеры), а активность отдельных фрагментов ВПЯС была измерена дозиметром ДКС-АТ5350.

Результаты измерений активности фрагментов блочно-ячеистых фильтров-сорбентов с нумерацией соответственно расположению по ходу газового потока, приведены в таблице 6.1.

Таблица 6.1

Активность фрагментов блочных цезиевых фильтров-сорбентов

№ блока фильтра-сорбента	Активность цезия, Ки
1	5,8
2	2,4
3	0,5

Следует отметить, что из-за наличия мощных полей ионизирующих излучений в горячей камере и особенностей работы манипулятором погрешность таких измерений может быть весьма высока и активность третьего фрагмента соизмерима с фоном в горячей камере. Можно полагать, что основное количество паров  $^{137}\text{Cs}$  улавливается на первом фильтре-сорбенте. Проскок на второй объясняется, по-видимому, увеличением скорости газового потока через фильтрэлемент, так как в критические периоды работы установки при нарушении герметизации шланговых соединений расход отходящих газов принудительно увеличивался.

За пять операций варки (около 10000 Ки  $^{137}\text{Cs}$ ) на одном фильтрэlemente накоплено около 10 Ки цезия-137. Таким образом, экспериментальная летучесть паров цезия составила  $\sim 0,1\%$ . Общий унос цезия-137 в аэрозольном и газообразном состоянии оценивается в 2-3% (200-300 Ки). При принятом содержании газообразного цезия в общем уносе, равном 0,05%, расчетная величина летучести паров  $^{137}\text{Cs}$  составит 0,1-0,15%, что коррелируется с экспериментально определенной величиной.

Результаты опытно-промышленных испытаний установки для варки ЦАФС в процессе производства ИИИ с экспериментальным фильтром в составе

системы локальной газоочистки для локализации радионуклида  $^{137}\text{Cs}$  показали высокую эффективность керамических высокопористых блочно-ячеистых фильтров-сорбентов в процессе улавливания парогазовой фракции цезия, что позволило существенно снизить нагрузку на штатную систему газоочистки и обеспечить величину выброса ниже нормы.

Внешний вид основных узлов экспериментального фильтра ВПЯФ-Ц.361490.001 показан на рис.6.3.

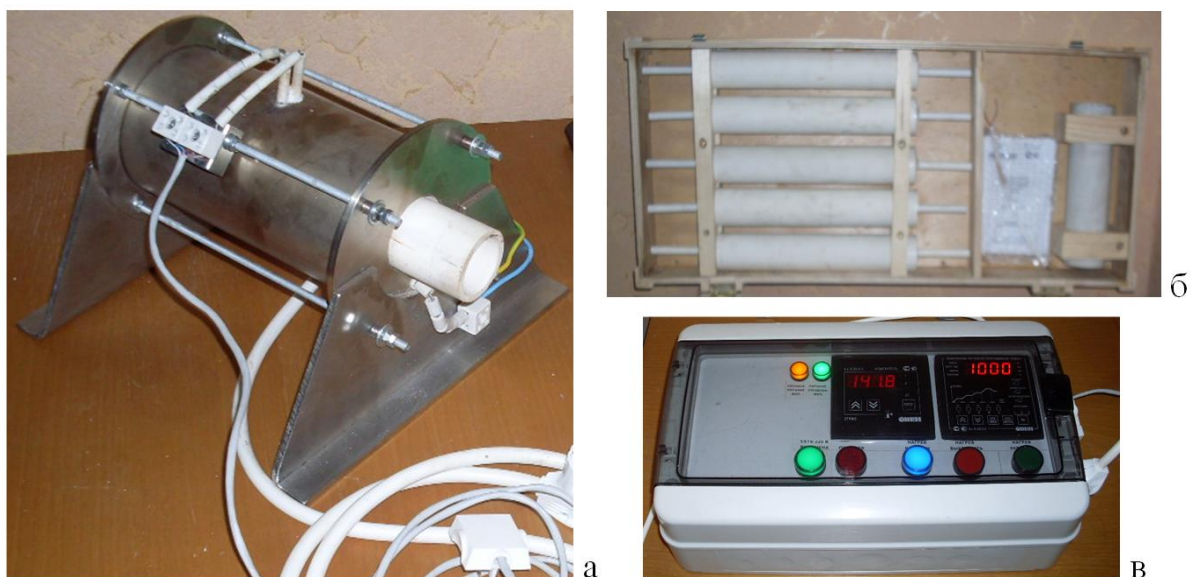


Рис.6.3. Внешний вид электропечи сопротивления (а), фильтрэлемента (б) и блока управления (в)

После проведения первых опытно-промышленных испытаний были уточнены рабочие характеристики и изготовлен модернизированный фильтр марки ВПЯФ-ЦИТС.441347.002 для локализации газообразного радиоактивного цезия в локальной системе газоочистки производства ИИИ.

В новом аппарате на основании опыта эксплуатации и дополнительных лабораторных исследований процесса хемосорбции в динамических условиях определены оптимальные размеры, пористость фильтров-сорбентов, их количество и порядок расположения по отношению к направлению газового потока; разработаны специальные переходники 1 для соединения фильтрэлемента с металлическими газоходами из сплава ковар, имеющего близкий к муллитокремнеземистой (МКР) керамике коэффициент линейного

расширения и технология их уплотнения в керамическом корпусе фильтрэлемента специальным высокотемпературным герметиком 2; определен температурный режим в различных зонах по длине фильтрэлемента (рис.6.4). В керамическом корпусе фильтрэлемента 3, размещенного внутри нагревательного элемента электропечи (также из МКР керамики) с фехральной спиралью, установлены 4 блочных фильтра-сорбента (пп. 6 и 7) размерами 35 (d) × 40 (h) мм, полученных нанесением на матрицу из корундовых ВПЯМ 45 и 30 ррi, соответственно, сорбционно-активного слоя в количестве 20 % масс.

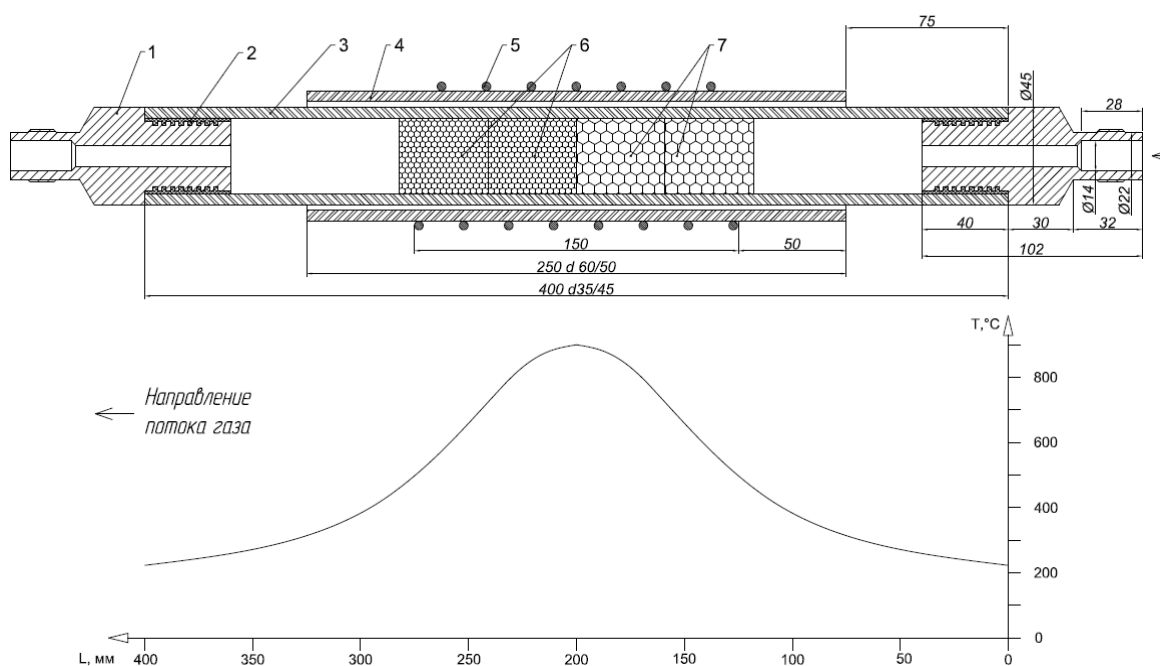


Рис.6.4. Температурный режим в различных зонах фильтрэлемента при уставке терморегулятора 900°C

С целью повышения надежности и безопасности эксплуатации фильтра изменены мощность и конструкция трубчатой печи сопротивления, применены новые теплоизолирующие материалы, заменены схема силового питания и приборы для контроля и регулирования температуры в блоке управления. Для соединения печи с блоком управления в комплект фильтра входит экранированный кабель длиной 10 м.

Основные технические данные и комплектность приведены в паспорте изделия ВПЯФ-ЦИТС.441347.002.ПС (Приложение П4). Схематичное изображение фильтра в вертикальном исполнении приведено на рис.6.5.

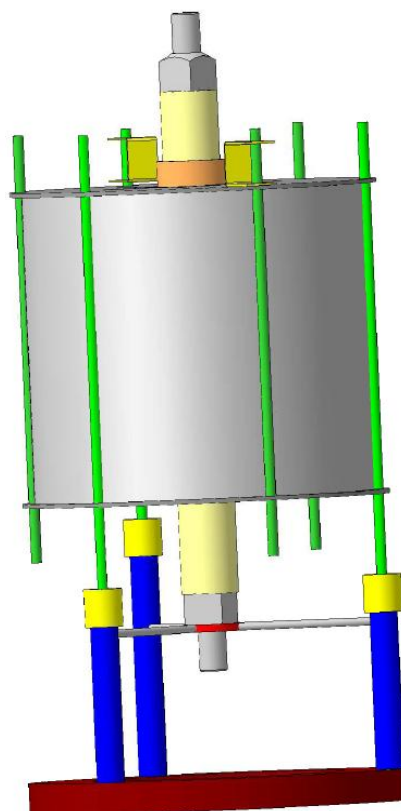


Рис.6.5. Фильтр для улавливания паров радиоактивного цезия

## **6.2 Тестовые испытания системы локальной газоочистки на основе ВПЯМ в процессе переработки плотного нитридного ОЯТ**

Радиохимическая переработка ОЯТ является стадией ядерного топливного цикла, которая позволяет сделать его замкнутым (ЗЯТЦ). При реализации пирохимической технологии переработки плотного нитридного топлива реакторов БР на этапах вскрытия оболочек твэлов, вакуумной отгонки и электролиза, проводимых в инертной среде, в газовой фазе могут находиться радиоактивные изотопы цезия, йода, селена, теллура, сурьмы, углерода, а также тритий, РБГ и другие радионуклиды, в разной степени поглощаемые жидкометаллическими и солевыми растворителями.

Исследования процессов локализации летучих радионуклидов с использованием керамических высокопористых блочно-ячеистых материалов (ВПЯМ) в условиях, моделирующих работу системы локальной газоочистки в

процессе переработки ОЯТ, а именно: нормальное атмосферное давление, температура выходящих из основных реакторов газов в пределах 200-400 °С с принятым расходом газа-носителя (аргона) 10-100 л/ч, позволили оптимизировать характеристики многофункциональных массообменных элементов для сорбционно-каталитической очистки ОГ от трития, радиойода и радиоцезия [331].

На их основе разработана конструкция и изготовлена Экспериментальная система локальной газоочистки, рабочие параметры которой приведены в Приложении П7 (обозначение изделия – ЭСЛГ-ЦИТС.441347.001).

Установка ЭСЛГ-1, состоящая из трубчатой электропечи с температурой нагрева до 1000°С, блока управления с контролем и регулированием температуры и сменных картриджных фильтрэлемента, предназначена для последовательного улавливания различных летучих радионуклидов. Унифицированные структура, форма и материал блоков создают равнозначные газодинамические условия с высокой поверхностью контакта по всей длине фильтрэлемента и упрощают их дальнейшую утилизацию по керамическим технологиям.

Фильтрэlementы, схема которых приведена на рис.6.6, состоят из ряда блочных фильтров-сорбентов, полученных нанесением на корундовый каркас ВПЯМ соответствующего сорбционно-активного слоя для улавливания йода (пп. 1 и 2), цезия (п. 3) и трития (пп. 4 и 5), слоя гранулированного цеолита 6, керамического корпуса из высокоплотной муллитокремнеземистой (МКР) керамики 9 с переходниками 12 из коррозионностойкой стали, уплотнения переходника керамической массой 10, нагревательного элемента 7 и его корпуса 8 – трубки из МКР, ограничительного керамического кольца 11, которое фиксирует установку фильтрэлемента по ходу поступающего газа.

Также на рис.6.6 приведено определенное экспериментально распределение температур по длине фильтрэлемента, составляющей без металлических переходников 550 мм, при уставке терморегулятора 850°С.

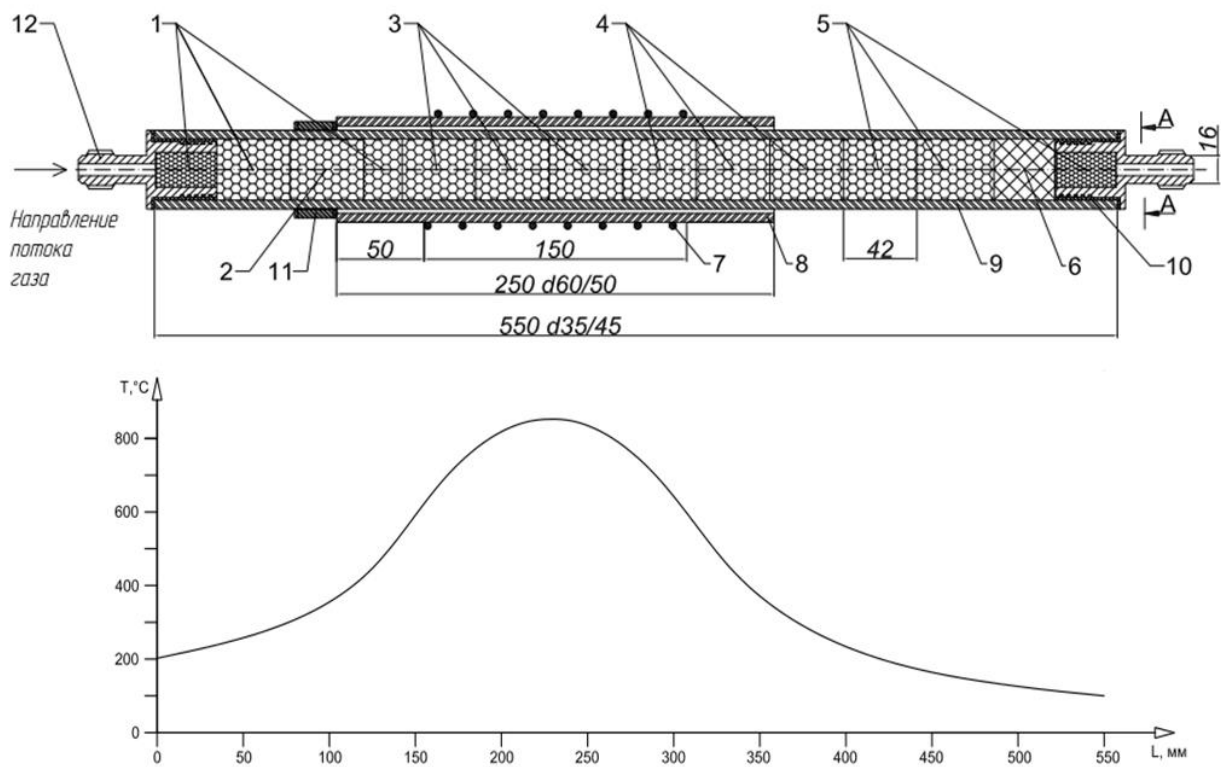


Рис. 6.6. Схема фильтреlementа для улавливания летучих продуктов деления

Процесс отработки температурных режимов на установках ЭСЛГ-1 в горизонтальном исполнении показан на рис.6.7.



Рис.6.7. Отработка температурных режимов установок ЭСЛГ-1



Характеристики керамических блочно-ячеистых фильтров-сорбентов и окислителей, заполняющих фильтрэлемент, приведены в таблице 6.2.

Таблица 6.2

Характеристики блоков фильтров-сорбентов и окислителей

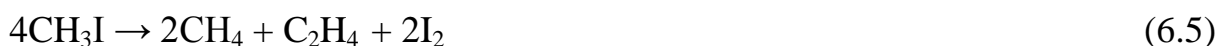
№ п/п	Наименование параметров	Величина и тип параметров
1	размеры	35 (диаметр) × 40 (высота), мм
2	масса	15-20 г
3	средний размер ячейки ВПЯМ	0,5-1,3 мм
4	кажущаяся плотность	0,33-0,38 г/м <sup>3</sup>
5	открытая пористость	78-83%
6	состав нанесенного активного слоя: блоки п.1 блок п.2 блоки п.3 блоки п.4 блоки п.5 п.6	содержание, % масс. ВПЯМ + 7% $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 20% AgNO <sub>3</sub> ВПЯМ + 7% $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 5% Ag ВПЯМ + 20% (30 $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 70SiO <sub>2</sub> ) ВПЯМ + 15% CuO ВПЯМ + 18% CaO Слой гранулированного цеолита LiLSX толщиной 25 мм

На рис.6.8 показаны корпуса фильтрэлементов и порядок расположения блоков фильтров-сорбентов и окислителей в нем.



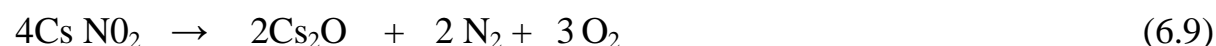
Рис.6.8. Корпуса фильтрэлементов и заполняющие их блочные ВПЯМ

В первой зоне, где расположены фильтры-сорбенты с нанесенным активным слоем из нитрата серебра и металлического серебра, в интервале температур 200-600 °С должно происходить улавливание радиойода и его соединений по следующим реакциям:



Если первые три реакции активно протекают на керамических высокопористых ячеистых структурах при температурах около 200 °С, то реакции (6.4-6.6) идут предположительно с разложением нитрата серебра и метилйодида (выше 300 °С) по указанным схемам, выделяя дополнительно кислород для окисления паров цезия и трития.

Во второй зоне температур (700-850°С) расположены фильтры-сорбенты с нанесенным алюмосиликатным активным слоем. Хемосорбция цезия на них должна проходить по следующим реакциям:



При этом также дополнительно может образовываться кислород, необходимый для окисления трития.

В третьей температурной зоне при остывании газа от 850 до 500 °С будет происходить дожигание оставшегося молекулярного тритированного водорода на ВПЯМ с нанесенным оксидом меди по реакции:



а также улавливание молекулярного йода в случае его проскока через зону 2:

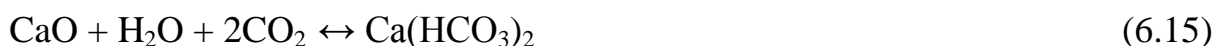




В последней "холодной" четвертой зоне при температурах ниже 200 °С будет происходить поглощение паров тритированной воды на сорбентах с нанесенным оксидом кальция по реакции:



При наличии в составе смеси, подаваемой на очистку углекислого газа в различных зонах фильтрэлемента, возможно протекание реакций:



и, так как гидроксид кальция, как и другие сильные основания, реагирует с углекислым газом:



Кроме того, предварительные исследования показали возможность сорбции в высокотемпературной зоне неметаллических летучих радионуклидов теллура, селена и сурьмы оксидом кальция, нанесенным на ВПЯМ с высокой удельной поверхностью,

Зависимость газодинамического сопротивления фильтрэлемента от расхода газа, снятая в лабораторных условиях, приведена на рис.6.9.

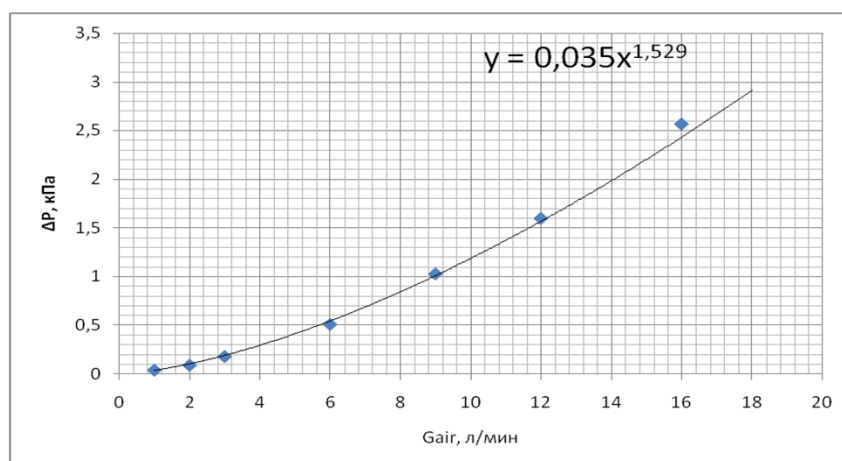


Рис.6.7. Зависимость газодинамического сопротивления фильтрэлемента от объемного расхода газа

При заданных расходах газа (10-350 л/ч) сопротивление не превышает 0,5 кПа.

На основании предварительного тестирования емкости фильтров-сорбентов по отдельным летучим соединениям цезия, йода и парам тритированной воды и с учетом расчетных количеств летучих радионуклидов, накопленных в твэлах с ОЯТ, ориентировочная суммарная сорбционная емкость одного фильтрэлемента сможет обеспечить их улавливание при переработке около 100 твэлов.

Тестовые испытания разработанной экспериментальной системы локальной газоочистки выполнены при проведении эксперимента по переработке нитридного ОЯТ на опытном образце технологического оборудования – электролизере непрерывного действия в радиохимическом отделении АО "ГНЦ-НИИАР". Принципиальная схема экспериментов с установленной системой ЭСЛГ (пп.6 и 7) приведена на рис.6.10.

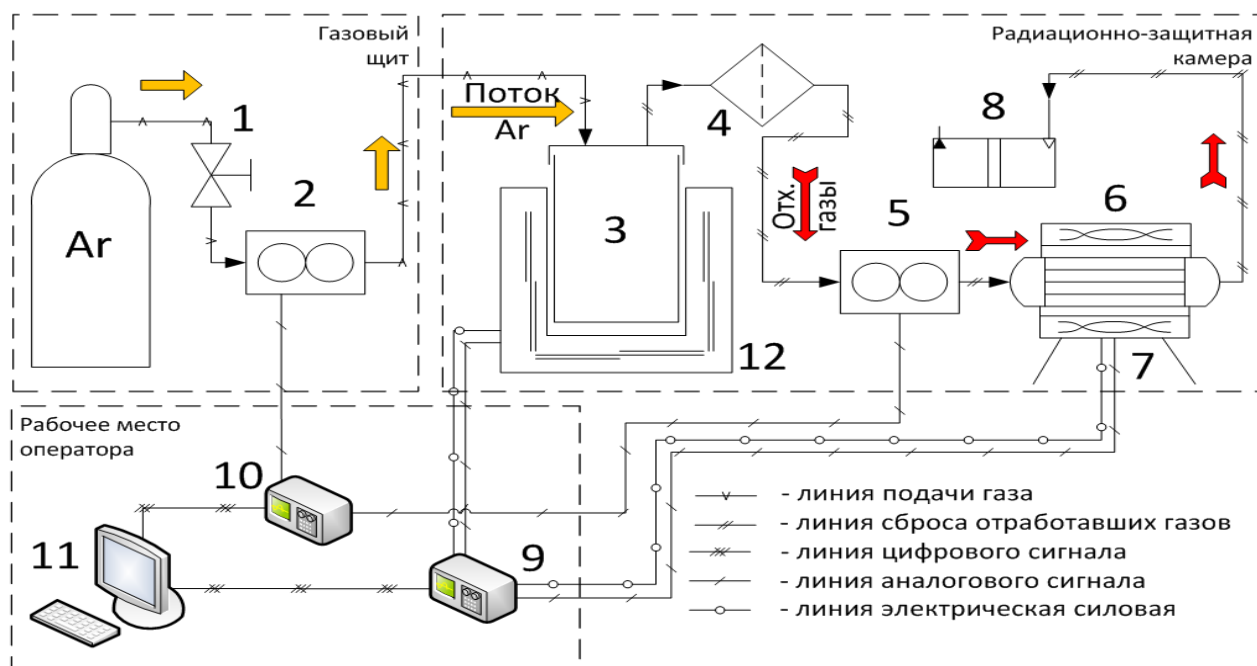


Рис.6.10. Принципиальная схема экспериментов по снятию оболочки твэлов/растворению нитридных таблеток:

- 1 - клапан аргоновый запорный, 2 - регулятор расхода аргона, 3 - лабораторный аппарат снятия оболочек твэлов цинком/лабораторный аппарат растворения таблеток СНУП ОЯТ, 4 - фильтр возгонов, 5 - расходомер потока отходящих газов, 6 - фильтр локальной газоочистки, 7 - печь фильтра локальной газоочистки, 8 - барботер (гидрозатвор), 9 - система управления и контроля температуры на основе Термодат-16Е3, 10 - конвертер RS232/RS485, 11 - система ввода и обработки информации (ПК), 12 - электропечь шахтного типа

В ходе тестовых испытаний системы локальной газоочистки при переработке плотного ОЯТ были определены газодинамическое сопротивление фильтрэлемента, составившее при рабочем расходе аргона 10 л/ч – 100-150 Па, и оптимальный температурный режим эксплуатации фильтрэлемента (температура уставки терморегулятора 750-800 °С), обеспечивающий заданную температуру в зонах улавливания разных радионуклидов: 200°С – в зоне сорбентов с нанесенным нитратом серебра и 450-500 °С – для сорбентов с металлическим серебром для соединений радиойода, 800-850 °С – в зоне сорбентов с алюмосиликатной подложкой для улавливания радиоизотопов цезия, 500 °С – в зоне окисления трития на оксиде меди, 100-120 °С – в зоне поглощения паров тритированной воды на оксиде кальция и цеолите.

За период с ноября 2013 г. по февраль 2014 г. в технологических камерах РХО ОАО "ГНЦ-НИИАР" было переработано 3 твэла с нитридным ОЯТ.

В процессах снятия оболочек твэлов и электролиза инертный газ-носитель (аргон) вместе с летучими радионуклидами через сухой барботер (фильтр возгонов 4 – использовался для снижения температуры газа) направлялся на испытываемые фильтрэлементы 6, после чего через барботер-гидрозатвор 8 и пространство горячей камеры подавался в систему вентиляции для выброса в атмосферу.

После испытаний блоки фильтров-сорбентов и окислителей водорода были извлечены из общего корпуса, измельчены переведены в растворы и подвергнуты радиометрическому анализу.

Содержание трития определяли методом жидкостной сцинтилляционной спектрометрии (ЖСС), наличие других радионуклидов анализировалось методами  $\alpha$ - и  $\gamma$  - спектрометрии.

В таблице 6.3 приведено содержание идентифицированных радионуклидов, уловленных каждым фильтром-сорбентом, пронумерованным в порядке расположения в керамическом корпусе, начиная от выходного штуцера. Альфа-излучающие нуклиды, также как и нуклиды йода, не

Таблица 6.3

## Содержание радионуклидов, мкг/г сорбента

Метод анализа	элемент	1*	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Гамма - спектрометрия	<sup>103</sup> Ru	-	$3,6 \cdot 10^{-9}$	$3,7 \cdot 10^{-9}$	$4,5 \cdot 10^{-9}$	-	$5,7 \cdot 10^{-9}$	-	-	-	-	-
	<sup>106</sup> Ru	$2,5 \cdot 10^{-7}$	$1,5 \cdot 10^{-7}$	$1,0 \cdot 10^{-6}$	$2,5 \cdot 10^{-6}$	$2,4 \cdot 10^{-7}$	$2,7 \cdot 10^{-8}$	-	-	-	-	-
	<sup>125</sup> Sb	$2,5 \cdot 10^{-6}$	$3,9 \cdot 10^{-7}$	$1,1 \cdot 10^{-7}$	$3,1 \cdot 10^{-7}$	$3,4 \cdot 10^{-7}$	$2,4 \cdot 10^{-6}$	$2,5 \cdot 10^{-7}$	$2,8 \cdot 10^{-7}$	$7,3 \cdot 10^{-8}$	-	-
	<sup>134</sup> Cs	$7,7 \cdot 10^{-8}$	$6,8 \cdot 10^{-8}$	$1,7 \cdot 10^{-7}$	$6,2 \cdot 10^{-8}$	$6,1 \cdot 10^{-8}$	$1,1 \cdot 10^{-7}$	$8,0 \cdot 10^{-8}$	$9,0 \cdot 10^{-8}$	$5,8 \cdot 10^{-7}$	$2,7 \cdot 10^{-7}$	$2,9 \cdot 10^{-7}$
	<sup>137</sup> Cs	$4,6 \cdot 10^{-5}$	$3,1 \cdot 10^{-5}$	$7,1 \cdot 10^{-5}$	$2,9 \cdot 10^{-5}$	$2,9 \cdot 10^{-5}$	$2,9 \cdot 10^{-5}$	$1,0 \cdot 10^{-5}$	$1,2 \cdot 10^{-5}$	$2,5 \cdot 10^{-4}$	$1,2 \cdot 10^{-4}$	$1,2 \cdot 10^{-4}$
	<sup>144</sup> Ce	$5,5 \cdot 10^{-8}$	$1,2 \cdot 10^{-7}$	$7,1 \cdot 10^{-8}$	$1,6 \cdot 10^{-7}$	$1,6 \cdot 10^{-7}$	-	-	-	-	-	-
	<sup>141</sup> Ce	$6,6 \cdot 10^{-12}$	-	$5,6 \cdot 10^{-11}$	$1,6 \cdot 10^{-10}$	$1,4 \cdot 10^{-10}$	$1,0 \cdot 10^{-10}$	-	-	-	-	-
	<sup>152</sup> Eu	$3,7 \cdot 10^{-6}$	$4,2 \cdot 10^{-6}$	$2,4 \cdot 10^{-6}$	$1,3 \cdot 10^{-5}$	$6,1 \cdot 10^{-6}$	$8,4 \cdot 10^{-6}$	-	$3,3 \cdot 10^{-6}$	$4,2 \cdot 10^{-6}$	$3,6 \cdot 10^{-7}$	$5,2 \cdot 10^{-7}$
	<sup>154</sup> Eu	$3,7 \cdot 10^{-6}$	$3,4 \cdot 10^{-6}$	$3,6 \cdot 10^{-6}$	$1,1 \cdot 10^{-5}$	$4,9 \cdot 10^{-6}$	$6,8 \cdot 10^{-6}$	-	-	-	-	-
	<sup>155</sup> Eu	$1,2 \cdot 10^{-6}$	$9,7 \cdot 10^{-7}$	$6,5 \cdot 10^{-7}$	$2,8 \cdot 10^{-6}$	$1,3 \cdot 10^{-6}$	$2,0 \cdot 10^{-6}$	-	-	-	-	-
	<sup>54</sup> Mn	$1,0 \cdot 10^{-8}$	$5,7 \cdot 10^{-9}$	$5,7 \cdot 10^{-8}$	$2,0 \cdot 10^{-8}$	$1,1 \cdot 10^{-8}$	-	-	-	-	-	-
	<sup>60</sup> Co	$2,7 \cdot 10^{-8}$	$5,7 \cdot 10^{-8}$	$6,5 \cdot 10^{-6}$	$1,1 \cdot 10^{-6}$	$5,8 \cdot 10^{-7}$	$3,7 \cdot 10^{-8}$	-	-	-	-	-
	<sup>95</sup> Nb	$5,1 \cdot 10^{-9}$	$7,4 \cdot 10^{-9}$	$4,0 \cdot 10^{-9}$	$6,9 \cdot 10^{-9}$	$5,7 \cdot 10^{-9}$	$5,2 \cdot 10^{-8}$	$7,5 \cdot 10^{-9}$	-	-	-	-
<sup>140</sup> La	$1,9 \cdot 10^{-9}$	$3,3 \cdot 10^{-9}$	$2,0 \cdot 10^{-9}$	$3,8 \cdot 10^{-9}$	$3,6 \cdot 10^{-9}$	-	-	-	-	-	-	
<sup>153</sup> Gd	$2,0 \cdot 10^{-7}$	$2,1 \cdot 10^{-7}$	$8,9 \cdot 10^{-8}$	$5,3 \cdot 10^{-7}$	$2,8 \cdot 10^{-8}$	$4,0 \cdot 10^{-7}$	-	-	-	-	-	
ЖСС	<sup>3</sup> H	$1,3 \cdot 10^{-3}$	$7,4 \cdot 10^{-4}$	$1,1 \cdot 10^{-4}$	$4,3 \cdot 10^{-4}$	$7,9 \cdot 10^{-5}$	-	-	-	-	-	-

\* нумерация блоков в таблице начинается со стороны выхода отходящих газов в барботер:

№№ 1 и 2 – фильтры-сорбенты для улавливания тритированного водорода;

3,4 и 5 – окислители изотопов водорода;

6,7 и 8 – сорбенты радиоцезия;

9,10 и 11 – сорбенты радиойода

обнаружены. Короткоживущие радиоизотопы йода не обнаружены в связи с длительным периодом охлаждения топлива. Долгоживущий  $^{129}\text{I}$  также не обнаружен, по-видимому, вследствие возможного перехода в жидкую фазу в форме нелетучих йодатов и йодидов.

Радионуклиды  $^{137}\text{Cs}$  и  $^{134}\text{Cs}$  присутствуют не только в цезиевых сорбентах (№ 6-8), но и на всех остальных испытанных блоках ВПЯМ, независимо от состава активного слоя. Этот факт подтверждает вывод о вероятном взаимодействии паров цезия с материалом керамического каркаса фильтров-сорбентов – оксидом алюминия (глава 5).

Кроме заданных в Техническом задании радионуклидов цезия, йода и трития отмечено дополнительно улавливание на фильтрах-сорбентах радиоизотопов рутения, сурьмы, церия, европия, марганца, кобальта, ниобия, лантана и гадолиния. Превышения допустимого уровня радиации по  $\beta$ - и  $\gamma$ -излучению в отходящих из вентиляционной системы газах во время проведения испытаний не наблюдалось.

## ГЛАВА 7 ПЕРСПЕКТИВНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ ПРИМЕНЕНИЯ КЕРАМИЧЕСКИХ ФИЛЬТРОВ В АТОМНОЙ ОТРАСЛИ

### 7.1 Предварительная фильтрация радиоактивных аэрозолей

Радиоактивные аэрозоли могут выделяться во время эксплуатации ядерных энергетических установок (ЯЭУ) при разгерметизации твэлов и протечках теплоносителей из продуктов деления (РБГ, радиоiod, радиоцезий и другие радионуклиды), а также в производственных процессах обработки радиоактивных материалов (дробление, помол, выпаривание растворов и химическое растворение). Для эффективной предварительной очистки газоаэрозольных выбросов в атомной отрасли применяют в основном тканевые, стекловолоконные и стеклобумажные фильтры, ограниченные по химической стойкости и температуре применения (от 60°C до 550°C).

Керамические высокопористые блочно-ячеистые фильтры лишены этих недостатков и могут применяться для предварительной очистки газов от радиоаэрозолей в наиболее ответственных и аварийно опасных участках систем газоочистки радиохимических производств при непосредственном контакте с горячими газами (без предварительного охлаждения), в защите оборудования газовых контуров проектируемых реакторов с жидкометаллическими теплоносителями на АЭС (например, в реакторах на быстрых нейтронах с жидконатриевым теплоносителем для улавливания химически агрессивных аэрозолей натрия), то есть там, где применение существующих фильтров не проходит по нормам пожарной и радиационной безопасности без дополнительных дорогостоящих мероприятий.

Наиболее важной характеристикой аэрозолей с точки зрения фильтрации является размер частиц, по которому они классифицируются на крупнодисперсные ( $d = 10$  мкм и более), среднедисперсные ( $d = 1-10$  мкм) и мелкодисперсные ( $d < 1$  мкм) [332].

При фильтрации аэрозолей необходимо учитывать особенности механизма

данного процесса. Фильтрующие свойства традиционных пористых фильтров определяются диаметром пор, которые в процессе работы фильтра забиваются осевшими частицами. Волокнистые фильтры не просеивают, а улавливают частицы в результате действия инерционных сил и сил межмолекулярного взаимодействия [333]. Керамические фильтры с ячеистой структурой за счет высокой открытой пористости удерживают аэрозоли во всем объеме, а турбулизация газового потока внутри фильтрующего материала способствует более эффективной фильтрации и коагуляции мелкодисперсных аэрозолей. Эта особенность, по сравнению с материалами, обладающими ситовым механизмом фильтрации, позволяет увеличить рабочий ресурс либо уменьшить габариты фильтра [239]. Фильтры из ВПЯМ имеют низкое сопротивление, высокую поверхность фильтрации и пылеемкость. Их эффективность показана в главе 4 на примере улавливания аэрозолей радиойода.

Российская классификация фильтров по эффективности из ГОСТ Р 51251-99 представлена в таблице 7.1 [334].

Таблица 7.1

Классификация фильтров по эффективности

Группа фильтров	Класс фильтра	Средняя эффективность, %	
		$E_c$	$E_a$
Фильтры грубой очистки	G1	$E_c < 65$	-
	G2	$65 \leq E_c < 80$	-
	G3	$80 \leq E_c < 90$	-
	G4	$90 \leq E_c$	-
Фильтры тонкой очистки	F5	-	$40 \leq E_a < 60$
	F6	-	$60 \leq E_a < 80$
	F7	-	$80 \leq E_a < 90$
	F8	-	$90 \leq E_a < 95$
	F9	-	$95 \leq E_a$

$E_c$  – эффективность, определяемая по синтетической пыли,  $E_a$  – эффективность, определяемая по атмосферной пыли.

При аэрозольной очистке в практике атомной отрасли фильтры девяти приведенных классов грубой и тонкой очистки относят к категории предварительной очистки.

Проверку эффективности фильтрации аэрозолей из атмосферного воздуха образцами блочно-ячеистых фильтров из корундовых ВПЯМ 10 и 45 ррі размерами 50 (диаметр) × 50 (высота) мм проводили на специализированном стенде АО "ГНЦ РФ–ФЭИ им. А.И. Лейпунского", схема которого изображена на рис.7.1.

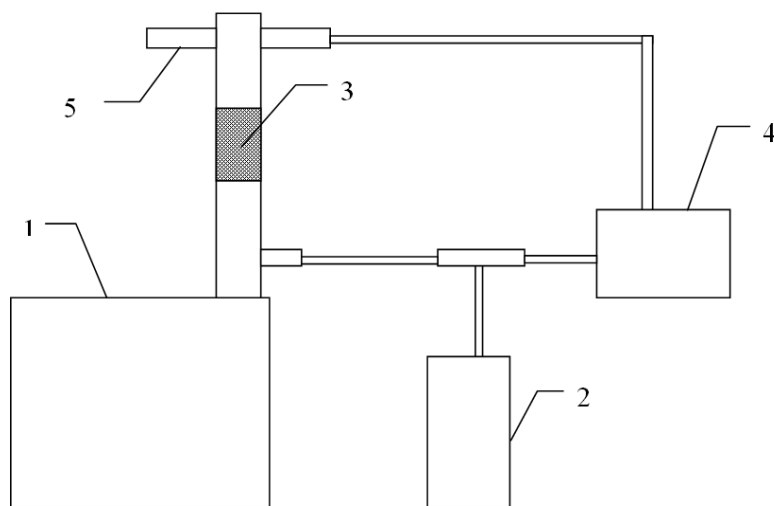


Рис. 7.1. Аппаратурная схема: 1 - аспиратор со встроенным расходомерным устройством, 2 - лазерный аэрозольный счетчик "Solair 1001+", 3 - испытуемый образец, 4 - дифманометр типа «Метран-45»; 5 - пробоотборный штуцер

Определенное предварительно аэродинамическое сопротивление образцов в диапазоне линейных скоростей воздуха 0-100 см/с (рис.7.2), коррелируется с нашими данными, представленными в главе 3.

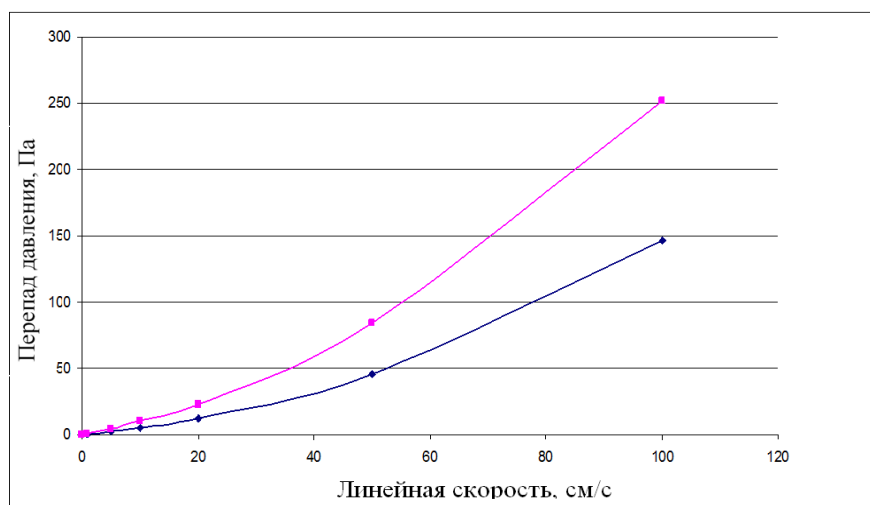


Рис.7.2. Зависимость аэродинамического сопротивления от скорости воздуха:  
 ■ – образец ВПЯМ 45 ррі, ◆ - образец ВПЯМ 10 ррі.



Результаты испытаний эффективности фильтрации аэрозолей различного размера при линейной скорости воздуха 1,0 м/с приведены на рис. 7.3 и 7.4.

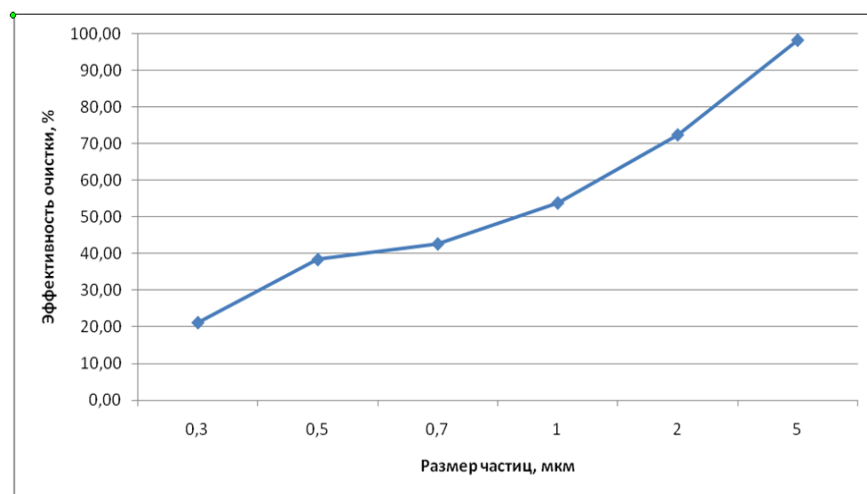


Рис. 7.3. Результаты испытаний фильтра с плотностью пор 45 ppi ( $d_{яч}=0,5$  мм)

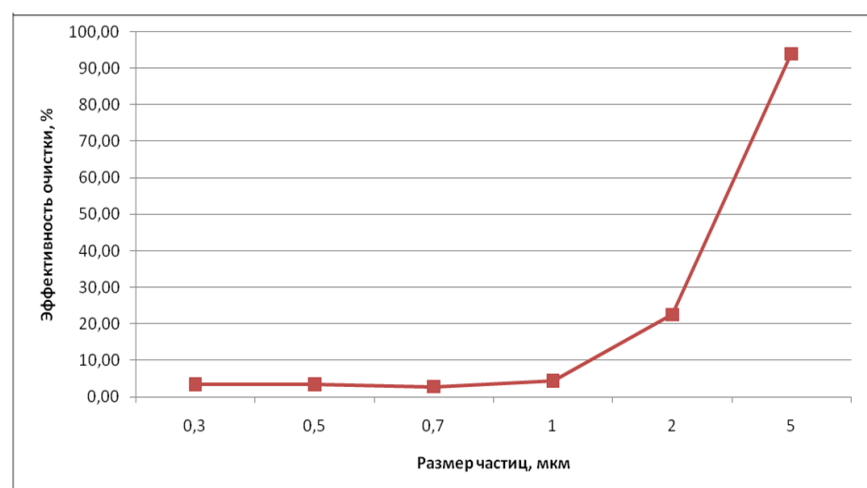


Рис. 7.4. Результаты испытаний фильтра с плотностью пор 10 ppi ( $d_{яч}=3,5$  мм)

Эффективность очистки атмосферного воздуха при больших скоростях потока воздуха, соответствующих условиям работы вентсистем АЭС, составила: для аэрозолей размером свыше 5 мкм – 100% на мелкоячеистых (45 ppi) и 95% на крупноячеистых фильтрах (10 ppi); для аэрозолей средним размером 2 мкм эффективность очистки составила, соответственно 72% и 22%.

Примером перспективного применения керамических блочно-ячеистых фильтров может служить фильтрация аэрозолей, образующихся при сгорании натрия, аварийно протекшего из теплоносителя. Средний размер таких аэрозолей, как можно видеть на рис.7.5 [335], составляет 4,5-5,5 мкм.

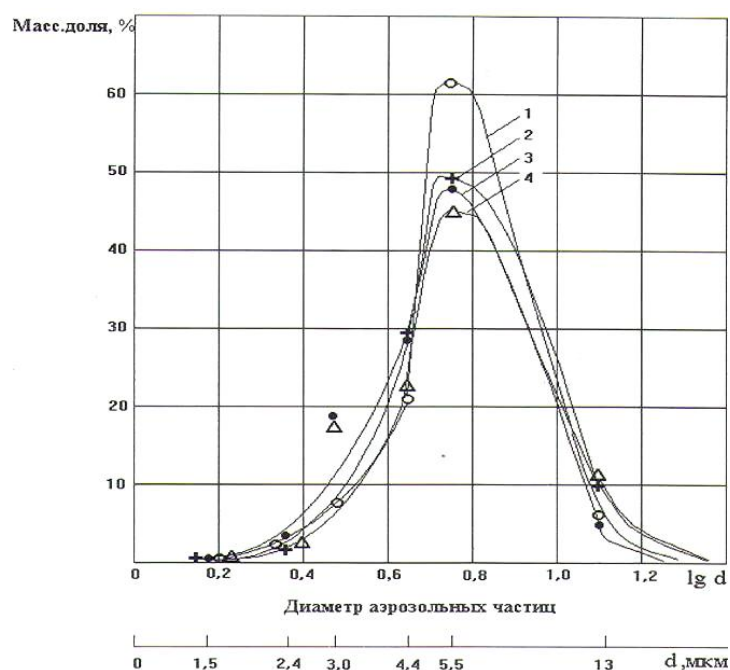


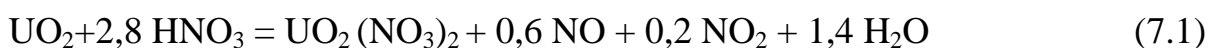
Рис.7.5. Массовое распределение аэрозольных частиц – продуктов горения натрия в боксе излива при различном времени начала горения натрия: 1 - 13 мин, 2 - 52 мин, 3 - 90 мин, 4 - 128 мин ( $t = 360\text{ }^{\circ}\text{C}$ )

Аналогичная картина наблюдается при изливе свинца или свинцово-висмутового сплава, аэрозоли которых относятся к 1 классу опасности по воздействию на организм человека. Основной вклад в массовую концентрацию в диапазоне 0,3-10 мкм вносят крупные аэрозольные частицы ( $d > 5\text{ мкм}$ ) [336].

По результатам испытаний исследуемые блочно-ячеистые фильтрующие элементы с плотностью пор 10-45 ppi в соответствии с ГОСТ Р 51251-99 отнесены к классам G4-F6 (грубой и тонкой очистки) и могут быть рекомендованы в качестве аэрозольных фильтров предварительной очистки воздуха для защиты контрольно-измерительной аппаратуры и оборудования газовых контуров ЯЭУ с жидкометаллическими (Na, Pb, Pb-Bi) теплоносителями (СВБР, БРЕСТ, БН).

## 7.2 Финишная конверсия оксидов азота в отходящих газах

По существующей технологии переработки ОЯТ в ПО "Маяк" на основе пурекс-процесса при растворении топлива в азотной кислоте по реакции [162]:



и при волоксации ОЯТ в отходящих газах присутствует значимое количество оксидов азота. Жидкие радиоактивные отходы в хвосте ряда технологических операций находятся в виде азотнокислых солей, утилизация которых высокотемпературными методами также сопровождается улетучиванием  $\text{NO}_x$ . Их концентрация в ОГ значительна даже после очистки в оросительных колоннах-скрубберах, например, при кальцинации жидких САО с высоким содержанием  $\text{NaNO}_3$  (до 50 г/л) СВЧ-нагревом, остекловывании жидких ВАО в электроплавильных печах ЭП-500 и на других переделах.

Наиболее эффективным и распространенным из всех возможных способов очистки газов от оксидов азота является их каталитическая конверсия в азот.

В МосНПО "Радон" на установке остекловывания твердых и жидких РАО используется система каталитического восстановления  $\text{NO}_x$  избытком аммиака на алюмованадиевом катализаторе АВК-10М (ТУ 113-03-3001-90), представляющем собой цилиндрические экструдаты из алюмогеля диаметром 4-6 мм и длиной 4-25 мм с нанесенным в количестве 10-12 % масс. пентоксидом ванадия. Насыпная плотность катализатора  $600 \text{ кг/м}^3$ , высота слоя 1540 мм при диаметре колонны 400 мм, рабочая температура  $\sim 280 \text{ }^\circ\text{C}$ . Концентрация  $\text{NO}_x$  в результате конверсии снижается от  $100 \text{ мг/м}^3$  на входе в узел каталитической очистки до  $3,5 \text{ мг/м}^3$  на выходе. Одновременно уменьшается содержание  $\text{SO}_2$  с 4-30 до 2-4  $\text{мг/м}^3$  и аэрозолей с 0,8 до 0,1  $\text{мг/м}^3$ .

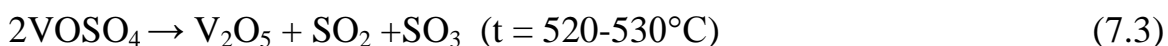
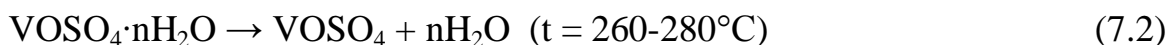
Как уже отмечалось в главе 1, обладая хорошей каталитической активностью катализатор АВК-10 имеет и существенные недостатки. Он разрушается под воздействием кислой среды, гранулы спекаются между собой при температурах 220-250 $^\circ\text{C}$ , что затрудняет проход газового потока через слой катализатора. Кроме того загрузка и особенно выгрузка гранулированного катализатора – очень трудоемкий процесс. Катализатор АВК-10 при степени конверсии  $\text{NO}_x \rightarrow \text{N}_2$  до 92% показывает нагрузку на катализатор  $\sim 0,01 \text{ NO}_x/\text{г кат.ч}$ . Керамический блочный высокопористый ячеистый катализатор (ВПЯК) с нанесенным активным слоем из пентоксида ванадия в аналогичных условиях

восстановления оксидов азота аммиаком при такой же степени их конверсии работает под нагрузкой, достигающей 0,28 г NO<sub>x</sub>/г кат·ч [3].

С целью проверки эффективности ВПЯК в процессе конверсии NO<sub>x</sub> отработана усовершенствованная методика нанесения и состав каталитически-активного слоя. На носитель из фарфоровых ВПЯМ (20 ppi) с промежуточным покрытием из  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (10 масс. %) для повышения термостабильности наносили каталитически-активный титано-ванадиевый слой, используемый в катализаторах, разработанных в институте катализа им. Г.К. Борескова СО РАН [337, 338].

Композицию из 10 % - ного водного раствора сульфата ванадила (VOSO<sub>4</sub>) квалификации "чда" и тонкодисперсного диоксида титана марки "TiO<sub>x</sub>-271" с добавлением 0,5 % масс. временного связующего (ПВС) наносили на откакумированные образцы ВПЯМ методом пропитки с последующей сушкой на воздухе и прокаливанием.

За каждую из 3-4 пропиток на поверхности носителя оседает ~ 1,5-2,0 % масс. активного слоя. При термообработке в муфельной печи (температура 550 °С, время выдержки 2 ч) кристаллогидрат VOSO<sub>4</sub>·nH<sub>2</sub>O разлагается по схеме:



с образованием кристаллов пентаоксида ванадия характерного оранжевого цвета.

Содержание активной композиции составляло 5-6 % масс., соотношение TiO<sub>2</sub> и V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> – 30 : 70 % масс.

Синтезированные по данной методике образцы титано-ванадиевых катализаторов размером 30 (d) × 30 (h) мм испытывали на катализаторном стенде, схема которого была представлена на рис.3.1 (глава 3). Исходную газовую смесь получали дозированием и смешением баллонного модельного газа, содержащего NO, NO<sub>2</sub>, CO, N<sub>2</sub> и O<sub>2</sub>, с газом-носителем (воздухом). В качестве восстановителя использовали аммиак, подаваемый также из баллона

через расходомер. Состав газа на выходе из реактора регистрировали параллельно газоанализатором КАСКАД - Н и газовым хроматографом ГХВР 5000 В ("KONIK-TECH", Испания) с детектором по теплопроводности.

В каталитический реактор загружали по одному образцу ВПЯК. Объемный расход газовой смеси составлял 1,0 л/мин. Аммиак подавали в избытке 1,5 : 1 по отношению к суммарному содержанию оксидов азота. Результаты предварительных исследований степени конверсии  $\text{NO}_x$  при разных температурах приведены в таблице 7.2.

Таблица 7.2

### Эффективность титано-ванадиевых ВПЯК в процессе конверсии $\text{NO}_x$

Температура испытаний, °С	Содержание $\text{NO}_x$ до реактора, г/м <sup>3</sup>		Содержание $\text{NO}_x$ после реактора, г/м <sup>3</sup>		Степень конверсии, %	
	NO	NO <sub>2</sub>	NO	NO <sub>2</sub>	NO	NO <sub>2</sub>
280	4,88	0,58	1,23	---	75	100
300			0,33	---	93	100
320			0,03	---	98	100

Практически полное восстановление оксидов азота достигается при температуре 320 °С.

### 7.3 Очистка технологических расплавов от продуктов деления

В разрабатываемых пристанционных модулях переработки ОЯТ быстрых реакторов при осуществлении технологических процессов с участием солевых и легкоплавких металлических расплавов делящиеся материалы будут возвращаться в топливный цикл, а продукты деления концентрироваться в металлической фазе при близких к комнатной температурах, а затем отправляться на окончательную утилизацию.

В качестве жидкометаллического растворителя, позволяющего селективно извлекать изотопы урана, плутония из ОЯТ с полным возвратом их в ЯТЦ, а также концентрировать средне- и долгоживущие продукты деления,

предложено использовать легкоплавкие сплавы, сохраняющие свою жидкотекучесть при комнатных температурах. Одним из наиболее приемлемых по термодинамическим расчетам вариантов является галлий-индиевый эвтектический сплав с температурой плавления около 16 °С [339].

За решением этой задачи встает вопрос о фильтрации металлических расплавов с целью удаления интерметаллидов актинидов и лантанидов, размеры которых могут находиться в широком диапазоне 20-1000 мкм. Осаждение их может проводиться на металлических, стеклянных или керамических фильтрах. В качестве последних предложены высокопористые блочно-ячеистые материалы с минимальным размером макропор (60 и 80  $\mu\text{m}$ ). Состав керамического каркаса выбран из наиболее термостойких и металлостойких оксидов, исключающих твердофазные окислительно-восстановительные реакции с металлическим корродиентом [340]. В соответствии с *Рядом стандартных электродных потенциалов*, реакции взаимодействия сплава *Ga-In* с керамикой из  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{ZrO}_2$  практически невозможны.

Предварительные испытания фильтров на основе ВПЯМ разных составов с разной пористостью проводили в лаборатории электрохимии расплавленных солей кафедры редких металлов и наноматериалов Уральского федерального университета по следующей методике:

1. Для оценки проницаемости плотные муллитокремнеземистые трубки (рис.7.6) с припеченными высокотемпературным глиноземистым клеем образцами фильтров заполняли дистиллированной водой ( $V = 50 \text{ см}^3$ ) и фиксировали время, за которое вода полностью профильтруется.

2. Пригодные для заключительных испытаний фильтры испытывали в вакуумной установке фильтрации при температуре 25 °С на жидкометаллическом имитаторе, содержащем сплав эвтектического состава *Ga-In*; оксиды *Nd*, *Ga*, *In* (пленка на поверхности расплава); ИМС неодима с размером частиц 50-500 мкм и медный порошок в количестве ~ 35 % от объема

сплава ( $d_{cp} = 40$  мкм).

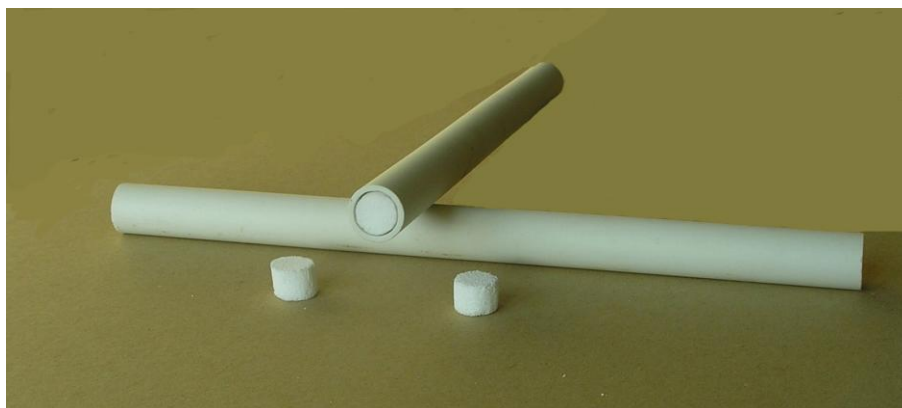


Рис.7.6. Внешний вид фильтрэlementов

Использование медного порошка обусловлено его низкой реакционной способностью и хорошей смачиваемостью исследуемыми сплавами. В таком варианте испытаний имитировали тяжелые условия эксплуатации фильтров при переработке ОЯТ. Фильтр помещали в герметичную ячейку, покрывали фильтрующую поверхность сплавом и вакуумировали, фильтрат собирали в алундовый тигель.

Для определения качества фильтрации определяли относительное содержание меди в фильтратах на установке РФА "Старт-001".

Наилучшие результаты были получены на фильтрах из  $Al_2O_3$ , и  $MgAl_2O_4$ . Сплав легко фильтровался через фильтры с обоими вариантами плотности пор. Время прохождения воды через образцы составляло менее 1 мин.

Фильтры из ВПЯМ 60 ppi удовлетворительно задерживали только оксидные пленки и различимые визуально примеси интерметаллидов – поверхность зеркала отфильтрованного сплава была блестящая, но недостаточно эффективно фильтровали медь. ВПЯМ 80 ppi фильтровали сплав до полного удаления микропримесей – остаточное содержание меди было меньше порога обнаружения ( $\leq 1$  %).

На рис.7.8 приведена фотография образца фильтра из корундовых ВПЯМ 80 ppi после фильтрации.



Рис.7.8. Фотографии фильтра ВПЯМ R60 после фильтрации

Фильтр хорошо смачивается и пропитывается сплавом и может быть рекомендован для разрыва оксидных пленок и удаления грубых примесей из галлий-индиевого жидкометаллического расплава.

Этот вывод подтверждает высокую металлоустойчивость корунда и магнезиальной шпинели в нейтральных средах.



## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Синтезированы новые керамические высокопористые блочно-ячеистые материалы на основе оксидов алюминия, циркония, магния, алюмомагнезиальной шпинели и высокоглиноземистого фарфора с повышенной механической прочностью при плотности пор 10-80 ppi. Комплексная добавка к связующему  $[MgO + SiC + Al(OH)_3]$ , вводимая в количестве 3-7 % масс., обеспечивает снижение температуры спекания керамик на 100-200 °С и упрочнение материала за счет образования новых фаз – клиноэнстатита и алюмомагнезиальной шпинели, а также увеличение пористости и удельной поверхности перемычек ВПЯМ при удалении образующегося в окислительной среде углекислого газа и паров воды.

В фарфоровых материалах образование эвтектики между метасиликатом магния (клиноэнстатитом) и кремнеземом в системе  $MgO-SiO_2$  структурирует непрерывную фазу стекла при обжиге в интервале температур 1250-1300 °С, которая повышает предел прочности ВПЯМ при сжатии до 4,0-7,5 МПа.

2. Разработана технология направленного синтеза полифункциональных керамических высокопористых ячеистых материалов с различными структурными и физико-химическими характеристиками для процессов сорбционно-каталитической очистки ГРО от летучих радионуклидов.

3. Синтезированные катализаторы окисления изотопов водорода на основе корундовых высокопористых блочно-ячеистых материалов (плотность пор 30 ppi) с платиновым и палладиевым активным слоем, нанесенными на композиционную подложку ( $\gamma-Al_2O_3$  и  $SiO_2$ ) и подложку из  $\gamma-Al_2O_3$  методами пропитки с термообработкой и химического палладирования, соответственно, показали повышенную активность в процессе окисления водорода в сравнении с промышленным гранулированным гидрофильным катализатором JM (Johnson Matthey, Великобритания) и способность эффективно работать со следовыми концентрациями водорода в больших газовых потоках и широком интервале температур.

Палладиевые катализаторы на ВПЯМ начинают окислять водород при температуре 50-70°C и активно стабильно работают с высокой степенью конверсии ( $F > 0,95$ ) уже при 100°C, платиновые катализаторы – при соответствующих температурах 120°C и 150°C, в то время, как для катализатора JM эти показатели составляют 170°C и 200°C, соответственно. При этом наблюдаемая константа скорости реакции окисления водорода в условиях эксперимента (расход воздуха 500-10000 л/ч, концентрация водорода 600-1500 ppmv) достигает значений  $128,7 \text{ с}^{-1}$  для платинового (при  $t = 150 \text{ °C}$ ) и  $100,4 \text{ с}^{-1}$  для палладиевого (при  $t = 100 \text{ °C}$ ) катализаторов. Такой температурный эффект предполагает снижение энергозатрат на предварительный подогрев газа.

Приведенная к равному содержанию активного металла  $k_{\text{набл}}$  в объеме катализатора составляет для катализаторов Pt/ВПЯМ, Pd/ВПЯМ и JM 40,0; 19,5 и  $7,1 \text{ с}^{-1}$ , соответственно, при этом масса каталитического слоя одинакового объема для блочно-ячеистых катализаторов в 3 раза меньше, а их газодинамическое сопротивление меньше в 1,5-2,5 раза. Последнее обстоятельство позволяет уменьшить энергетические расходы на подачу газа в систему газоочистки.

4. Керамические высокопористые блочно-ячеистые массообменные контактные устройства с нанесенным активным цеолитовым гидрофильным слоем показали высокую эффективность в процессе фазового изотопного обмена между парами тритированной воды и водой природного изотопного состава. При более высокой удерживающей способности колонны ФИО по жидкости высота эквивалентной теоретической ступени разделения у насадки из ВПЯМ и насадки СУ концерна Sulzer AG находится на одном уровне  $\sim 20$  см, стоимость керамической насадки примерно в 100 раз ниже импортной.

Исследования при различном исходном состоянии насадки показали, что значения ВЭТС на керамической насадке возрастают в 1,5 раза; а на насадке Sulzer в 15 раз при запуске колонны влажным и сухим способом. Это означает,

что керамическая насадка может применяться при низкой относительной влажности дегидрируемого газа, когда возможно высыхание отдельных частей поверхности насадки и разрыв тонкой ламинарной пленки. Использование металлической насадки в данном случае недопустимо. Непрерывный процесс фазового изотопного обмена представляет собой перспективную альтернативу циклическому адсорбционному способу удаления тритированной воды из газов, требующему значительных энергетических затрат на регенерацию адсорбентов.

5. Разработана технология конверсии водорода в инертной среде аргона на синтезированных керамических высокопористых блочно-ячеистых окислителях с нанесенным активным слоем из наноструктурированного оксида меди. Степень использования оксида меди в реакции окисления водорода в условиях эксперимента (расход аргона 500 л/ч, начальная концентрация водорода 1000 ppm, температура в реакторе  $500 \pm 10$  °C) превышает 99%, а степень конверсии водорода в воду достигает уровня 99,8-99,9%.

Для последующего улавливания паров воды разработана технология поглощения паров воды на керамических высокопористых блочно-ячеистых сорбентах с нанесенным активным слоем из ультрадисперсного оксида кальция. Степень использования оксида кальция достигает 50%. В условиях эксперимента (температура 32 °C, расход влажного воздуха с концентрацией паров воды 8995 ppmv – 150 л/ч) сорбционная емкость сорбента в пересчете на активный слой CaO составляет 0,16 г/г или 0,5 моль/моль, достигнутый максимальный коэффициент очистки DF воздуха от паров воды на уровне температуры точки росы, близкой к  $-100$  °C, составил более 90000.

6. Разработана технология керамических высокопористых блочно-ячеистых сорбентов для улавливания радиоioda и его соединений на основе корундовых ВПЯМ (плотность пор 30 и 45 ppi) с активной подложкой из  $\gamma$ - $Al_2O_3$  и сорбционно-активным слоем из нитрата серебра, нанесенного методом пропитки и последующей термообработки, или металлического серебра,

нанесенного методом химического осаждения. Новый класс сорбентов  $\text{AgNO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{ВПЯМ}$  показал необходимую высокую эффективность при улавливании метилйодида, меченого изотопом I-131 ( $E > 99\%$ ), в разных исследуемых средах. На этом основании данные сорбенты, в соответствии с требованиями ГОСТ Р 54443-2011 [313], признаются пригодными для применения на АЭС.

В условиях высокой относительной влажности ( $\text{RH} = 90\%$ ) эффективность очистки воздушного потока при температуре  $150^\circ\text{C}$  составила  $99,21\%$ ; степень очистки  $\text{DF} = 126,6$ . Значение индекса сорбционной способности  $\alpha$  (или константы скорости реакции хемосорбции  $k$ ) при времени контакта  $0,16 \text{ с}$  – равняется  $30,3 \text{ с}^{-1}$ , что превышает необходимый для достижения стократного снижения концентрации  $\text{CH}_3^{131}\text{I}$   $\alpha_{\text{min}} = 28,8 \text{ с}^{-1}$ . Процесс очистки от метилйодида в среде аргона на сорбентах из ВПЯМ 45 ррi с активным нитратом серебра протекает с эффективностью  $E = 99,97 \%$  при степени очистки  $\text{DF} > 3300$ . Константа скорости реакции в условиях эксперимента (температура  $180^\circ\text{C}$ , концентрация  $\text{CH}_3^{131}\text{I}$   $294,2 \text{ мг/м}^3$ , время контакта  $25 \text{ с}$ ) превышает расчетный минимум почти в 1,5 раза ( $0,30 > 0,22 \text{ с}^{-1}$ ).

В результате исследования процесса разложения метилйодида установлено, что при термоллизе в интервале температур  $200\text{-}550^\circ\text{C}$  разложение  $\text{CH}_3\text{I}$  с заметной степенью при времени контакта газового потока с установленными в колонку элементами ВПЯМ без активного слоя  $10 \text{ с}$  и объемным расходом  $Q_{\text{кол}} = 0,2 \text{ л/мин}$  идёт уже при температурах  $200\text{-}250^\circ\text{C}$ . Наибольшая степень разложения ( $\omega = 99,8\%$ ) наблюдается при  $t = 550^\circ\text{C}$ ,  $Q_{\text{кол}} = 1,2 \text{ л/мин}$  и  $\tau_{\text{к}} = 1,2 \text{ с}$ . Керамические ВПЯМ также катализируют химическое разложение метилйодида под воздействием озона и сорбционно фильтруют образовавшиеся аэрозоли  $^{131}\text{I}_2\text{O}_5$  с эффективностью улавливания  $> 99 \%$  при температуре  $\sim 300^\circ\text{C}$ . Результаты РФА и ДТА свидетельствуют о химическом разложении  $\text{CH}_3\text{I}$  до йодноватого ангидрида.

Исследование процесса хемосорбции  $\text{CH}_3^{131}\text{I}$  из аргона сорбентами  $\text{Ag}/\gamma\text{-}$

$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ВПЯМ}$  при разных температурах подтверждает данные по термическому разложению метилйодида. Серебро, практически не реагирующее с метилйодидом, после разложения последнего активно взаимодействует с образовавшимся молекулярным йодом. Полученные значения эффективности улавливания радиойода при температурах  $300^\circ\text{C}$  и  $500^\circ\text{C}$  ( $E = 9,3\%$  и  $91,4\%$ ) удовлетворительно коррелируются с данными по степени разложения  $\text{CH}_3\text{I}$  (расходы газа-носителя одинаковы и равняются  $0,2$  л/мин). Величина  $\omega$  при  $t = 300^\circ\text{C}$  составляет  $6,28\%$ , при  $t = 500^\circ\text{C}$   $\omega = 93,9\%$ .

При высокой эффективности улавливания метилйодида на уровне лучших зарубежных и отечественных образцов, керамические высокопористые блочно-ячеистые йодные сорбенты имеют значительно большую сорбционную емкость по сравнению с гранулированными, обусловленную более высокой внешней объемной поверхностью и практически  $100\%$  - ной степенью использования активного слоя.

7. Разработана технология нового типа керамических высокопористых блочно-ячеистых сорбционно-фильтрующих элементов на основе корундовых ВПЯМ с нанесенным алюмосиликатным активным слоем для локализации паров цезия в процессе высокотемпературной хемосорбции. Синтезированные сорбенты  $(\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2)/\text{ВПЯМ}$  содержат до  $45\%$  масс. рентгеноаморфного активного слоя с высокой пористостью и удельной поверхностью, степень использования которого при взаимодействии с оксидом цезия составляет не менее  $78\%$ .

Сорбционная емкость образцов сорбента в статических условиях составляет от  $0,07$  до  $0,32$  г  $\text{Cs}_2\text{O}/\text{г}$  сорбента, возрастающая при повышении температур в интервале  $700\text{-}1000^\circ\text{C}$ , продолжительности эксперимента от  $30$  до  $90$  ч и содержания активной подложки. В пересчете на активный слой максимальная емкость соответствует значениям  $0,67\text{-}1,08$  г  $\text{Cs}_2\text{O}/\text{г}$  активного слоя сорбента. В динамических условиях сорбционная емкость составляет  $0,10\text{-}0,18$  г  $\text{Cs}_2\text{O}/\text{г}$  сорбента.

Идентификация продуктов хемосорбции методами РФА и ЭЗМА показала наличие в них новых кристаллических фаз – кальсилита ( $\text{CsAlSiO}_4$ ) и поллукита ( $\text{CsAlSi}_2\text{O}_6$ ). Соотношение алюмосиликатов цезия сдвигается в сторону преимущественного образования последнего при приближении температуры хемосорбции к  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  и оптимизации соотношения  $\gamma$ -оксида алюминия и кремнезема в активной подложке сорбента.

Достижение условной степени использования активного слоя на одном из образцов значений более 100 % объясняется тем, что после насыщения поверхности сорбента оксид цезия диффундирует через макропоры перемычек и взаимодействует с материалом первичного каркаса ВПЯМ, образуя твердые растворы полиалюминатов и силиката цезия. Подтверждением этого факта являются данные элементного микроанализа состава новой фазы, близкого к составу цезиевого  $\beta$ -глинозема формулы:  $\text{Cs}_2\text{O} \times 11\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Керамические высокопористые блочно-ячеистые фильтры-сорбенты являются надежными "фиксаторами" паров цезия и после набора максимальной сорбционной емкости сохраняют свою структуру и прочностные характеристики, что обеспечивает возможность их транспортирования, перегрузки, длительного хранения и последующей иммобилизации. Новый тип фильтров-сорбентов с высокой сорбционной емкостью, механической прочностью, газопроницаемостью может быть рекомендован для локализации газообразного радиоактивного цезия в процессах обращения с ГРО, образующимися при регенерации ОЯТ, при отверждении жидких ВАО и в системе газоочистки производства цезиевых ИИИ.

8. Исследованные массообменные контактные элементы на основе керамических высокопористых блочно-ячеистых материалов показали высокую эффективность в процессах сорбционно-каталитической очистки газовых сред от летучих радионуклидов и в процессе фазового обмена изотопов водорода. Высокие удельные нагрузки по реакционным газовым потокам, высокая активность катализаторов и динамическая емкость сорбентов, обусловленные

комплексом структурных и физико-химических характеристик ВПЯМ, обеспечит после истечения срока их эксплуатации столь необходимое снижение количества вторичных РАО.

9. На основании результатов экспериментов по улавливанию стабильного цезия была разработана конструкторская документация и изготовлен экспериментальный фильтр "ВПЯФ-Ц.361490.001" для локализации радионуклидов  $^{137}\text{Cs}$  в процессе высокотемпературной хемосорбции в интервале температур 800-900 °С. При проведении опытно-промышленных испытаний фильтра в составе локальной системы газоочистки печи для варки цезийалюмофосфатного стекла в производстве ИИИ на ФГУП "ПО "Маяк" превышения установленных контрольных уровней поступления цезия в систему вентиляции не зарегистрировано. Накопленный на фильтрах-сорбентах радиоцезий количественно определялся после их разрушения дозиметрическим анализом.

10. На основе керамических высокопористых блочно-ячеистых сорбентов и окислителей разработана конструкторская документация и изготовлена оригинальная экспериментальная система локальной газоочистки (обозначение изделия – ЭСЛГ-ЦИТС.441347.001) с картриджными фильтрэлементами, предназначенная для непрерывного высокотемпературного комплексного улавливания летучих радиоактивных продуктов деления в процессах переработки плотного нитридного ОЯТ. В ходе тестовых испытаний системы ЭСЛГ в технологических камерах ОАО "ГНЦ-НИИАР" при проведении процессов снятия оболочек твэлов и электролиза превышения допустимого уровня радиации по  $\beta$ - и  $\gamma$ -излучению в отходящих из вентиляционной системы газах не наблюдалось. Как показали радиометрические исследования фрагментов фильтрэлементов после эксплуатации, кроме радионуклидов трития, йода-129 и цезия-137, на блочных ВПЯМ улавливались радиоизотопы рутения, сурьмы, церия, европия, марганца, кобальта, ниобия, лантана и гадолия.

Результаты тестовых испытаний разработанной системы локальной газоочистки на основе керамических высокопористых блочно-ячеистых фильтров-сорбентов позволят в дальнейшем после проведения процедуры масштабирования создать промышленную технологию газоочистки для опытно-демонстрационного энергокомплекса (ОДЭК) с модулем ЗЯТЦ в рамках проектного направления "Прорыв".

Автор выражает особую признательность директору Института материалов современной энергетики и нанотехнологий – заведующему кафедрой химии высоких энергий и радиоэкологии к.х.н. Магомедбекову Э.П. и заведующему кафедрой технологии изотопов и водородной энергетики д.х.н. Розенкевичу М.Б. за предоставленные возможности и консультации при проведении экспериментов по локализации тритированного водорода и меченого изотопом I-131 метилйодида на специализированных стендах в РХТУ им. Д.И. Менделеева и сотрудникам Радиевого института им. В.Г. Хлопина д.т.н. Алою А.С. и Стрельникову А.В. за организацию и проведение совместных испытаний по улавливанию стабильного цезия керамическими блочно-ячеистыми сорбентами.



## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Официальный сайт Госкорпорации «Росатом». Инновационная деятельность. [Электронный ресурс]. URL: <http://www.rosatom.ru/about/corporation/nauka/> (дата обращения: 15.03.2015).
2. Официальный сайт Управляющей организации АО «Наука и инновации» Госкорпорации «Росатом». Проект "Прорыв". [Электронный ресурс]. URL: <http://niirosatom.ru/wps/wcm/connect/nii/mainsite/about/proriv/> (дата обращения: 15.03.2015).
3. Грунский В.Н. Малообъёмные блочные каталитические системы ячеистой структуры с развитой регулируемой внешней поверхностью: дис. ... докт. техн. наук. М., 2009. 329 с.
4. Обручиков А.В., Тюпина Е.А.. Обращение с радиоактивными отходами: учеб. пособие. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2014. 188 с.
5. Андреев Б.М., Зельвенский Я.Д., Катальников С.Г. Тяжелые изотопы водорода в ядерной технике. М.: ИздАТ, 2000. 344 с.
6. Андреев Б.М., Медовщиков С.Ф., Фрунзе В.В., Шафиев А.И. Тритий и окружающая среда. М.: Цнииатоминформ, 1984. 65 с.
7. Беловодский Л.Ф., Гаевой В.К., Гришмановский В.И. Тритий. М.: Энергоатомиздат, 1985. 248 с.
8. Оценка профессионального облучения вследствие поступления радионуклидов (руководство по безопасности), Серия норм безопасности № RS-G-1.2. МАГАТЭ, Вена. 1999. 87 с.
9. Нормы радиационной безопасности НРБ-99/2009. СанПиН 2.6.1.2523 - 09. М.: Роспотребнадзор, 2009. 79 с.
10. Heung L.K., Owen, J.H., Hsu, R.H. Tritium confinement in a new tritium processing facility at the Savannah River site // Fusion Technology. 1992. V.21. P. 594-598.
11. Wong D.P., Hemmerich J.L., Monahan J.J. The exhaust detritiation system for the JET active gas handling plant – engineering, construction, installation and first

commissioning results // Fusion Technology. 1992. V.21. P. 572-576.

12. Дубинин М.М. Адсорбция и пористость. М.: ВАХЗ, 1972. 127 с.

13. Zuttel A. Materials for hydrogen storage // Materials Today. 2003. V.6. P. 24–33.

14. Langmi H.W., Walton A., Al-Mamouri M.M., Johnson S.R., Book D., Speight J.D., Edwards P.P., Gameson I., Anderson P.A., Harris I.R. Hydrogen adsorption in zeolites A, X, Y and RHO // Journal of Alloys and Compounds. 2003. V. 356-357. P. 710-715.

15. Кочурихин В.Е., Зельвенский Я.Д., Изотермы адсорбции и коэффициент разделения изотопов водорода при низкотемпературной адсорбции на синтетических цеолитах // Журнал физической химии. 1964. Т. 38. №.11. С. 2594-2603.

16. Тарасов Б.П., Гольдшлегер Н.Ф., Моравский А.П. Водородсодержащие соединения углеродных наноструктур: синтез и свойства // Успехи химии. 2001. Т. 70. № 2. С. 149-166.

17. Исаева В.И., Кустов Л.М. Металлорганические каркасы – новые материалы для хранения водорода // Российский химический журнал. 2006. Т.1, № 6. С. 56-72

18. Тарасов Б.П., Лотоцкий М.В., Яртысь В.А. Проблемы хранения водорода и перспективы использования гидридов для аккумуляции водорода // Российский химический журнал. 2006. Т.1. № 6. С. 34-48.

19. Мюллер В., Блэкледж Д., Либовиц Дж. Гидриды металлов: Пер. с англ./ Под ред. Андриевского Р.А. и Ткача К.Г. М.: Атомиздат, 1973. 432 с.

20. Гидридные системы. Справ. изд. / Колачев Б.А. [и др.]. М.: Металлургия, 1992. 352 с.

21. Способ приготовления гидрида ванадия: пат. 2224719 Рос. Федерация. № 2001101515/15; заявл. 15.01.2001; опубл. 27.02.2004.

22. Клямкин С.Н. Металлогидридные композиции на основе магния как материалы для аккумуляции водорода // Российский химический журнал

2006. Т.Л. № 6. С. 49-55.

23. Тарасов Б.П., Бурнашева В.В., Лотоцкий М.В., Яртысь В.А. Методы хранения водорода и возможности использования металлгидридов // Международный научный журнал "Альтернативная энергетика и экология. 2005. № 12. С. 14-37.

24. Сазонов А.Б., Бочкарев А.В., Магомедбеков Э.П. Зонная структура твердых растворов изотопов водорода в палладии при низких температурах // Журнал физической химии. 2004. Т. 78. №2. С. 284-290.

25. Thompson P., Reilly J.J., Corliss L.M., Hastings J.M., Hempelmann R. The Crystal Structure of  $\text{LaNi}_5\text{D}_7$  // Journal of Physics F: Metal Physics. 1986. V.16. P. 675-685.

26. Shaltiel D. Hydride Properties of  $\text{AB}_2$  Laves Phase Compounds. Journal of the Less Common Metals. 1978. V. 62. P. 407-416.

27. Irodova A.V., Glazkov V.P., Somenkov V.A., Shilstein S.Sh. Hydrogen Ordering in the Cubic Laves Phase  $\text{HfV}_2$ . Journal of the Less Common Metals. 1981. V. 77. P. 89-98.

28. Reilly J.J., Wiswall R.H. Formation and Properties of Iron Titanium Hydride // Inorganic Chemistry. 1974. V. 13. P. 218-222.

29. Reilly J.J., Wiswall R.H. The Reaction of Hydrogen with Alloys of Magnesium and Nickel and the Formation of  $\text{Mg}_2\text{NiH}_4$ . Inorganic Chemistry. 1968. V. 7. P. 2254-2256.

30. Перевезенцев А.Н., Андреев Б.М., Капышев В.К., Ривкис Л.А., Малек М.П., Быстрицкий В.М., Столупин В.А. Гидриды интерметаллических соединений и сплавов, их свойства и применение в атомной технике // Физика элементарных частиц и атомного ядра. 1988. № 19. С. 1386-1439.

31. Способ получения гидрида титана: пат. 2208573 Рос. Федерация. № 2002101307/12; заявл. 23.01.2002; опубл. 20.07.2003.

32. Способ гидрирования материала накопителя водорода – магния и титана: пат. 2333150 Рос. Федерация. № 2007106398/15; заявл. 21.02.2007;

опубл. 10.09.2008.

33. Андриевский Р.А., Рагуля А.В. Наноструктурные материалы. М.: Академия, 2005. 192 с.

34. Сазонов А.Б. Влияние состава и структуры гидридов металлов и интерметаллических соединений на коэффициент разделения изотопов водорода: дис. ... канд. хим. наук. М., 2000. 171 с.

35. Гольцов В.А., Латышев В.В., Волков А.В. Диффузионный фильтр изотопов водорода // Атомная энергия. 1982. Т. 52, № 2. С. 135.

36. Method of and filter for removing tritium from inert gases: пат. 3848067 США. № US3848067 А; заявл. 12.06.1972; опубл. 12.11.1974.

37. Heung L. K., et al. Tritium stripping by a catalytic exchange stripper // Fusion Technology. 1992. V.21. P. 588-593.

38. Способ поглощения водорода из газовых смесей: пат. 2112737 Рос. Федерация. № 95104692/25; заявл. 31.03.1995; опубл. 10.06.1998.

39. Беловодский Л.Ф., Гаевой В.К., Гришмановский В.И., Андраманов В.В., Деменюк В.Н., Мигунов В.В. О возможности очистки газовых отходов ядерной энергетики от трития // Атомная энергия. 1975. Т. 38. № 4. С. 217-221.

40. Букин А.Н., Горбатенко Е.А., Марунич С.А., Розенкевич М.Б. Особенности глубокого каталитического окисления водорода с использованием катализатора  $Pt/\gamma-Al_2O_3$  применительно к процессу детритизации воздуха // Успехи в химии и химической технологии. 2010. Т 24. № 7 (112). С.44-49.

41. Устройство для рекомбинации водорода и кислорода: пат. 2069582 Рос. Федерация. № 92016320/26; заявл. 09.05.1991; опубл. 27.11.1996.

42. Григорук Д.Г., Келлер В.Д., Христенко Е.Б., Церцвадзе Э.Н. Пассивный каталитический рекомбинатор водорода с двухъярусным корпусом // Электрические станции. 2013. №5. С.10-12.

43. Пассивный каталитический рекомбинатор водорода: пат. 2360734 Рос. Федерация. № 2008127137/04; заявл.23.06.2008; опубл.10.07.2009.

44. Катализатор для окисления водорода в атмосфере, содержащей

водород, кислород и водяной пар: пат. 2099137 Рос. Федерация. № 5001055/04; заявл. 11.07.1991; опубл. 20.12.1997.

45. Постнов А.Ю., Мальцева Н.В., Вишневская Т.А. Окисление водорода на блочных катализаторах / Материалы III международной конф. «ВЭБРО-2008». М.: МИРЭА, 2008. С. 252-259.

46. Пассивный каталитический рекомбинатор водорода и кислорода с равномерной нагрузкой на площадь каталитического элемента: пат. 2499305 Рос. Федерация. № 2012143367/07; заявл. 11.10.2012; опубл. 20.11.2013.

47. Мальцева Н.В., Нефедова Л.А., Постнов А.Ю. Оптимизация состава катализаторов окисления водорода и режимов их функционирования // Известия СПбГТИ(ТУ). 2014. № 24. С. 14-17.

48. Гусаров В.В., Прокопенко А.Н. Каталитическое окисление водорода в условиях естественной конвекции // Вестник инжэкона. Серия Технические науки. 2006. №3(12). С.42-49.

49. Способ приготовления катализатора и катализатор окисления и очистки газов: пат. 2470708 Рос. Федерация. № 2011102737/04; заявл. 25.01.2011; опубл. 27.12.2012.

50. Способ приготовления катализатора и катализатор окисления водорода для устройств его пассивной рекомбинации: пат. 2486957 Рос. Федерация. № 2011153119/04; заявл.23.12.2011; опубл. 10.07.2013.

51. Анциферов В.Н., Филимонова И.В., Фионов А.В. Поверхностные свойства покрытия из гамма-оксида алюминия на высокопроницаемых ячеистых материалах // Кинетика и катализ. 2002. Т.43. №5. С.788-793.

52. Тилус В., Забрецкий Е., Глузек И. Блочные катализаторы на металлических носителях на службе защиты окружающей среды. Кинетика и катализ. 1998. Т.39. №5. С. 686-690.

53. Kenzo Munakata,, Takaaki Wajima, Keisuke Hara, Kohei Wada, Yohei Shinozaki, Kenichi Katekari, Kazuhiro Mochizuki, Masahiro Tanaka, Tatsuhiko Uda. Oxidation of hydrogen isotopes over honeycomb catalysts // Journal of Nuclear

Materials 2011. V 417. P. 1170-1174.

54. Tilman Knorr, Peter Heinl, Jan Schwerdtfeger, Carolin Körner, Robert F.Singer, Bastian J.M. Etzold. Process specific catalyst supports – Selective electron beam melted cellular metal structures coated with microporous carbon // Chemical Engineering Journal. 2012. V 181-182. P. 725–733.

55. Способ получения блочного катализатора дожига водорода в присутствии паров воды: пат. 2093261 Рос. Федерация. № 4934745/04; заявл. 12.05.1991; опубл. 20.10.1997.

56. Баронов Г.С., Калининков А.А., Коробцев С.В., Фатеев В.Н. Влияние процессов естественной конвекции на параметры пассивного каталитического рекомбинатора водорода // Тр. 4-ой Российской национальной конф. по теплообмену. М.: 2006. Т.1. С. 155-159.

57. Филимонова И.В. Структурообразование и свойства высокопористого блочного катализатора окисления молекулярного водорода: автореф. дис. ... канд. техн. наук. Пермь, 1998. 16 с.

58. Каталитический нейтрализатор отработавших газов двигателя внутреннего сгорания: пат. 2117169 Рос. Федерация. № 97102938/06; заявл. 25.02.1997; опубл. 10.08.1998.

59. Устройство для очистки газов: пат. 2180869 Рос. Федерация. № 2001194843/12; заявл. 20.02.2001; опубл. 27.03.2002.

60. Анциферов В.Н., Калашникова М.Ю., Макаров А.М., Филимонова И.В. Блочные катализаторы дожигания углеводородов и монооксида углерода на основе высокопористых ячеистых материалов // ЖПХ. 1997. Т.70. №1. С.105-110.

61. Каталитический реактор очистки газовых выбросов от оксидов азота с помощью аммиака, совмещенный со спиральным противоточным теплообменником-рекуператором: пат. 2264852 Рос. Федерация. № 2004116945/12; заявл. 04.06.2004; опубл. 27.11.2005.

62. Анциферов В.Н., Калашникова М.Ю., Макаров А.М., Порозова С.Е.

Блочные ячеистые катализаторы для нейтрализации отходящих газов промышленных предприятий // Экология и промышленность России. 1998. № 3. С. 19-20

63. Способ получения пористого металла: а.с. 577095 СССР. № 2356884; заявл. 03.05.1976; опубл. 25.10.1977.

64. Способ получения пористого ячеистого материала: а.с. 1366294 СССР. № 4049004; заявл. 01.04.1986; опубл. 15.01.1988.

65. Мухленов И.П., Добкина Е.И., Дерюжкина В.И., Сороко В.Е. Технология катализаторов. Л.: Химия, 1989. 272 с.

66. Стайлз Э.Б. Носители и нанесённые катализаторы. Теория и практика: Пер. с англ./ Под ред. Слинкина А.А. М.: Химия, 1991. 240 с.

67. Дзисько В.А. Основы методов приготовления катализаторов. Новосибирск: Наука, 1983. 260 с.

68. Катализатор удаления водорода из смеси с СО селективным окислением: пат. 101992100 Китай. № 101992100(A); заявл. 30.03.2011; опубл. 06.03.2013.

69. Катализатор селективного окисления водорода: пат. 101428217 Китай. № 2007147872; заявл. 07.11.2007; опубл. 13.05.2009.

70. Материал для разделения изотопов водорода, получение его и устройство для разделения изотопов водорода: пат. 200307125 Япония. № 20010266674; заявл. 04.09.2001; опубл. 11.03.2001.

71. Магомедбеков Э.П., Пак Ю.С., Розенкевич М.Б., Сахаровский Ю.А. Глубокая каталитическая конверсия водорода до воды применительно к очистке сбросных газов предприятий атомной отрасли от трития // Перспективные материалы. 2010. Специальный выпуск № 8. С.242-246.

72. Андреев Б.М., Магомедбеков Э.П., Розенкевич М.Б., Сахаровский Ю.А. Гетерогенные реакции изотопного обмена трития. М.: УРСС, 1999. 208 с.

73. Hydrogen oxidation catalyst, use thereof, and method for hydrogen recombination: пат. 2013150030 WO. №2013EP56943; заявл. 02.04.2013; опубл.

10.10.2013.

74. Development of Inorganic-based Hydrophobic Pt-Catalyst H1P for Tritium Oxidation at Room Temperature // Progress Report 1, ITER/C32TD30FJ (Del. 5-1). ITER Project Japan Domestic Agency. 2010. P. 31.

75. Development of Commercial Pd-Catalyst ТКК-Н2Р for Hydrocarbon Oxidation to be applied for High Temperature Reactor // Progress Report 2 C32TD30FJ. ITER Project Japan Domestic Agency. 2010. P. 16.

76. Катализатор сжигания водорода, способ его получения: пат. 2494811 Рос. Федерация. № 2012133572/04;; заявл. 07.01.2011; опубл. 10.10.2013.

77. Chung H., Ahn D., Kim K. et al. Korea's activities for the development of a detritiation system // Fusion Science and Technoljgy. 2009, V.56, P. 141-147.

78. Способ приготовления платинового гидрофобного катализатора изотопного обмена водорода с водой: пат. 2307708 Рос. Федерация. № 2006102805/04; заявл. 31.01.2006; опубл. 10.10.2007.

79. Рейнхард Ф. Непрерывное изготовление керамической массы для носителя катализатора. Chemic - Technik, 1976. 97 с.

80. Пьянков Ф.А., Фазлеев М.П., Шакиров Н.В., Добрынин Г.Ф. Течение керамических масс при экструзионном формовании носителей и катализаторов сотовой структуры // В сб.: Блочные носители и катализаторы сотовой структуры. Материалы II Совещания. Новосибирск: ИК РАН, 1992. С. 23-29.

81. Method of producing monolithic catalyst for purification of exhaust gas: пат. 4587231 США. № 06/671,714; заявл. 15.11.1984; опубл. 06.05.1986.

82. Layered catalyst composite and use thereof: пат. 1438135 EP. № 20020795561; заявл. 24.10.2002; опубл. 21.06.2004.

83. Способ приготовления блочных сотовых кордиеритовых катализаторов очистки отработавших газов двигателей внутреннего сгорания: пат. 2442651 Рос. Федерация. № 2010152055/04; заявл. 22.12.2010; Опубл.: 20.02.2012.

84. Фаррауто Р.Дж., Хек Р.М. Блочные носители и катализаторы сотовой структуры. Блочные катализаторы настоящее и будущее поколение // Кинетика



и катализ. 1998. Т. 39. № 5. С. 646-652.

85. Исмагилов З.Р., Шкрабина Р.А., Керженцев М.А., Ушаков В.А., Шикина И.В., Арендарский Д.А., Овсянникова И.А., Рудина Н.А., Островский Ю.В., Заборцев Г.М. Приготовление и исследование нового блочного катализатора для очистки газовых выбросов от монооксида углерода и органических соединений // Кинетика и катализ. 1998. Т.39. №5. С. 665-669.

86. Сотовый катализатор для очистки газовых выбросов и способ его приготовления: пат. 2093249 Рос. Федерация. № 92013617/04; заявл. 22.12.1992; Опубл.: 20.10.1997.

87. Tanaka M., Uda T., Shinozaki Y., Munakata K. Hydrogen and methane oxidation performances of hybrid honeycomb catalyst for a tritium removal system // Fusion Engineering and Design. 2009. V.84. P. 1818–1822.

88. Tatsuhiko Uda, Masahiro Tanaka, Kenzo Munakata. Characteristics of honeycomb catalysts for oxidation of tritiated hydrogen and methane gases // Fusion Engineering and Design. 2008. V.83. P. 1715-1720.

89. Носитель катализатора сотовой структуры: пат. 2142338 Рос. Федерация. № 98100147/12; заявл. 06.01.1998; опубл. 10.12.99.

90. Catalitic element: пат. 2012134317 WO. № 2011RU00191; заявл. 25.04.2011; опубл. 04.10.2012.

91. Порозова С.Е. Разработка процессов получения и формирования структуры и свойств высокопористых проницаемых материалов на основе оксидных природных соединений: автореф. дис. ... канд. хим. наук. Пермь, 2005. 16 с.

92. Состав для изготовления кордиеритовой керамики: пат. 2036883 Рос. Федерация. № 5029277/33; заявл. 25.02.1992; опубл. 09.06.1995.

93. Способ изготовления высокопористого проницаемого керамического материала: а.с. 1728198 СССР. № 4726533; заявл. 03.07.1989; опубл. 23.04.1992.

94. Фасман А.Б., Сокольский В.Д. Структура и физико-химические свойства скелетных катализаторов. Алма-Ата: Наука КазССР. 1968. 176 с.

95. Пористые проницаемые материалы. Справ. изд. / Белов С.В. [и др.]. М.: Металлургия, 1987. 335 с.
96. Анциферов В.Н., Порозова С.Е. Высокопористые проницаемые материалы на основе алюмосиликатов. Пермь: ПГТУ. 1996. 207 с.
97. Gasparyan M.D., Grunskii V.N., Bepalov A.V., Popova N.A., Bagramyan T.A., Grigoryan N.S., Abrashov A.A., Rozenkevich M.B., Pak Yu.S., Bukin A.N., Sumchenko A.S. Application of High-Porosity Ceramic Block-Cellular Palladium Catalysts in the Oxidation of Hydrogen Isotopes // *Glass and Ceramics*. 2015. V. 71. № 11. P. 396-399.
98. Керамический высокопористый блочно-ячеистый катализатор окисления водорода: пат. 2568118 Рос. Федерация. № 2014152860/04; заявл. 25.12.2014; опубл. 10.11.2015.
99. Twigg M.V., Richardson J.T. Theory and application of ceramic foam catalyst // *Chemical Engineering Research and Design*. 2002. V. 80. № 2. P. 183-189.
100. Шапошников М.И. Экспериментальное исследование фильтрации жидкостей и газов в высокопористых ячеистых материалах: дисс. ... канд. техн. наук. Пермь, 1990. 231 с.
101. Давыдова Л.П. Каталитическая активность оксидных медномагниевого катализаторов в отношении реакции окисления водорода: автореф. дис. ... канд. хим. наук. Новосибирск, 1984. 16 с.
102. Карякин Ю.В., Ангелов И.И. Чистые химические вещества. М.: Химия, 1974. 231 с.
103. Фастовский В.Г., Новинский А.Е., Петровский Ю.В. Инертные газы. М.: Атомиздат, 1972. 352 с.
104. Установка для определения водорода в топливных таблетках из двуокиси урана: пат. 2253915 Рос. Федерация. № 2003119404/06; заявл. 26.06.2003; опубл. 10.06.2005.
105. Masabumi Nishikava, Takashi Isayama, Kohsuke Shinnai. Oxidation of tritium Gas in Glovebox Atmosphere using CuO Column // *Journal of Nuclear*

Science and Technology. 1983. V.20. № 2. P. 145-153.

106. Lefebvre X., Liger K., Troulay M., Ghirelli N. Limitation of tritium outgassing from fusion reactors waste drums: Theoretical aspects of hydrogen oxidation // Fusion Engineering and Design. 2011. V.86. P. 2398-2402.

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

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

109. Розанов В.В., Крылов О.В. Спилловер водорода в гетерогенном катализе // Успехи химии. 1997. Т. 66. № 2. С. 117-129.

110. Шумяцкий Ю. И., Афанасьев Ю. М. Промышленные адсорбционные процессы. М.: КолосС, 2009, 183 с.

111. Yamanishi T., Yamada M., Suzuki T. Operational Results of the Safety Systems of the Tritium Process Laboratory of the Japan Atomic Energy Agency // Fusion Science and Technology. 2008. V. 54. P. 315-318.

112. Sabathier, F., Brennan, D., Skinner, N., Patel B. Assessment of the performance of the JET exhaust detritiation system // Fusion Engineering and Design. 2001. V. 54. P. 547-553.

113. Кельцев Н.В. Основы адсорбционной техники. М.: Химия, 1976. 512с.

114. Андреев Б.М., Полевой А.С. Изотопное равновесие водорода при сорбции воды на синтетических цеолитах, силикагеле и алюмогеле // Радиохимия. 1996, Т. 38. Вып. 2. С. 171-177.

115. Tanaka S., Ono F., Takahashi Y., Kiyose R. Removal of tritiated water vapor by adsorption on molecular sieves-effect of Co-existing H<sub>2</sub>O // Fusion Technology. 1985. V. 8. P. 2196-2201.

116. Allsop P.J., Senohrabek J.A., Miller J.M., Romaniszyn E.F. The effects of residual tritium on air-detrification dryer performance // *Fusion Technology*. 1992. V. 27. P. 599-603.
117. Tanaka S., Yamamoto Y. Removal of tritiated water vapor by adsorption // *Journal of Nuclear Science and Technology*. 1976. V.13. P. 251-259.
118. Malara C., Ricapito I., Edwards R. A. H., Toci F. Evaluation and mitigation of tritium memory in detrification dryers // *Journal of Nuclear Materials*. 1999. V. 273 № 2. P. 203-212.
119. Розенкевич М.Б., Магомедбеков Э.П. Пути решения проблемы газовых выбросов трития // *Безопасность окружающей среды*. 2009. № 1. С. 90-93.
120. Perevezentsev A.N., Bell A.C., Andreev B.M., Rozenkevich M.B., Pak Yu. S., Ovcharov A.V. Wet Scrubber Column for Air Detritiation // *Fusion Science and Technology*. 2009. V. 56. P. 1455-1461.
121. Perevezentsev A.N., Andreev B.M., Rozenkevich M.B., Pak Yu.S., Ovcharov A.V., Marunich S.A. Wet scrubber technology for tritium confinement at ITER // *Fusion Engineering and Design*. 2010. V. 85. P. 1206-1210.
122. Способ очистки воды от трития каталитическим изотопным обменом между водой и водородом: пат. 2380144 Рос. Федерация. № 2008117570/15; заявл. 06.05.2008; опубл. 27.01.2010.
123. Способ разделения изотопов водорода изотопным обменом между водой и водородом: пат. 2148426 Рос. Федерация. № 98107718/12; заявл. 21.04.1998; опубл. 10.05.2000.
124. Способ очистки газов от паров тритированной воды: пат. 2525423 Рос. Федерация. № 2013110765/05; заявл. 12.03.2013; опубл. 10.08.2014.
125. Van Hook A. Vapor Pressures of the Isotopic Waters and Ices // *Journal of Physical Chemistry*. 1968. V. 72. № 4. P.1234-1244.
126. Зельвенский Я.Д., Титов А.А., Шалыгин В.А. Ректификация разбавленных растворов. Л.: Химия, 1974. 216 с.

127. Гаспарян М.Д., Грунский В.Н., Беспалов А.В., Попова Н.А., Розенкевич М.Б., Пак Ю.С., Букин А.Н., Марунич С.А., Путин С.Б., Гладышев Н.Ф., Зайцева Л.А. Применение керамических высокопористых блочно-ячеистых контактных устройств в процессе фазового обмена изотопов водорода // Химическая промышленность сегодня. 2014. № 9. С. 35-43.
128. Гелис В.М., Магомедбеков Э.П., Очкин А.В. Химия радионуклидов: учеб. пособие. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2014. 188 с.
129. Крицкий В.Г., Родионов Ю.А., Березина И.Г., Зеленина Е.В., Гаврилов А.В., Шукин А.П., Федоров А.И., Щедрин М.Г., Галанин А.В. Формирование и удаление отложений в 1-ом контуре АЭС. СПб.: Береста. 2011. 214 с.
130. Стыро Б.И., Недвецкайте Т.Н., Филистович В.И. Изотопы йода и радиационная безопасность. СПб.: Гидрометеиздат, 1992. 254 с.
131. Ахметов Н.С. Общая и неорганическая химия. М.: Высшая школа, 2001. 743 с.
132. Smith S. R., West D. L. Determination of Volatile Compounds of Fission Product Iodine // Nuclear Application. 1967. V. 3. №1. P. 43-45.
133. Сивинцев Ю.В. Газообразные радиоактивные отходы ядерных реакторов // Атомная техника за рубежом. 1979. № 8. С. 9-17.
134. Егоров Ю.А. Радиационная безопасность и защита АЭС. М.: Энергоатомиздат, 1986. 153 с.
135. Paquette J., Torgerson D. F., Wren J. C., Wren D. J. Volatility of Fission Products during Reactor Accidents // Journal of Nuclear Materials. 1985. Vol. 130. P. 129 – 138.
136. Taghipour F., Evans G.J. Radiolytic Organic Iodide Formation under Nuclear Reactor Accident Conditions // Environmental Science & Technology. 2000. V. 34, № 14. P. 3012 – 3017.
137. Lewis B. J., Iglesias F. C., Cox D. S., Gheorghiu E. A. Model for Fission Gas Release and Fuel Oxidation Behavior for Defected UO<sub>2</sub> Elements // Nuclear Technology. 1990. Vol. 92. P. 353 – 362.

138. Крюков Ф.Н., Кислый В.А., Кормилицын М.В. Кузьмин СВ., Никитин О.Н. Распределение продуктов деления в облученном виброуплотненном оксидном топливе // Атомная энергия. 2005. Т. 99. №. 5. С. 380–387.

139. Soffer L., Burson S. B., Ferrell C. M. Accident Source Terms for Light-Water Nuclear Power Plants / Final Report of U.S. Nuclear Regulatory Commission: NUREG - 1465. 1995. 30 p.

140. Кулюхин С.А., Каменская А.Н., Михеев Н.Б., Мелихов И.В., Коновалова Н.А., Румер И.А. Химия радиоактивного йода в газовой среде: фундаментальные и прикладные аспекты // Радиохимия. 2008. Т.50. №1. С.3-21.

141. Егоров Ю.А., Репников. Н.Ф. Образование химических соединений йода на АЭС с РБМК // В сб. «Радиационная безопасность и защита АЭС». М.: Энергоатомиздат, 1986. Вып. II. С. 46-48.

142. Clement B., Cantrel L., Ducros G., Funke F., Herranz L., Rydl A., Weber G., Wren C. State of the art report on iodine chemistry / Nuclear Energy Agency. Committee on the Safety of Nuclear Installation: NEA/CSNI/R1. 2007. 60 p.

143. Rasmussen R. A., Khalil M. A., Gunawardena R., Heyt S. D. Atmospheric Methyl Iodide (CH<sub>3</sub>I) // Journal of Geophysical Research. 1982. Vol. 87. N 4. P. 3086 – 3090.

144. Бондарев В.В., Бесков В.С., Васюков М.С., Столяров Б.М. Исследование форм радиоактивного йода в вентиляционных системах АЭС и ВВЭР // В сб. «Радиационная безопасность и защита АЭС». М.: Энергоатомиздат, 1986. Вып. II. С. 124-128.

145. Глаголенко Ю.В., Дзекун Е.Г., Ровный С.И. Сажнов В.К., Уфимцев В.П., Брошевицкий В.С., Лаптев Г.А., Основин В.И., Захаркин Б.С., Смелов В.С., Никипелов Б.В. Переработка отработавшего ядерного топлива на комплексе РТ-1: история, проблемы, перспективы // Вопросы радиационной безопасности. 1997. № 2. С. 3-12.

146. Сорбционный материал для локализации молекулярной формы радиоактивного йода из водных теплоносителей АЭС на основе ионообменных

смола: пат. 2345431 Рос. Федерация. № 2007101532/06; заявл. 17.01.2007; опубл. 27.01.2009.

147. Способ очистки кислородсодержащих газов от примеси йода и сорбент для его осуществления: пат. 2035975 Рос. Федерация. № 4742865/26; заявл. 19.01.1990; опубл. 27.05.1995.

148. Михеев Н.Б., Каменская А.Н., Кулюхин С.А., Румер И.А., Новиченко В.Л. Изучение сорбции  $\text{CH}_3^{131}\text{I}$  из паровоздушной среды на модифицированных Ag-содержащих цеолитах // Радиохимия. 2001. Т. 43. № 4. С. 356 – 358.

149. Сорбент на основе цеолитов: пат. 2104085 Рос. Федерация. № 95121292/25; заявл. 26.12.1995; опубл. 10.02.1998.

150. Нахутин И.Е., Очкин Д.В., Смирнова Н.М., Теверовский Е.Н., Столяров Б.М., Григоров В.П. Газоочистка и контроль газовых выбросов АЭС. М.: Энергоатомиздат, 1993. 24 с.

151. Ягодкин И.В., Мартынов П.Н., Мельников В.П., Посаженников А. М., Паповянец А.К., Осипов В.П., Гришин А.Г. Состояние разработок современного фильтрационного оборудования для новых проектов АЭС с ВВЭР // Тяжелое машиностроение. 2010. № 2. С. 5-9.

152. Официальный сайт АО "Прогресс-Экология". Вентиляция, фильтры. [Электронный ресурс]. URL: <http://www.p-ecology.ru/production/mode/8/25/> (дата обращения 25.06.2015).

153. Сорбционно-фильтрующая загрузка для очистки воздуха от радиоактивного йода: пат. 2161338 Рос. Федерация. № 99102284/12; заявл. 02.01.1999; опубл. 12.27.2000.

154. Ампелоголова Н.И., Крицкий В.Г., Крупенникова В.И., Скворцов А.И. Углеволокнистые материалы-адсорбенты для очистки газов от радиоактивного йода // Атомная энергия. 2002. Т.92. №.4. С. 303-308.

155. Корниенко В.Н. Создание йодных фильтров-адсорберов для атомных электростанций и радиохимических производств: автореф. дис. ... канд. хим. наук. СПб., 2005. 16 с.

156. Wren, J.C. Moore, C.J. Performance of Charcoal Filters under Post-Loss-Of-Coolant-Accident Conditions // Whiteshell Nuclear Research Establishment, Manitoba Roe 1LO, COG-88-43. Pinawa. 1988. P. 113-122.

157. Нахутин И.Е., Смирнова Н.М., Лошаков Г.А., Везиров В.Н. Старение импрегнированных углей, предназначенных для улавливания радиоактивного йода // Атомная энергия. 1973. Т. 35. № 4. С. 245-246.

158. Обручиков А.В. Разработка методов контроля и прогнозирования работоспособности иодных фильтров для АЭС: дис. ... канд. техн. наук. М., 2011. 125 с.

159. Способ улавливания летучих форм радиоактивного йода и сорбционный материал улавливания летучих форм радиоактивного йода: пат. 2174722 Рос. Федерация. № 99114540/12; заявл. 05.07.1999; опубл. 10.10.2001.

160. Способ получения химического поглотителя: пат. 2290993 Рос. Федерация. № 2005125034/15; заявл. 05.08.2005; опубл. 10.01.2007.

161. Способ получения импрегнированного сорбента: пат. 2461420 Рос. Федерация. № 2011103988/05; заявл. 07.02.2011; опубл. 20.09.2012.

162. Истомин И.А. Разработка и внедрение технологии обращения с йодом-129 в процессе переработки облученного ядерного топлива энергетических реакторов: дис. ... канд. техн. наук. Озерск, 2002. 105 с.

163. Ровный С.И., Пятин Н.П., Истомин И.А. Улавливание  $^{129}\text{I}$  при переработке отработавшего ядерного топлива энергетических установок // Атомная энергия. 2002. Т. 92, № 6. С. 496-497.

164. Method and composition for removing iodine from gases: пат. 4204980А США. № 05/647,333; заявл. 08.01.1976; опубл. 27.05.1980.

165. Sakurai T., Takahashi A. Catalytic Effect of Silver-Impregnated SilicaGel (AgS) on Reaction of Methyl Iodide with Nitrogen Dioxide // Journal of Nuclear Science and Technology. 1994. V.31. № 1. P. 86-87.

166. Сорбент для улавливания летучих форм радиоактивного йода на основе силикагеля: пат. 2346346 Рос. Федерация. № 2007106920/06; заявл.



26.02.2007; опубл. 10.02.2009.

167. Кулюхин С.А., Мизина Л.В., Танащук Н.В., Румер И.А., Коновалова Н.А., Сергеев В.В. Сорбция  $^{131}\text{I}_2$  и  $\text{CH}_3^{131}\text{I}$  из паровоздушной среды пористыми неорганическими сорбентами, содержащими d-элементы // Радиохимия. 2007. Т.49. № 2. С.156-158.

168. Сорбент для улавливания летучих форм радиоактивного йода на основе силикагеля: пат. 2346347 Рос. Федерация. № 2007118739/06; заявл. 22.05.2007; опубл. 10.02.2009.

169. Кулюхин С.А., Коновалова Н.А., Михеев Н.Б., Каменская А.Н., Румер И.А. Выделение радионуклидов йода и цезия, локализованных на гранулированном сорбенте "Физхимин" из паровоздушной фазы // Радиохимия. 2008. Т.50. № 6. С. 561-564.

170. Способ получения сорбента для удаления радионуклидов йода и/или его органических соединений: пат. 2414294 Рос. Федерация. № 2009144592/05; заявл. 01.12.2009; опубл. 20.03.2011.

171. Шарыгин Л.М., Третьяков С.Я., Пономарев В.Г., Боровков С.И., Перехожева Т.Н., Барыбин В.И. Высокотемпературная очистка газов от молекулярного йода и метилйодида неорганическим сорбентом на основе диоксида титана // Атомная энергия. 1992. Т. 73. № 4. С. 312-318.

172. Шарыгин Л.М., Третьяков С.Я., Злоказова Е.И., Коренкова А.В. Высокотемпературная очистка паровоздушных потоков от метилйодида неорганическим сорбентом на основе диоксида титана // Атомная энергия. 1997. Т. 82. № 6. С. 424-428.

173. Способ извлечения серебра из отработанных сорбентов, содержащих йод-129: пат. 2277599 Рос. Федерация. № 2004116098/02; заявл. 26.05.2004; опубл. 10.08.2006.

174. Сорбент для улавливания радиоактивного йода из газовой среды: пат. 2288514 Рос. Федерация. № 2005114198/06; заявл. 11.05.2005; опубл. 27.11.2006.

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

176. Адсорбирующий фильтрующий материал, способ его получения и способ очистки газов от радиоактивных веществ: пат. 2036698 Рос. Федерация. № 93049173/26; заявл. 21.10.1993; опубл. 09.06.1995.

177. Очкин А.В., Бабаев Н.С., Магомедбеков Э.П. Введение в радиозэкологию. М.: ИздАТ, 2003. 200 с.

178. Устинов О. А, Суханов Л. П., Якунин С. А, Растунов Л. Н. Аварийные ситуации на атомных электростанциях, пути их предупреждения и ликвидации последствий // Российский Химический Журнал. 2005. Т. XLIX, № 4. С. 54-60.

179. Алой А.С., Баранов С.В., Логунов М.В., Слюнчев О.М., Харлова А.Г., Царицына Л.Г. Источники  $\gamma$ -излучения с цезием-137 (свойства, производство, применение). Озерск: РИЦ ВРБ ФГУП "ПО "Маяк", 2013. 232 с.

180. Глаголенко Ю.В., Дзекун Е.Г., Медведев Г.М., Ровный С.И., Уфимцев В.П., Захаркин Б.С. Переработка отработавшего ядерного топлива АЭС и жидких радиоактивных отходов на ПО "Маяк" //Атомная энергия. 1997. Т. 83. №. 6. С. 446-452.

181. Глаголенко Ю.В., Ровный С.И., Медведев Г.М., Полуэктов П.П. Разработка технологической схемы обращения с жидкими радиоактивными отходами ПО «Маяк»// Вопросы радиационной безопасности. 2003. №1. С.5-13.

182. Глаголенко Ю.В., Ровный С.И., Медведев Г.М., Шевцев П.П. Переработка отработанного ядерного топлива и обращение с высокоактивными отходами // Охрана природы Южного Урала: областной экологический альманах. 2008. С. 36-41.

183. Плющев В.Е., Степина С.Б., Федоров П.И. Химия и технология редких и рассеянных элементов, ч.1. М.: Высшая школа,1976. 368 с.

184. Способ сорбционного извлечения цезия из природных и

технологических вод: пат. 2065629 Рос. Федерация. № 93038220/25; заявл. 26.07.1993; опубл. 20.08.1996.

185. Иванец А.И., Шашкова И.Л., Дроздова Н.В., Давыдов Д.Ю., Лабко В.С. Сорбция ионов цезия композиционными сорбентами на основе трепела и ферроцианидов меди (II) и никеля (II) // Материалы V Международный интернет-симпозиум по сорбции и экстракции (в процессах переработки минерального сырья) ISSE-2012. Владивосток. 2012. С. 35-38.

186. Милютин В.В., Везенцев А.И., Соколовский П.В., Некрасова Н.А. Сорбция радионуклидов цезия из водных растворов на природных и модифицированных глинах // Сорбционные и хроматографические процессы. 2014. Т. 14. № 5. С. 879-883.

187. Шарыгин Л.М., Гончар В.Ф., Моисеев В.Е. Золь-гель метод получения неорганических сорбентов на основе гидроксидов титана, циркония и олова // Ионный обмен и ионометрия: ежегодник. Л. 1986. № 5. С. 9-29.

188. Ноговицына Е.В. Получение и свойства поверхностно-модифицированных сорбентов для извлечения цезия: автореф. дис. ... канд. хим. наук. Екатеринбург, 2011. 24 с.

189. Способ очистки от радионуклидов водной технологической среды атомных производств: пат. 2399974 Рос. Федерация. № 2009119000/06; заявл. 19.05.2009; опубл. 20.09.2010.

190. Method for the preparation of a cesium-separating sorbent: пат. 6046131А США. № 09/136,044; заявл. 18.08.1998; опубл. 04.04.2000.

191. Способ переработки жидких радиоактивных отходов: пат. 2154317 Рос. Федерация. № 98111584/12; заявл. 17.06.1998; опубл. 10.08.2000.

192. Милютин В.В., Гелис В.М., Дзекун Е.Г., Малых Ю.А. Разработка сорбционной технологии извлечения цезия-137 из растворов от переработки облученного ядерного топлива // Радиохимия. 1995. Т. 37. № 1. С. 92-94.

193. Логунов М.В., Дзекун Е.Г., Скобцов А.С., Курочкин А.И., Глаголенко Ю.В., Ровный С.И., Романовский В.Н., Есимантовский Е.М. Разработка и

опытно-промышленные испытания комплексной экстракционно-осадительной технологии фракционирования жидких высокоактивных отходов ФГУП "ПО "Маяк" // Вопросы радиационной безопасности. 2008. № 4. С. 3-15.

194. Плющев В.Е., Степин Б.Д. Химия и технология соединений лития, рубидия и цезия. М.: Химия, 1970. 408 с.

195. Barrer R.M., McCallum N. Hydrothermal chemistry of silicates. Part IV. Rubidium and cesium aluminosilicates // Journal of Chemical Society London. 1953. V. 1466. P.4029–4035.

196. Mukerji J., Kayal P.B. Reaction of CsNO<sub>3</sub> and RbNO<sub>3</sub> with Natural Aluminosilicates // Material Research Bulletin. 1975. V.10. P.1067-1069.

197. Aloy A.S., Strelnikov A.V., Koltsova T.I. Porous Aluminosilicates as a Filter for High-Temperature Trapping of Cesium-137 Vapor // Abstracts of VIII Finnish-Russian Symposium on Radiochemistry. Turku, Finland: 2009. P. 30-31.

198. Стрельников А.В., Алой А.С., Кольцова Т.И. Алюмосиликатный фильтр для высокотемпературной хемосорбции паров <sup>137</sup>Cs // РАДИОХИМИЯ-2009: Тез. докл. VI Российской конф. по радиохимии. М.: 2009. С. 281.

199. Aloy A.S., Strelnikov A.V. Study of new filters properties for Cs-137 vapor capture at high temperature // Advanced in Science and Technology. 2010. V. 73. P. 171-175.

200. Керамическая губка для концентрирования и отверждения жидких особоопасных отходов и способ ее получения: пат. 2165110 Рос. Федерация. № 99109609/06; заявл. 28.04.1999; опубл. 10.04.2001.

201. Методы отверждения радиоактивных и других опасных отходов: пат. 2190890 Рос. Федерация. № 2000126658/06; заявл. 25.10.2000; опубл. 10.10.2002.

202. Кизильштейн Л.Я., Дубов Н.В., Шпицглюз А.Л., Парада С.Г. Компоненты зол и шлаков ТЭЦ. М.: Энергоатомиздат, 1995. 176 с.

203. Алюмосиликатный фильтр для высокотемпературной хемосорбции паров цезия: пат. 2498430 Рос. Федерация № 2012103302/07; заявл. 31.01.2012;

опубл. 10.11.2013.

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

205. Are purification method for capturing cesium of radionuclides: пат. 2013003131 Япония. № 20110148654; заявл. 2011.06.17; опубл. 2013.01.07.

206. Park J.J., Chun K.S., Shin J.M., Kim J.H., Park H.S. A Study on the Utilization of Fly Ash as a Trapping Material of Gaseous Cesium (I) – Trapping Characteristics of Gaseous Cesium by a Thermal Analyzer // Journal of Korean Solid Wastes Engineering Society. 1996. V. 13. P. 865.

207. Shin J.M., Park J.J. Trapping Characteristics of Cesium in Off-Gas Stream Using Fly Ash Filter // Korean Journal of Chemical Engineering. 2001. V.18. № 6. P.1010-1014.

208. Shin J.M., Park J.J., Song K.- Ch. Cesium Trapping Characteristics on Fly Ash Filter According to Different Carrier Gas / Proceedings of Intern. Conf. “Global’07”. Boise, Idaho, USA. 2007. P.610-614.

209. Filter type trapping agent for volatile cesium compound and trapping method for volatile cesium compound thereof: пат. 8298503 США. № 2100871215; заявл. 30.08.2010; опубл. 30.10.2012.

210. Filter type collecting material for collecting volatile cesium compound and method of collecting volatile cesium using the same: пат. 5025773 Япония. № 20100193397; заявл. 31.08.2010; опубл. 12.09.2012.

211. Способ иммобилизации радиоактивных отходов в минералоподобной матрице: пат. 2439726 Рос. Федерация. № 2010127598/07; заявл. 02.07.2010; опубл. 10.01.2012.

212. Ковальский А.М., Ахметжанова Г.М., Котельников А.Р. "Двуслойные" керамические матричные материалы для фиксации радионуклидов на основе каркасных алюмосиликатов // Тез. Всероссийского молодежного научного

семинара по фундаментальным проблемам радиохимии и атомной энергетики. Нижний Новгород: 2000. С.37-38.

213. Котельников А.Р., Суворова В.А., Тихомирова В.И., Ахмеджанова Г.М., Десятова Т.А., Ковальский А.М. Минеральные матричные материалы для иммобилизации радионуклидов // В сб. Экспериментальная минералогия: некоторые итоги на рубеже столетий. М.: Наука. 2004. Т. 2. С. 209-240.

214. Стефановский С.В., Лащенкова Т.Н., Князев О.А. и др. Плавленые керамики типа Synroc для иммобилизации Cs/Sr фракции высокоактивных отходов // Вопросы радиационной безопасности. 2003. № 3. С. 3-11.

215. Способ иммобилизации радиоактивных отходов в минералоподобной матрице. пат. 2439726 Рос. Федерация. № 2010127598/07; заявл. 02.07.2010; опубл. 10.01.2012.

216. Тищенко С.В., Козлов А.И., Грунский В.Н., Беспалов А.В. Гидравлическое сопротивление шликерного ВПЯМ // Химическая промышленность сегодня. 2005. № 2. С. 42-51.

217. Method of preparing cellular materials: пат. 2191658 США. № US2191658; заявл. 22.01.1938; опубл. 27.02.1940.

218. Process for making foamlike mass of metal: пат. 2434775 США. № US2434775 A; заявл. 08.05.1943; опубл. 20.01.1948.

219. Method of producing metal foam: пат. 2751289 США. № US2751289 A; заявл. 08.10.1951; опубл. 19.06.1956.

220. Method for preparing a catalytic metal foam and use thereof: пат. 2895819 США. № US2895819 A; заявл. 03.09.1957; опубл. 21.07.1959.

221. Андрианов Н.Т., Балкевич В.Л., Беляков А.В., Власов А.С., Гузман И.Я., Лукин Е.С., Мосин Ю.М., Скидан Б.С. Химическая технология керамики. М.: РИФ "Стройматериалы", 2012. 496 с.

222. Studart A.R., Gonzenbach U.T., Tervoort E., Gauckler L.J. Processing routes to macroporous ceramics: a review // Journal of American Ceramic Society. 2006. V. 89. № 6. P. 1771-1789.

223. Способ получения высокопористого материала: пат. 2408741 Рос. Федерация. № 2008151496/02; заявл. 25.12.2008; опубл. 10.01.2011.

224. Неизвестная С.В. Оптимизация технологии получения высокопористых блочных изделий на основе алюмосиликатных мезопористых материалов: дис. ... канд. техн. наук. Тамбов, 2013. 162 с.

225. Method of making porous ceramic articles: пат. 3090094 США. № US3090094 A; заявл. 21.02.1961; опубл. 21.05.1963.

226. Данченко Ю.В., Анциферов В.Н., Саваков Д.И. Композиционные материалы на основе сетчато-ячеистых структур // Физика и химия обработки материалов. 1998. № 2. С. 84-89.

227. Способ получения пористого металла: а.с. 577095 СССР. № 2356684; заявл. 03.05.1976; опубл. 25.10.1977.

228. Анциферов В.Н., Горячковский Ю.Г., Шалагинов Ю.А. Высокопористые проницаемые керамические и огнеупорные материалы // Тез. докл. науч.-тех. семинара "Применение спеченных и композиционных материалов в машиностроении". Пермь. 1977. С. 27-28.

229. Состав для изготовления пористого проницаемого керамического материала с высокой термостойкостью: пат. 2101259 Рос. Федерация. № 96118080/03; заявл. 11.09.1996; опубл. 10.01.1998.

230. Способ получения неорганического фильтрующего материала: а.с. 1480855 СССР. № 4252282; заявл. 28.05.1987; опубл. 23.05.89.

231. Способ получения пористых керамических изделий для каталитического носителя: а.с. 1668342 СССР. № 4627008; заявл. 27.12.1988; опубл. 07.08.91.

232. Состав шихты для высокопористого материала с сетчато-ячеистой структурой для носителей катализаторов: пат. 2233700 Рос. Федерация. № 2002115439/04; заявл. 11.06.2002; опубл. 10.08.2004.

233. Способ изготовления высокопористых ячеистых керамических изделий: пат. 2294317 Рос. Федерация. № 2004129682/03; заявл. 14.10.2004;

опубл. 27.02.2007.

234. Способ изготовления высокопористых ячеистых керамических изделий: пат. 2377224 Рос. Федерация. № 2008114080/03; заявл. 14.04.2008; опубл. 27.12.2009.

235. Способ изготовления высокопористых ячеистых керамических изделий: пат. 2475464 Рос. Федерация. № 201112106603/03; заявл. 26.05.2011; опубл. 20.02.2013.

236. Incera Garrido G. Mass and momentum transfer upon flow through solid sponges: Dissertation (PhD thesis). University of Karlsruhe. 2009. 162 p.

237. Gibson, L. J., Ashby M. F. Cellular Solids: Structure and Properties. 2nd Edition. United Kingdom: Cambridge University Press, 1997. 528 p.

238. Kwon Y.W., Cooke R.E., Park C. Representative unit-cell models for open-cell metal foams with or without elastic filter // Materials Science Engineering A. 2003. V.343. № 1-2. P. 63-70.

239. Анциферов В.Н., Беклемышев А.М., Гилев В.Г., Порозова С.Е., Швейкин Г.П. Проблемы порошкового материаловедения. Часть II. Высокопористые проницаемые материалы. Екатеринбург: УрО РАН, 2002. 262 с.

240. Козлов И.А. Промышленная технология блочных высокопористых ячеистых материалов, носителей с регулируемыми свойствами и катализаторов на их основе: дис. ... канд. техн. наук. М., 2009. 162 с.

241. Евдокимов П.В. Двойные фосфаты  $\text{Ca}_{(3-x)}\text{M}_{2x}(\text{PO}_4)_2$  (M = Na, K) как основа макропористой биокерамики со специальной архитектурой: дис. ... канд. хим. наук. М., 2014. 154 с.

242. Крылов О.В. Гетерогенный катализ. М.: ИКЦ «АКАДЕМКНИГА», 2004. 679 с.

243. Molten metal filter: пат. 3893917 США № US3893917 А; заявл. 02.01.1974; опубл. 08.07.1975.

244. Староверов Ю.С., Чернов Ю.А. Применение пенокерамических фильтров в литейном производстве за рубежом // Огнеупоры. 1992. №1. С.38-40.



245. Кульметьева В. Б., Порозова С.Е., Матыгуллина Е.В. Применение пенокерамических фильтров с модифицирующим эффектом при фильтрации серого чугуна // Конструкции из композиционных материалов. 2006. № 4. С.143-147.

246. Керамический фильтр для фильтрации расплавленного металла и способ его изготовления: пат. 2315650 Рос. Федерация. № 2004137488/15; заявл. 27.05.2003; опубл. 27.01.2008.

247. Шабанова Н.А., Саркисов П.Д. Основы золь-гель технологии нанодисперсного кремнезема. М.: ИКЦ "Академкнига". 2004. 208 с.

248. Грунский В.Н., Беспалов А.В., Гаспарян М.Д., Новоселов А.С. Керамический сверхкислотный высокопористый ячеистый катализатор для процесса восстановления 2<sup>1</sup>,4<sup>1</sup>,4-тринитробензанилида // Огнеупоры и техническая керамика. 2014. № 6. С. 45-49.

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

250. Магомедбеков Э.П., Козлов А.И., Кезиков А.Н., Грунский В.Н., Ревина А.А. Радиационно-химический синтез стабильных наночастиц палладия и их каталитические свойства // Тез. конф. "Прикладные аспекты химии высоких энергий". М. 2004. С.63-64.

251. Козлов А.И. Блочные ячеистые катализаторы в жидкофазных процессах восстановления и нитрования ароматических соединений: дис. ... докт. техн. наук. М., 2006. 348 с.

252. Козлов А.И., Збарский В.Л., Грунский В.Н. Блочные ячеистые катализаторы и перспективы их использования в химии и технологии нитросоединений: учебное пособие. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева. 2009. 119 с.

253. Козлов А.И., Збарский В.Л., Грунский В.Н., Ильин А.С., Комаров А.А. Жидкофазное восстановление нитробензола на блочных ячеистых

катализаторах // Химическая промышленность сегодня. 2005. №3. С. 14-17.

254. Татарина И.Н., Беспалов А.В., Грунский В.Н., Козлов А.И. Новая технология получения триаминабензанилида с использованием блочных высокопористых катализаторов // Успехи в химии и химической технологии: Сб. науч. тр. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева. 2007. Т.21. №12. С.54-57.

255. Способ получения катализатора селективного гидрирования органических соединений: пат. 2532659 Рос. Федерация. № 2013122535/04; заявл. 16.05.2013; опубл. 10.11.2014.

256. Способ получения катализатора жидкофазного гидрирования 2',4',4'-тринитробензанилида: пат. 2532733 Рос. Федерация. № 2013127522/04; заявл. 18.06.2013; опубл. 10.11.2014.

257. Беспалов А.В., Грунский В.Н., Козлов А.И., Татарина И.Н., Ванчурин В.И. Гидравлические свойства регулярных, нерегулярных структур и структур типа ВПЯМ при малых скоростях фильтрации жидкости // Химическая промышленность сегодня. 2005. № 3. С. 9-14.

258. Анциферов В.Н., Овчинникова В.И., Порозова С.Е., Федорова И.В. Высокопористые ячеистые проницаемые материалы // Стекло и керамика. 1986. № 9. С. 19-20.

259. Peng Y., Richardson J.T. Properties of ceramic foam catalyst supports one dimensional and two-dimensional heat transfer correlations. // Applied Catalysis A: General. 2004. V. 266. P. 235-244.

260. Игнатенкова В.В., Беспалов А.В., Грунский В.Н. Расчет внешней поверхности высокопористых ячеистых носителей // Энциклопедия инженера-химика. 2011. № 5. С.37-39.

261. Richardson J.T., Peng Y., Remue D. Properties of ceramic foam catalyst supports: pressure drop // Applied Catalysis A: General. 2000. V. 204. № 1. P. 19-32.

262. Moreira E.A., Innocentini D.M., Coury J.R. Permeability of ceramic foams to compressible and incompressible flow // Journal of European Ceramic Society. 2004. V. 34. P. 3209-3218.

263. Кулаков С.В. Моделирование структуры высокопористых ячеистых материалов. Перспективные материалы. 2000. № 3. С. 22-26.
264. Малиновская О.А., Бесков В.С., Слинко М.Г. Моделирование каталитических процессов на пористых зернах. Новосибирск: Наука, 1975. 264 с.
265. Бесков В.С. Общая химическая технология. Учебник для вузов. М.: ИКЦ «АКАДЕМКНИГА», 2005. 470 с.
266. Боресков Г.К. Гетерогенный катализ. М.: Наука, 1986. 304 с.
267. Беспалов А.В., Шинковская Е.Ю., Бесков В.С., Волынкин Ю.А. Об оптимальных размерах блочного катализатора // Журнал прикладной химии. 1990. Т. 63. № 8. С. 1658-1662.
268. Федоров А.А. Высокопроницаемые ячеистые катализаторы. Синтез и свойства: автореф. дис. ... докт. хим. наук. Екатеринбург, 1994. 39 с.
269. Саулин Д.В., Пузанов И.С., Кетов А.А., Островский С.В. Теплоперенос в слое блочных каталитических носителей // Журнал прикладной химии. 1998. Т. 71. Вып. 2. С. 276-282.
270. Леонов А.Н., Сморгыо О.Л., Ромашко А.Н., Дечко М.М., Кетов А.А., Новиков Л.А., Танкович В.С. Сравнительная оценка свойств блочных носителей сотового и ячеистого строения с точки зрения использования в процессах каталитической очистки газов // Кинетика и катализ. 1998. Т. 39. № 5. С. 691-700.
271. Дьяков М.В., Козлов А.И., Лукин Е.С. Комаров А.А., Меркин А.А. Селективное восстановление оксидов азота аммиаком на блочном ячеистом катализаторе // Стекло и керамика. 2004. № 3. С. 20-21.
272. Ильин А.П., Прокофьев В.Ю. Физико-химическая механика в технологии катализаторов и сорбентов. Иваново: ГОУВПО "ИГХТУ", 2004. 316 с.
273. Официальный сайт Компании ООО ТК «Руф Фоам®». [Электронный ресурс]. URL: <http://www.rooffoam.ru/peno/rppu/regicell/index.shtml> (дата обращения: 15.09.2015).

274. Бакунов В.С., Беляков А.В., Лукин Е.С., Шаяхметов У.Ш. Оксидная керамика: спекание и ползучесть. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2007. 584 с.
275. Рутман Д.С., Торопов Ю.С., Плинер С.Ю., Неуймин А.Д., Полежаев Ю.М. Высокоогнеупорные материалы из диоксида циркония. М.: Metallurgia, 1985. 136 с.
276. Хорошавин Л.Б., Перепелицын В.А., Кононов В.А. Магнезиальные огнеупоры. М.: Интернет Инжиниринг, 2001. 576 с.
277. Физико-химические свойства окислов. Справочник / Самсонов Г.В. [и др.]. 2-е изд., перераб. и доп. М.: Metallurgia, 1978. 472 с.
278. Диаграммы состояния систем тугоплавких оксидов. Справочник. Вып. 5. Двойные системы. Ч.1 / Под ред. Галахова Ф.Я. Л.: Наука, 1985.
279. Состав шихты для высокопористого керамического материала с сетчато-ячеистой структурой: пат. 2525396 Рос. Федерация. № 2013103550/04; заявл. 28.01.2013; опубл. 10.08.2014.
280. Масленникова Г.Н., Харитонов Ф.Я., Дубов И.В. Расчеты в технологии керамики. М.: Стройиздат. 1984. 200 с.
281. Лукин Е.С., Андрианов Н.Т. Технический анализ и контроль производства керамики. М.: Стройиздат, 1986. 272 с.
282. Гузман И. Я. Практикум по технологии керамики. Учебное пособие. М.: Стройиздат, 2004. 186 с.
283. Власов А.С., Дрогин В. Н., Ефимовская Т. В. Лабораторный практикум по микроскопическим и рентгеновским методам исследования керамики. М.: МХТИ им. Д.И.Менделеева, 1980. 64 с.
284. Гоулдстейн Дж., Ньюбери Д., Эчлин П., Фиори Ч., Лифшин Э. Растровая электронная микроскопия и рентгеновский микроанализ. Т. 1: Пер. с англ./ Под ред. Петрова В.И. М.: Мир, 1984. 303 с.
285. Рид С. Дж. Б. Электронно-зондовый микроанализ и растровая электронная микроскопия в геологии: Пер. с англ./ Под ред. Петрова Д.Б., Романенко И.М., Ревенко В.А. М.: РИЦ "Техносфера", 2008. 240 с.

286. Pecharsky V.K., Zavalij P.Y. Fundamentals of powder diffraction and structural characterization of materials. USA, New York: Springer, 2005. 713 p.
287. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. М.: Мир, 1984. 310 с.
288. Buciuman F.C., Kraushaar-Czametcki B. Ceramic foam monoliths as catalyst carriers. 1. Adjustment and description of morphology. Industrial Engineering Chemistry Research. 2003. V. 42. p. 1863-1869.
289. Способ получения керамических блочно-ячеистых фильтров-сорбентов для улавливания газообразных радиоактивных и вредных веществ: пат. 2474558 Рос. Федерация. № 2010149294/03; заявл. 02.12.2010; опубл. 10.02.2013.
290. Вансовская К. М. Металлические покрытия, нанесенные химическим способом. Л.: Машиностроение, 1985. 105 с.
291. Шалкаускас М., Вашкялис А. Химическая металлизация пластмасс. Л.: Химия, 1985. 143 с.
292. Ильин В.А. Металлизация диэлектриков. Л.: Машиностроение, 1977. 80 с.
293. Gasparyan M.D., Grunskii V.N., Bepalov A.V., Popova N.A., Bagramyan T.A., Grigoryan N.S., Abrashov A.A., Arkhipushkin I.A. Ceramic High-Porosity Honeycomb Catalysts for the Oxidation of Hydrogen Isotopes with a Deposited Palladium Active Layer // Glass and Ceramics. 2015. V. 71. № 9. P. 320-323.
294. Сендеров Э.Э., Хитаров Н.И. Цеолиты, их синтез и условия образования в природе. М.: Наука, 1970. 395 с.
295. Брек Д. Цеолитовые молекулярные сита. М.: Мир, 1976. 781 с.
296. Зайцева Л.А., Ерохин С.Н., Симаненков С.И. Возможности применения гидрофобных цеолитов для очистки воздуха от вредных примесей // Химическая физика. 2012 Т. 31. № 10. С. 1-4.
297. Способ получения керамических высокопористых блочно-ячеистых

материалов: пат. 2571875 Рос. Федерация. № 2014153629/03; заявл. 29.12.2014; опубл. 27.12.2015.

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

299. Официальный сайт компании Johnson Matthey Process Technologies. Продукция: катализаторы. [Электронный ресурс]. URL: <http://www.jmprotech.com/oxidation-catalysts-johnson-matthey> (дата обращения 15.10.2015).

300. Marunich S.A., Pak Yu.S., Розенкевич М.Б. Application of the Phase Isotopic Exchange of Water for the Purification of Air in Industrial Areas from Tritium. I. // Theoretical Foundation of Chemical Engineering. 2010. V.44. № 5. P. 919-923.

301. Marunich. S.A., Pak Yu.S., Rozenkevich M.B. Application of the Phase Isotopic Exchange of Water to the Purification of Air in Industrial Areas from Tritium. II. // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. 2011. V.45. № 4. P. 556-560.

302. Официальный сайт компании Sulzer. Подразделение Chemtech. Продукты и услуги: технология сепарации. [Электронный ресурс]. URL: <http://www.sulzer.com/ru/Products-and-Services/Separation-Technology/Structured-Packings/Gauze-Packings-BX-CY-BXPlus-AYPlus-DC-Hyperfil-and-Multifil> (дата обращения: 15.10.2015).

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

304. Сокольский Д.В., Друзь В.А. Введение в теорию гетерогенного катализа. М.: Высшая школа, 1981. 215 с.

305. Способ приготовления катализатора для окисления водорода: пат. 2546120 Рос. Федерация. № 2014103174/04; заявл. 31.01.2014; опубл. 10.04.2015.

306. Беспалов А.В., Дёмин В.В., Бесков В.С. Гидравлическое сопротивление катализатора различных геометрических форм и размеров // Теоретические основы химической технологии. 1991. Т.25. № 4. С. 533-541.

307. Физические величины. Справочник / Григорьев И.С. [и др.]. М.: Энергоатомиздат, 1991. 1234 с.

308. Букин А.Н. Оптимизация процесса дитритизации газов с относительной влажностью меньше 100% методом фазового изотопного обмена: дис. ... канд. техн. наук. М., 2014. 159 с.

309. [Электронный ресурс]. URL: <http://www.teledyne-ai.com/pdf/moistureconversion.pdf> (дата обращения: 05.01.2016).

310. Международная шкала ядерных событий (ИНЕС). Руководство для пользователей / Пер. с англ. и ред. Жука Ю.К. МАГАТЭ. Вена. 2001. 88 с.

311. Огородников Б.И. Физико-химические характеристики радиойода в атмосфере после аварии на Чернобыльской АЭС // Атомная техника за рубежом. 1999. № 11. С.3-12.

312. Правила устройства и эксплуатации систем вентиляции, важных для безопасности, атомных станций: НП-036-02: Федеральные нормы и правила в области атомной энергии. М.: Госатомнадзор России, 2002. 12 с.

313. Растунов Л. Н., Магомедбеков Э. П., Обручиков А. В., Ломазова Л. А. Оценка толщины слоя сорбента в йодных фильтрах // Атомная энергия. 2011. Т. 110. № 1. С. 55-58.

314. ГОСТ Р 54443-2011. Сорбенты йодные для атомных электростанций. Метод определения индекса сорбционной способности.

315. Гаспарян М.Д., Магомедбеков Э.П., Обручиков А.В., Меркушкин А.О., Грунский В.Н., Беспалов А.В., Попова Н.А., Ваграмян Т.А., Григорян Н.С., Осипенко А.Г. Улавливание метилйодида на керамических

высокопористых блочно-ячеистых сорбентах в инертной среде // Химическая промышленность сегодня. 2015. № 4. С. 34-42.

316. Вредные химические вещества: Углеводороды, галогенпроизводные углеводородов. Справочник /Филов В.А. [и др.]. Л.: Химия, 1990. С. 603-605.

317. Ларин И. К., Спасский А. И., Трофимова Е. М., Туркин Л. Е. Экспериментальное доказательство увеличения скорости реакции монооксида йода с монооксидом хлора на поверхности реактора // Кинетика и катализ. 2003. Т. 44. № 2. С. 218-226.

318. Кулюхин С. А., Кулемин В. В., Румер И. А., Коновалова Н. А. Исследование процесса разложения  $\text{CH}_3^{131}\text{I}$  в газовой фазе под действием УФ излучения // Радиохимия. 2005. Т. 47. № 3. С. 269-273.

319. Калинин Н. Н., Колядин А. Б., Металиди М. М., Вяткин В. Е. Разложение радиоактивного метилйодида в поле электрического разряда // Радиохимия. 2011. Т. 53. № 2. С. 175-177.

320. Weber C.F., Beahm E.C., Kress T.S. Models of iodine behaviour in reactor containments // Oak Ridge National Laboratory. Report ORNL/TM-12202. 107 p.

321. Lorenz R.A., Osborne M.F., Collins J.L., Manning S.R., Malinauskas A.P. Behaviour of Iodine, Cesium Oxide, and Cesium Iodide in Steam and Argon // Oak Ridge National Laboratory. Report ORNL/NUREG/TM-25, 1976. 45 p.

322. Кулюхин С. А., Мизина Л. В., Румер И. А., Коновалова Н. А. Термическое разложение  $\text{CH}_3^{131}\text{I}$  в газовом потоке // Радиохимия. 2013. Т. 55. № 4. С. 334-338.

323. Лидин Р.А., Молочко В.А., Андреева Л.Л. Химические свойства неорганических веществ. М.: Химия, 1997. 480 с.

324. Ягодкин И.В., Мартынов П.Н., Паповянц А.К., Осипов В.П., Мельников В.П., Посаженников А.М., Кулюхин С.А., Рыбкин Н.И., Достижения в области создания новых фильтроматериалов и фильтровального оборудования для АЭС // Материалы ярмарки инновац. решений для реализации проектов "АЭС-2006" и "Новая технологическая платформа". М.



2007. С. 108-110.

325. Adi T., Vance E.R. CsAlSi<sub>5</sub>O<sub>12</sub>: a possible host for <sup>137</sup>Cs immobilization // Journal of Materials Science. 1982. V. 17. № 3. P. 849-855.

326. Верещагина Т.А. Микросферические сорбенты на основе ценосфер для иммобилизации жидких радиоактивных отходов в минералоподобной форме: автореф. дис. ... докт. хим. наук. Красноярск, 2013. 40 с.

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

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

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

330. Фильтры ФАРТОС. Справ. изд. / Соколов В.Н. [и др.]. М.: ЦНИИАтоминформ, 1984. 72 с.

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

332. Новый справочник химика и технолога. Радиоактивные вещества. Вредные вещества. Гигиенические нормативы /Аликбаева Л.А. [и др.]. СПб.: Проффессионал, 2005. 1142 с.

333. Ужов В.Н., Мягков Б.И. Очистка промышленных газов фильтрами.

М.: Химия, 1970. 318 с.

334. ГОСТ Р 51251-99. Фильтры очистки воздуха.

335. Ягодкин И.В., Мартынов П.Н., Мельников В.П., Посаженников А.М., Паповянец А.К., Осипов В.П., Гришин А.Г. Современное фильтрационное оборудование и новые материалы по очистке воздуха на АЭС от радиоактивных примесей // Доклад на VI Межд. конф. "Воздух 2010". СПб. 2010. 22 с.

336. Мартынов П.Н., Посаженников А.М., Ягодкин И.В. Исследование поведения аэрозолей в газовых контурах реакторных установок с тяжелым теплоносителем // Известия высших учебных заведений. Ядерная энергетика. 2007. № 1. С. 152-158.

337. Шутилов А.А. Синтез и исследование наноструктурированных носителей на основе  $TiO_2$  и их использование в нанесенных платиновых катализаторах окисления CO: дис. ... канд. хим. наук. Новосибирск, 2008. 143 с.

338. Зенковец Г.А., Гаврилов В.Ю., Крюкова Г.Н., Цыбуля С.В. Влияние условий термообработки оксидных ванадийтитановых катализаторов на формирование пористой структуры // Кинетика и катализ. 1998. Т. 39. № 1. С. 122-127.

339. Волкович В.А., Мальцев Д.С., Ямщиков Л.Ф., Осипенко А.Г., Распопин С.П., Кормилицын М.В. Исследование методом ЭДС растворимости урана в эвтектическом сплаве галлий-индий // Расплавы. 2012. № 5. С. 80-87.

340. Беляков А. В. Коррозионная стойкость тугоплавких неметаллических и силикатных материалов: учеб. пособие. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2008. 160 с.

## ПРИЛОЖЕНИЕ П1



ПРЕДПРИЯТИЕ ГОСКОРПОРАЦИИ «РОСАТОМ»

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ  
УНИТАРНОЕ ПРЕДПРИЯТИЕ  
"ПРОИЗВОДСТВЕННОЕ  
ОБЪЕДИНЕНИЕ  
"МАЯК"

ФГУП «ПО «МАЯК»  
Завод 235

Центральная заводская лаборатория

АКТ

31.03.2015 № 23.1/1682

На № \_\_\_\_\_ от \_\_\_\_\_

Результаты опытно-  
промышленных испытаний высо-  
котемпературного фильтра

УТВЕРЖДАЮ

Главный технолог – заместитель  
генерального директора

С.М.А. Валеев

02.04.2015



Согласно техническому решению исх. №2.2.235/64дсп в апреле-мае 2012 года в цехе 3 завода 235 на установке 8А были проведены экспериментальные работы по получению источников с активной частью из цезийалюмофосфатного стекла (ЦАФС). Установка, предназначенная для варки цезийсодержащих стекол расположена в камере ГЦ-4 и состоит из иридиевого тигля с донным сливом (фильерой), нагревателей тигля и фильеры, верхней крышки тигля с термопарой и газоходом.

Важным фактором, с точки зрения безопасности производства, является унос цезия-137 в газовую фазу в процессе термообработки. При синтезе ЦАФС потери цезия с газовой фазой могут достигать нескольких процентов, поэтому организация мер по локализации парогазовой фазы и аэрозолей представляется крайне актуальной задачей ввиду высокой удельной активности исходного продукта (до 2200 Ки на одну загрузку).

Газоочистка установки 8А предназначена для предотвращения повышенных газоаэрозольных выбросов в атмосферу из технологических сдувок аппаратов, из камер, из трубных ниш, каньонов аппаратов и установки мойки манипуляторов.

Вентиляционный воздух из камеры проходит двухступенчатую систему газоочистки, состоящую из последовательно расположенных барботёр-конденсатора, холодильника, двух цепочек последовательно установленных стекловолоконистых фильтров ФАРТОС-500Н (первая ступень) и фильтров Петрянова Ду-200 (вторая ступень). Далее очищенный воздух удаляется в атмосферу.

Линия очистки вакуумного воздуха, состоит из двух последовательно расположенных фильтров ФАРТОС-500Н.

В парогазовой фазе, отводимой из тигля, цезий-137 находится на (99,94±0,05)% в аэрозольном и на (0,05±0,04)% в газообразном виде. Аэрозоль-



ная фракция цезия-137 на 99,99% может быть уловлена вентиляционной системой газоочистки и фильтрами системы вакуумных сдувок. Однако газообразная фракция цезия-137 является трудноулавливаемой стандартными газоочистными фильтрами. Малоэффективными оказываются в этом случае холодильник и барботеры, предусмотренные в локальной газоочистке. Они снижают температуру отходящих газов, но не переводят их в аэрозольную фазу.

В соответствии с п. 2 дополнения к плану НИОКР на 2011 год исх. №2.5.2/2884 от 09.05.2011 ООО "ЦИТ "СПЕЦКЕРОКОМ" (прежнее наименование ООО «НПФ «БакорСпецПром») совместно с РХТУ им. Д.И. Менделеева разработали КД и изготовили опытный образец фильтра ВПЯФ-Ц.361490.001 для улавливания цезия-137 с устройством нагрева (трубчатая печь сопротивления), приборным блоком с терморегуляторами и пятью сменными фильтрующими элементами в керамическом корпусе. В одном фильтреэлементе расположены 3 фильтра-сорбента на основе керамических высокопористых ячеистых материалов (ВПЯМ) с аморфным алюмосиликатным активным слоем. Размеры блочных фильтров-сорбентов: диаметр 35мм, высота 50 мм, масса одного фильтра-сорбента ~ 18 г, сорбционная емкость по  $Cs_2O$  составляет в среднем 0,2 г/г.

Опытный фильтр был доставлен в цех 3 завода 235, где в феврале 2012 года были проведены его испытания в различных режимах в камере ГЦ-4 при проведении опытных работ по получению источников на основе ЦАФС.

Паровоздушная смесь из тигля с расплавом стекла по газоходу направлялась на опытный высокотемпературный фильтр с керамическими высокопористыми блочно-ячеистыми фильтрами-сорбентами, где связывается газообразная фракция цезия, затем воздух охлаждается в дефлегматоре, проходит через регулировочный вентиль и ротаметр контроля расхода, попадая в барботёр, заполненный водой, выбрасывается в систему газоочистки (рисунок 1).

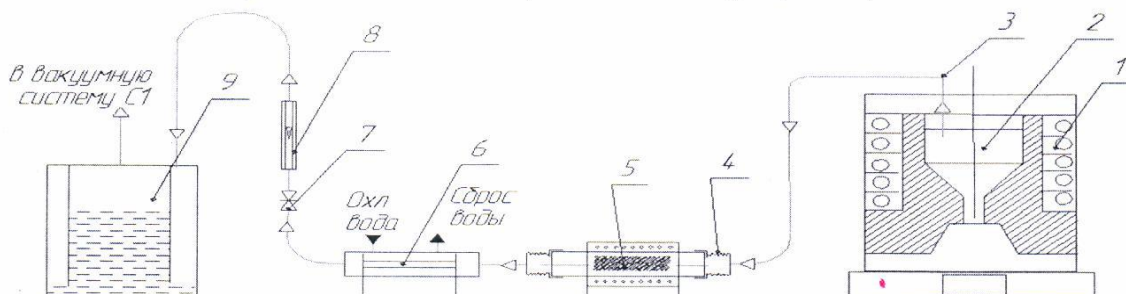


Рисунок 1 – Локальная система газоочистки печи для варки стекла: 1 – Электрическая печь сопротивления; 2 – тигель; 3 – газоход из нержавеющей стали; 4 – переходник сильфонный из нержавеющей стали; 5 – опытный высокотемпературный керамический фильтр; 6 – дефлегматор; 7 – вентиль ручной регулировочный; 8 – ротаметр типа РМ-0,63 ГУЗ; 9 – барботер водный.

Температура варки стекла находилась в пределах  $900 \div 1100^{\circ}C$ . Температура внутри фильтреэлемента поддерживалась терморегулятором в выбранном рабочем интервале  $850 \pm 50^{\circ}C$ , оптимальном для полного протекания процесса хемосорбции цезия. Расход потока отходящих газов в систему газоочистки составлял 3-5 л/мин, что соответствует скорости газового потока через фильтреэлемент ~ 0,05-0,1 м/с.

За время испытаний было наработано 10 партий ЦАФС, содержащих в среднем по 2000 Ки  $^{137}Cs$ . Через 5 операций варки фильтреэлемент был заменен. В период проведения опытных операций осуществлялся оперативный контроль



величины выброса после вентиляционной системы камер и вакуумной системы с помощью системы МАИС-Д. Превышения установленных контрольных уровней поступления цезия в точке КРБ не наблюдали в течение всех операций, что позволяет заключить: газообразная фракция цезия, поступающая на испытываемую систему газоочистки, практически полностью улавливалась на керамических фильтрах-сорбентах.

Для проверки эффективности улавливания цезия после пяти операций варки ЦАФС корпус первого фильтрэлемента был разобран (механически разрушен внутри камеры), а активность отдельных фрагментов ВПЯС была измерена дозиметром ДКС-АТ5350.

Результаты измерений составили:

- для первого по ходу газа блочно-ячеистого фильтра-сорбента – 5,8 Ки цезия-137;

- для второго – 2,4 Ки;

- для третьего – 0,5 Ки.

За пять операций варки (около 10000 Ки  $^{137}\text{Cs}$ ) на одном фильтрэлемента накоплено около 10 Ки цезия-137. Таким образом, экспериментальная летучесть паров цезия составила ~ 0,1%. Общий унос цезия-137 в аэрозольном и газообразном состоянии оценивается в 2–3% (200–300 Ки). При принятом содержании газообразного цезия в общем уносе, равном 0,05%, расчетная величина летучести паров  $^{137}\text{Cs}$  составит 0,1–0,15%, что коррелируется с экспериментально определенной величиной.

В марте 2015 года в соответствии с планом мероприятий «По продолжению опытно-промышленных работ по совершенствованию технологии изготовления источников с радионуклидом цезий-137», исх. №2.3.1/1002 от 25.02.2014 года, на установке 8А были проведены повторные испытания системы локальной газоочистки, оборудованной экспериментальным фильтром ВПЯФ-Ц.361490.001 с новым картриджным фильтрэлементам.

За пять операций варки было наварено 312,26 г стекла с общей активностью 2000 Ки. В период проведения опытных операций осуществлялся оперативный контроль величины выброса после вентиляционной системы камер и вакуумной системы с помощью системы МАИС-Д. Превышения установленных контрольных уровней поступления цезия в точке КРБ также не наблюдалось в течение всех операций.

Таким образом, результаты опытно-промышленных испытаний установки для варки ЦАФС в процессе производства ИИИ с экспериментальным фильтром в составе системы локальной газоочистки для локализации радионуклида  $^{137}\text{Cs}$  показали высокую эффективность керамических высокопористых блочно-ячеистых фильтров-сорбентов в процессе улавливания парогазовой фракции цезия, что позволило существенно снизить нагрузку на штатную систему газоочистки и обеспечить величину выброса ниже нормы.

От ФГУП ПО "Маяк":

Заместитель директора радиохимического завода – начальник перерабатывающего производства

Заместитель главного инженера радиохимического завода по науке, к.т.н



К.В. Бугров



К.К. Корченкин

Заместитель начальника ЦЗЛ  
по науке, к.т.н

М.В. Логунов

Заместитель начальника ЦЗЛ, к.т.н

И.А. Истомин

И.о. начальника технологической лаборатории  
по обращению с РАО

Ю.А. Занора

Инженер-технолог

С.В. Степанов

От ООО "ЦИТ "СПЕЦКЕРОКОМ"

Директор, к.т.н

М.Д. Гаспарян

От РХТУ им. Д.И. Менделеева

Заведующий кафедрой Общей  
химической технологии, д.т.н.

В.Н. Грунский





### Основные сведения об изделии

Наименование изделия - Фильтр для локализации радиоактивного цезия  
 Обозначение изделия - ВПЯФ-Ц.361490.001  
 Заводской номер изделия - ВПЯФ-Ц.361490.001

Фильтр предназначен для высокотемпературного улавливания газообразного радиоактивного цезия на высокопористых блочно-ячеистых сорбционно-фильтрующих элементах с алюмосиликатной активной подложкой.

### Основные технические данные

Основные технические данные фильтра приведены в таблице п.1.

Таблица п.1.

Технические данные фильтра ВПЯФ-Ц.361490.001

№ п/п	Наименование параметров	Величина и тип параметров
1	габаритные размеры фильтра	450 × 185 × 270 мм
2	масса фильтра	18,8
3	размеры картриджных фильтрэlementов	длина – 450 мм, диаметр – 45/10 мм
4	количество фильтров-сорбентов в 1 фильтрэlementе	3
5	габаритные размеры приборного бокса	400 × 240 × 130 мм
6	масса приборного бокса	8,8 кг
7	напряжение питания	630 В
8	номинальная мощность	212 Вт
9	температура процесса хемосорбции, заданная в терморегуляторе	900-1000°С
10	время вывода фильтра на рабочую температуру	90-120 мин

Согласовано

Взаим. инв. №

Подп. и дата

Инв. № подл.

09.12.11

Изм.	Кол. у	Лист	Недок	Подл.	Дата
ГИП					09.12.11
Разработал					
Проверил					

Фильтр для локализации радиоактивного цезия  
ВПЯФ-Ц.361490.001

Паспорт  
ВПЯФ-Ц.361490.001.ПС

Стадия Лист Листов

2 3

ООО «НПФ  
«БакорСпецПром»

Формат А4



Таблица п.2 Характеристики фильтров-сорбентов ВПЯФ – СЦ.001

№ п/п	Наименование параметров	Величина и тип параметров
1	размеры	35 (диаметр) × 50 (высота) мм;
2	масса	18-19 г
3	средний размер ячейки	0,5 мм
4	кажущаяся плотность	0,4 г/м <sup>3</sup>
5	открытая пористость образцов (свободный объем)	75 – 80%
6	состав нанесенного алюмосиликатного аморфного слоя	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 35%, SiO <sub>2</sub> – 65%
7	содержание активного алюмосиликатного слоя	30%
8	заданная сорбционная емкость по Cs <sup>137</sup>	0,2 г/г фильтра-сорбента

Таблица п.3 Комплектность (основные детали, узлы) и материалы

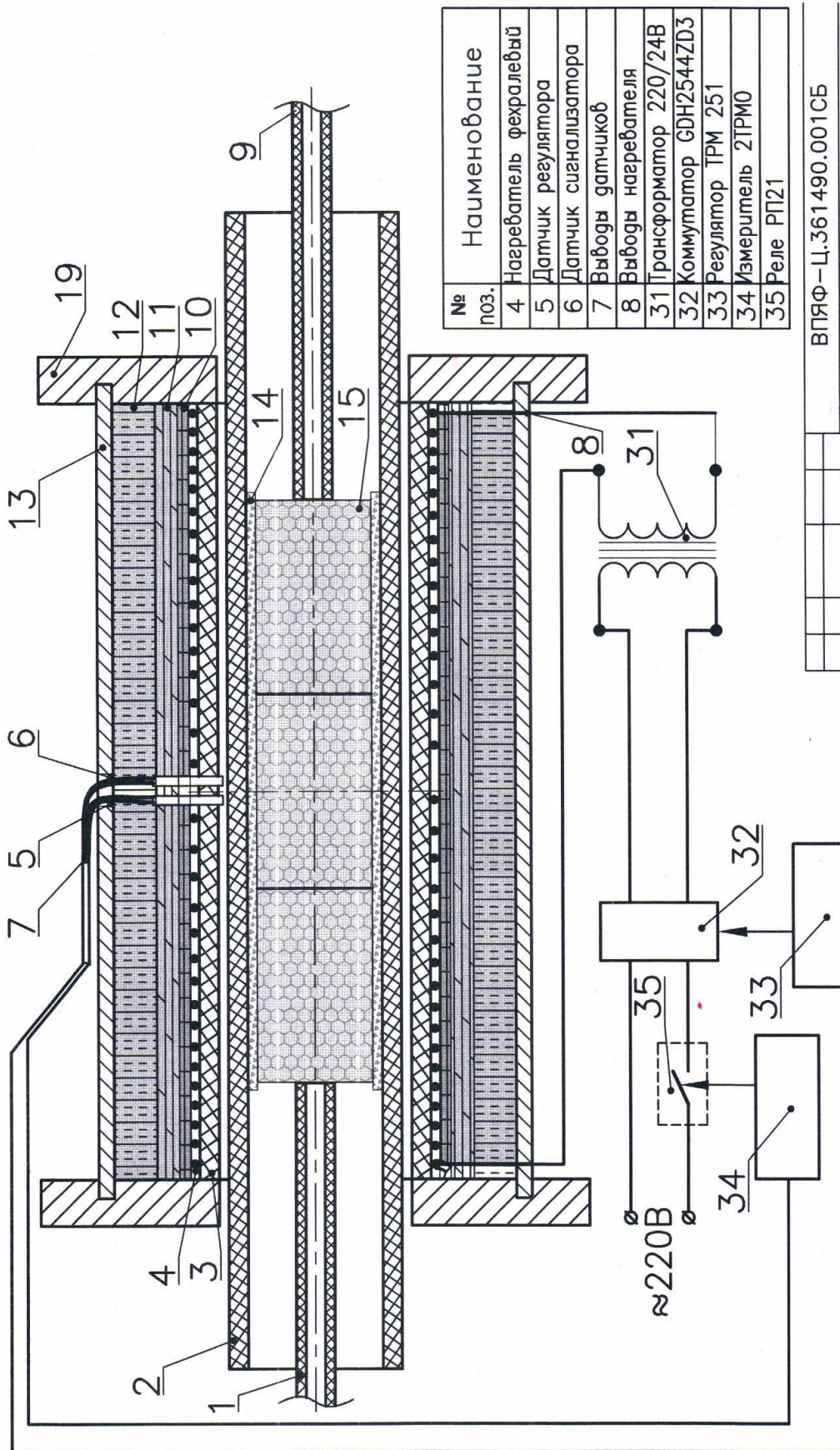
№ п/п	Наименование детали	Материал	Количество, шт.
1	корпус фильтра	нерж. сталь AISI 304	1
2	фланцы зажимные	нерж. сталь AISI 304	2
3	кронштейны опорные	нерж. сталь AISI 304	2
4	шпильки	сталь 3 оц.	4
5	гайки М5	сталь 3 оц.	12
6	шайбы плоские М5	сталь 3 оц.	16
7	шайбы пружинные М5	сталь 3 оц.	12
8	пружины стальные	сталь 3 оц.	4
9	корпус нагревателя	МКР (муллитокремнезем)	2
10	фильтрэлементы в сборе	МКР (материал корпуса и вх./вых. патрубков)	5
11	теплоизоляция	шамотный легковес ШЛ-0,8 минвата МКРР-130	-
12	герметик	стеклоглазурь ГС	-
13	уплотнение	керамическая бумага КР 1250	-
14	нагревательный элемент	проволока фехраль х27ю5г d=2 мм, длина 4,9 м	1
15	датчики температуры	ХА ГОСТ 6616-94	3
16	трансформатор 220/24 В	ГОСТ 1983-2001	1
17	коммутатор GDH2544ZD3	UJCN 20869-79	1
18	регулятор ТРМ 251	ГОСТ 25565-88	1
19	измеритель 2 ТРМО	ГОСТ 23769-79	1
20	реле РП 21	ГОСТ 16022	1
21	электроизоляция	асбест листовой, шнур	-

Име. № подл.	Подп. и дата	Взам. инв. №
04.12.11	04.12.11	

Изм.	Кол.у	Лист	Недок	Подл.	Дата
				04.12.11	

Лист  
3

Формат А4



№ поз.	Наименование
4	Нагреватель фехралевый
5	Датчик регулятора
6	Датчик сигнализатора
7	Выходы датчиков
8	Выходы нагревателя
31	Трансформатор 220/24В
32	Коммутатор GDH2544ZD3
33	Регулятор ТРМ 251
34	Измеритель 2ТРМО
35	Реле РП21

ВПЯФ—Ц.361490.001СБ	
Высокопористый блочно—ячейстый фильтр ВПЯФ—Ц.361490.001	
Изм./Лист	№ докум Погр Дата
ГЛП	Граф
Разработчик	Граф
Инженер	Золотарев
П.С.Велич	Г.С.Селиванов
Система нагрева рабочей зоны	Стация Лист
РП	10 11
Схема мункишональная - 000 "НПФ"	








Таблица п.2 Характеристики фильтров-сорбентов ВПЯФ – СИ.001

№ п/п	Наименование параметров	Величина и тип параметров
1	размеры	100 (диаметр) × 83 (высота) мм;
2	масса	250 г
3	средний размер ячейки	0,5 мм
4	кажущаяся плотность	0,4 г/м <sup>3</sup>
5	открытая пористость образцов (свободный объем)	75 – 80%
6	состав нанесенного активного слоя	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 6,5%, AgNO <sub>3</sub> – 15-25%
8	заданная сорбционная емкость по I <sup>129</sup>	не менее 0,1 г/г фильтра-сорбента

Таблица п.3 Комплектность (основные детали, узлы) и материалы

№ п/п	Наименование детали	Марка, ГОСТ	Количество
1	фильтрэлемент в сборе в корпусе из коррозионно-стойкой стали	ВПЯФ-И	3
2	нагревательный элемент	ЭНГЛУ 400-1,00/220-5,0	3
3	датчики температуры	ХК ГОСТ 6616-94	6
4	коммутатор GDH2544ZD3	UJCN 20869-79	3
5	регулятор ТРМ 148	ГОСТ 25565-88	1
6	реле РП 21	ГОСТ 16022	3
7	кожух теплоизоляции	коррозионностойкая сталь	3
8	заглушки кожуха	коррозионностойкая сталь	6
9	теплоизоляционный слой	минвата МКРР-130	
10	автоматические выключатели		
	25 А (нагрев)		1
	4 А (управление)		1

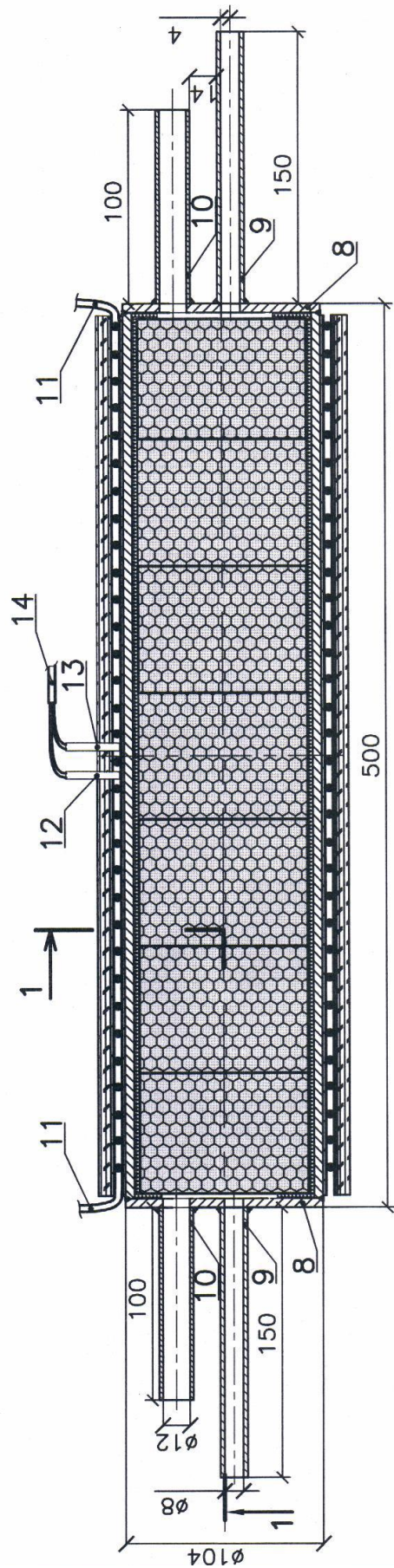
Име. № подл.	Подп. и дата	Взам. инв. №
01-ВФ-ВРМ-8 09/12.11	 09/12.11	

Изм.	Кол.у	Лист	Недок	Подл.	Дата
					09.12.11

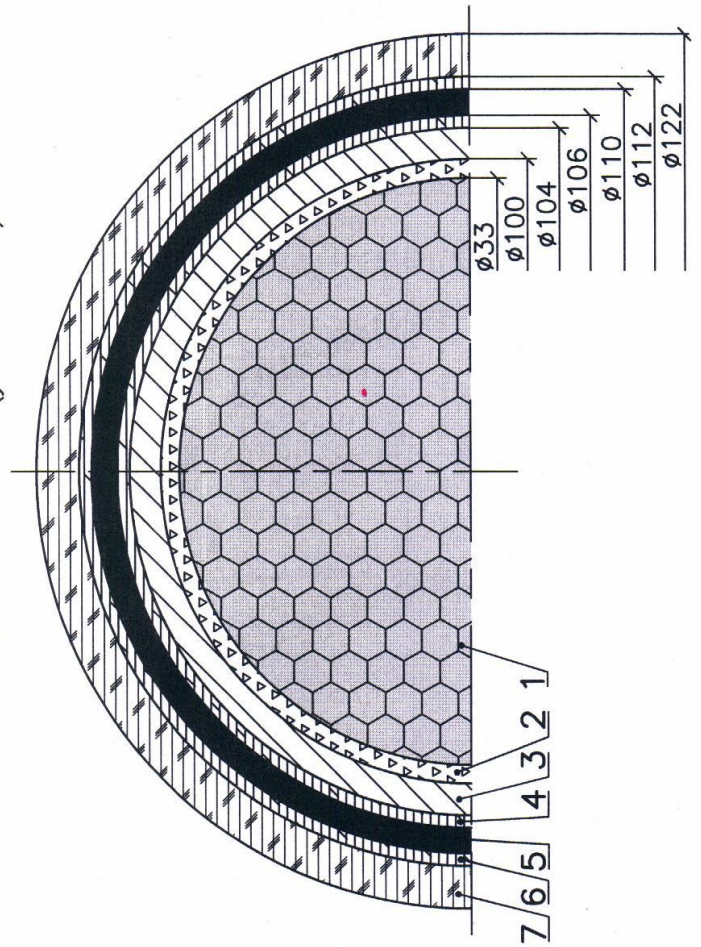
Лист  
3

Формат А4





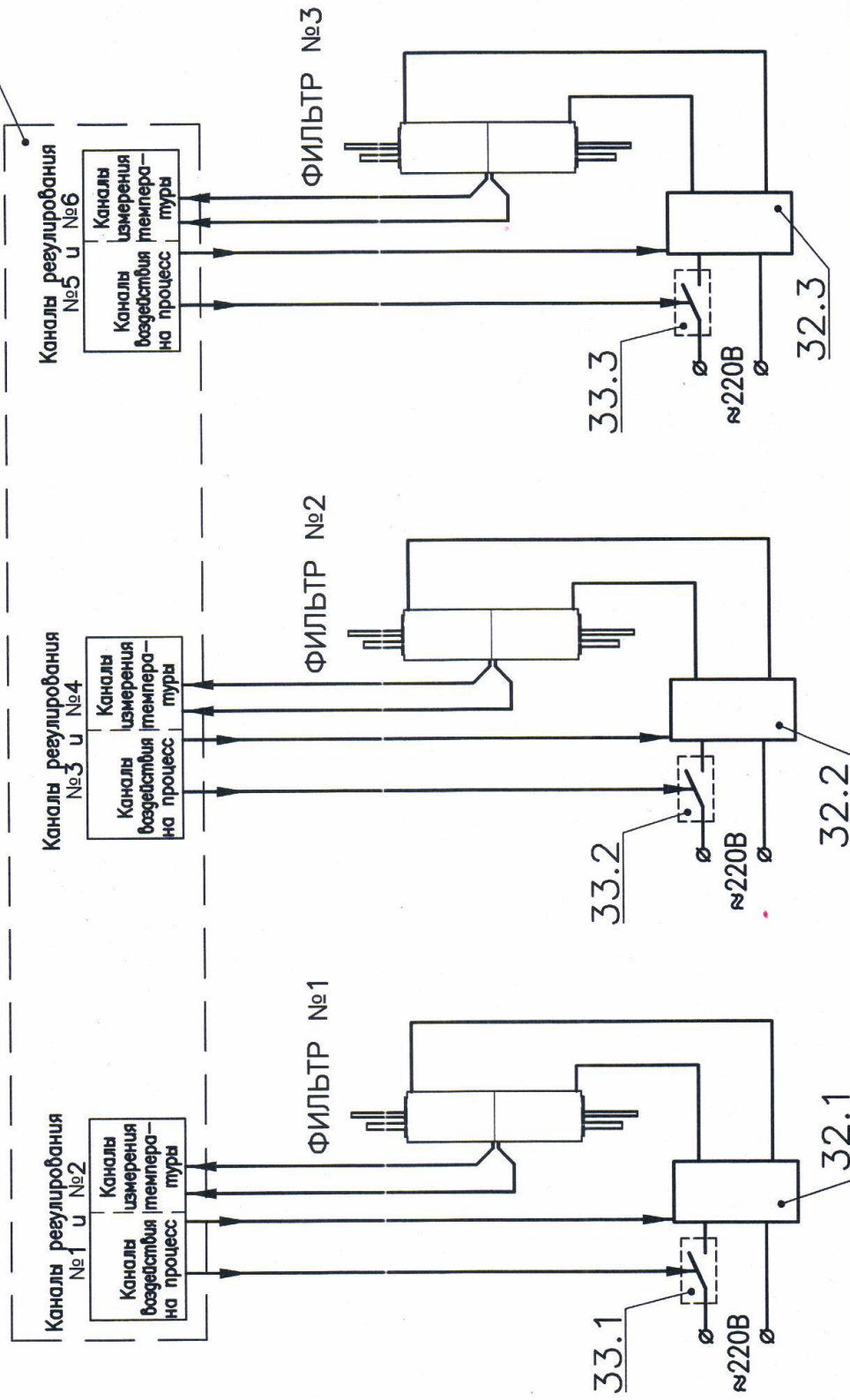
Сечение 1 — 1 (увеличено)



№ поз.	Наименование	Примеч.
1	Фильтрующий элемент	
2	Керамическая бумага	
3	Труба стальная из нерж. стали	
4	Внутренний слюдяной слой	
5	Нагреватель ленточный	
6	Внешний слюдяной слой	
7	Защитный слой стеклоткани	
8	Дно корпуса из нерж. стали	
9	Рабочий патрубков	
10	Продувочный патрубок	
11	Выходы нагревателя	
12	Датчик температуры регулятора	
13	Датчик температуры сигнализатора	
14	Выходы датчиков температуры	

ВПЯФ—И.361490.001СБ		Лист	5
Высокопористый блочно-ячеистый фильтр ВПЯФ—И.361490.001		Мест	2
Чертеж общего вида		РП	2
		Лист	5
		Мест	5
ТИП	Граф. <i>[Signature]</i>		
Разработчик	Граф. <i>[Signature]</i>		
Инженер	Золотарев <i>[Signature]</i>		
Проверил	Гаспарян <i>[Signature]</i>		
Разрез вдоль <i>[Signature]</i>		ООО "НПФ <i>[Signature]</i> "	
		БлокСпейПлм	

30



ВПЯФ-И.361490.001СБ		Страница	Лист	Листов
Высокопористый блочно-ячеистый фильтр ВПЯФ-И.361490.001		РП	4	5
Система нагрева рабочей зоны		ООО "НПФ БакорСпецПром"		
Схема функциональная				
Изм./Лист	№ докум	Подп	Дата	
ГМП	Граф			
Реработчик	Граф			
Инженер	Золотарев			
Проверил	Гаспарян			



# ПРИЛОЖЕНИЕ П4

1

Инв. № 01-ЦИТ/КД-7/08-13/М

**СОГЛАСОВАНО**

Заместитель директора радиохимического завода – начальник перерабатывающего производства

  
 \_\_\_\_\_ К.В. Бугров  
 " 12 " 12 2013 г.  


**УТВЕРЖДАЮ**

Директор  
ООО «ЦИТ «СПЕЦКЕРОКОМ»

  
 \_\_\_\_\_ М.Д. Гаспарян  
 " 12 " 12 2013 г.  


## Конструкторская документация

**Фильтр для улавливания цезия  
в локальной системе газоочистки**

**ВПЯФ-ЦИТС.441347.002**

г. Подольск, Московской обл.

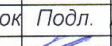


2013

Согласовано

Взам. инв. №

Подп. и дата

Инв. № подл.

Изм.	Кол. у	Лист	Недоп.	Подл.	Дата
ГИП					12.12.13
Разработал					
Проверил					

**Фильтр для улавливания цезия**

**ВПЯФ-  
ЦИТС.441347.002**

Стадия	Лист	Листов
	1	
<b>ООО «ЦИТ «СПЕЦКЕРОКОМ»</b>		

Формат А4



### Основные сведения об изделии

Наименование изделия - Фильтр для улавливания цезия в локальной системе газоочистки

Обозначение изделия - ВПЯФ-ЦИТС.441347.002

Заводской номер изделия - ВПЯФ-ЦИТС.441347.002

### Назначение

Фильтр предназначен для высокотемпературной хемосорбции газообразного радиоактивного цезия на высокопористых блочно-ячеистых сорбционно-фильтрующих элементах с алюмосиликатной активной подложкой в локальной системе газоочистки производства источников ионизирующего излучения.

### Основные узлы ВПЯФ-ЦИТС.441347.002

№ п/п	Наименование	Количество
1	Трубчатая электропечь с температурой нагрева до 1200°C	2
2	Блок управления с контролем и регулированием температуры	2
3	Фильтрэлементы для улавливания паров цезия	10
4	Стойка опорная	1
5	Кабели силовой и сигнальный с разъемами (2 комплекта)	20 м

### Основные технические данные

Таблица п.1-Технические данные ВПЯФ-ЦИТС.441347.002

№п/п	Наименование параметров	Величина и тип параметров
1	габаритные размеры: - электропечь - блок управления - фильтрэлемент - кабели силовой и сигнальный	340 × 290 × 335 мм 400 × 300 × 220 мм длина-400 мм, диаметр-45 мм 10 метров
2	масса: - электропечь - блок управления - фильтрэлемент	6 кг 8 кг 1,2 кг
3	количество блоков фильтров-сорбентов в 1 фильтрэлементе	4
4	напряжение питания	220 В
5	номинальная мощность	600 Вт
6	напряжение питания нагревателя	42 В
7	температура прсцесса хемосорбции	700-1000°C
8	время вывода фильтра на рабочую температуру	180 мин

Согласовано			
Име. № подл.	Подл. и дата	Взам. инв. №	

Изм.	Кол. у	Лист	Издок	Подл.	Дата

Фильтр для улавливания цезия  
в локальной системе газоочистки

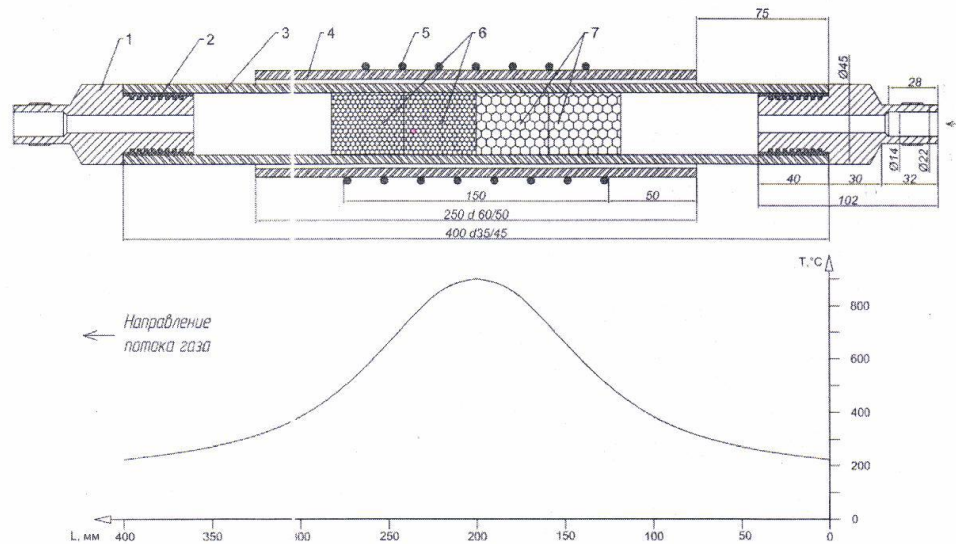
Паспорт  
ВПЯФ-ЦИТС.441347.002.ПС

Стадия	Лист	Листов
	2	5

ООО «ЦИТ «СПЕЦКЕРОКОМ»

## Состав фильтрэлемента

Фильтрэлемента состоят из 4-х блочных фильтров-сорбентов, полученных нанесением на матрицу из корундовых высокопористых ячеистых материалов (ВПЯМ) сорбционно-активного слоя для улавливания цезия (п.6,7\*); керамического корпуса из МКР (п.3), вклеенного высокотемпературным герметиком (п.2) переходника из сплава ковар (п.1).



Температурный режим в различных зонах фильтрэлемента при установке регулятора 900°C

Таблица п.2 –Характеристики блоков фильтров-сорбентов

№п/п	Наименование параметров	Величина и тип параметров
1	размеры	35 (диаметр) ×40 (высота) мм;
2	масса	15-17 г
3	средний размер ячейкиВПЯМ: п. 7 п. 6	1,0 мм 0,5 мм
4	кажущаяся плотность	0,35-0,45 г/м <sup>3</sup>
5	открытая пористость	75 – 80%
6	предел прочности при сжатии	> 2,5 МПа
7	состав нанесенного алумосиликатногоактивного слоя:	содержание, % масс. ВПЯМ + 20% (3γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ×7SiO <sub>2</sub> )
8	заданная сорбционная емкость по Cs <sup>137</sup> при скорости газа < 0,25м/с	>0,10 г/г фильтра-сорбента

\* - номера позиций на прилагаемом сборочном чертеже фильтрэлемента

Инв. № подл. Подп. и дата Взам. инв. №

Изм. Кол. у Лист Недок Подл. Дат а

**Паспорт**  
**ВПЯФ-ЦИТС.44134.7.002**

Лист  
3

Формат А4



Таблица п.3– Комплектность и материалы

№п/п	Наименование детали	Материал/марка	Количество, шт.
1	корпус электропечи	нерж. сталь AISI 304	1
2	фланцы зажимные	нерж. сталь 12X18H10	2
3	кронштейны опорные	нерж. сталь 12X18H10	2
4	Шпильки М8	сталь 3 оц.	6
5	гайки М8	сталь 3 оц.	32
6	шайбы плоские М8	сталь 3 оц.	24
7	корпус нагревателя	МКР (муллитокремнезем)	1
8	корпус фильтрэлементов	МКР	5
9	фильтры-сорбенты	ВПЯМ + активная подложка	20
10	металлические штуцеры для соединения с газоходами	Сплав ковар	10
11	теплоизоляция	Одеяло из керамического волокна LYTX-1140T, 128 кг/м <sup>3</sup>	-
12	уплотнение	Шнур из керамического волокна 20x20мм LYTX-208E2	-
13	нагревательный элемент	проволокафехраль Х23Ю5Т d=2 мм, длина 4,5 м	1
14	Трансформатор понижающий	ОСМ Т 220/42-063	1
15	датчики температуры	ДТПК011-0,5/1,5	3
16	реле твердотельное	HD-4022.10U	1
17	терморегулятор	Термодат-16Е5/1УВ/1В/1А/2Р/1Т/486/2М	1
18	измеритель температуры 2-х каналный	Термодат-11М5/2УВ/2Р	1
19	корпус блока управления металлический	ЩМП-1-0 36 УХЛ3	1
20	Кабель силовой	ПВС 3x4	10 м.
21	Кабель сигнальный	КГЭВ 7x1 экранированный	10 м.
22	Разъем силовой (коричн.)	РШАВКП20-3	1 шт.
23	Разъем силовой (коричн.)	РШАВПБ20-0	1 шт.
24	Разъем силовой (синий)	РШАВПБ6-0	2 шт.
25	Разъем силовой (синий)	РШАВКП6-1	2 шт.
26	Разъем термодатный (красный)	РШАВПБ6-0	1 шт.
27	Разъем термодатный (красный)	РШАВКП6-1	1 шт.

Име. № подл.	Подп. и дата	Взам. инв. №
015017-19А	12.02.13	

Изм.	Кол. у	Лист	Недок	Подл.	Дат. а

Паспорт  
ВПАФ-ЦИТС.44.134.7.002

Лист  
4

Формат А4





## ПРИЛОЖЕНИЕ П5



ПРЕДПРИЯТИЕ ГОСКОРПОРАЦИИ «РОСАТОМ»

Акционерное общество  
«Государственный научный центр –  
Научно-исследовательский институт  
атомных реакторов»  
(АО «ГНЦ НИИАР»)

### АКТ

9.04.15г № 38/314

г. Димитровград

Главный инженер

АО «ГНЦ-НИИАР»

А.Л. Петелин

07 2015 г.



Тестовые испытания  
экспериментальной системы  
локальной газоочистки

В рамках Государственного контракта от 16.08.2013 № Н.4ч.44.90.13.1158

При проведении эксперимента по переработке нитридного ОЯТ на опытном образце технологического оборудования – электролизере непрерывного действия в радиохимическом отделении АО "Государственный научный центр - Научно-исследовательский институт атомных реакторов" выполнены тестовые испытания экспериментальной системы локальной газоочистки, разработанной ООО «ЦИТ «СПЕЦКЕРОКОМ» совместно с РХТУ им. Д.И. Менделеева.

Экспериментальная система локальной газоочистки (обозначение изделия - ЭСЛГ-ЦИТС.441347.001), состоящая из трубчатой электропечи с температурой нагрева до 1000°C, блока управления с контролем и регулированием температуры и сменных картриджных фильтрэлементов, предназначена для высокотемпературного улавливания летучих радиоактивных продуктов (третия, йода и цезия) в процессах переработки отработавшего ядерного топлива (ОЯТ).

Фильтрэлементы состоят из ряда блочных фильтров-сорбентов, полученных нанесением на матрицу из корундовых высокопористых ячеистых материалов (ВПЯМ) сорбционно-активного слоя для улавливания

йода (п. 1,2), цезия (п. 3) и трития (п. 4,5), слоя гранулированного цеолита (п.6), керамического корпуса из МКР (п.9) с переходниками из коррозионностойкой стали (п.12), уплотненными высокотемпературной керамической массой (п.10), пп. 7 и 8 - нагревательный элемент на трубке из МКР, п.11 - упорное керамическое кольцо (рисунок 1).

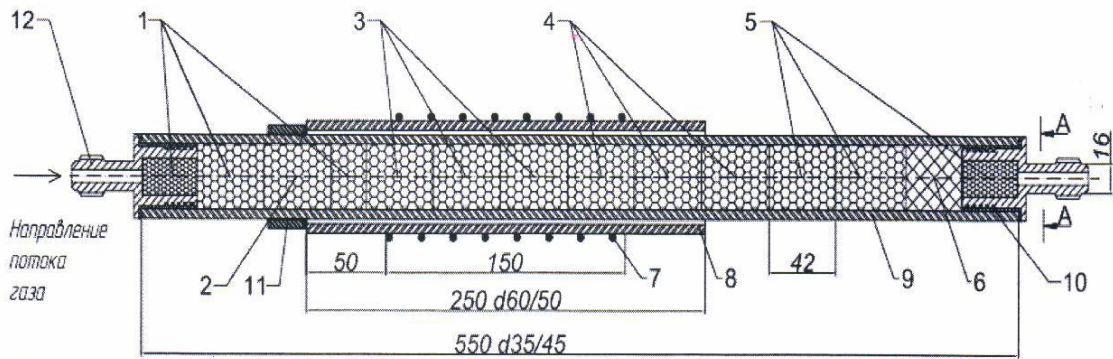


Рисунок 1 – Фильтрэлемент для улавливания радиоактивных газообразных цезия, йода и трития

В таблице 1 приведены характеристики блоков фильтров-сорбентов, заполняющих фильтрэлемент.

Таблица 1 – Характеристики блоков фильтров-сорбентов

№п/п	Наименование параметров	Величина и тип параметров
1	размеры	35 (диаметр) × 40 (высота), мм
2	масса	15-17 г
3	средний размер ячейки ВПЯМ	0,5 мм
4	кажущаяся плотность	0,4 г/м <sup>3</sup>
5	открытая пористость	75 – 80%
6	состав активного слоя: блоки п.1 блок п.2 блоки п.3 блоки п.4 блоки п.5 п.6	содержание, % масс. ВПЯМ + 7% $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 20% AgNO <sub>3</sub> ВПЯМ + 7% $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 5% Ag ВПЯМ + 20% (0,3 $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 0,7SiO <sub>2</sub> ) ВПЯМ + 15% CuO ВПЯМ + 18% CaO Слой цеолита LiLSX толщ 25 мм

В ходе тестовых испытаний системы локальной газоочистки при переработке плотного ОЯТ были определены газодинамическое сопротивление фильтрэлемента, составившее при рабочем расходе аргона 10 л/час - 100-150 Па, и оптимальный температурный режим эксплуатации



фильтрэлемента (температура уставки терморегулятора 750-800 °С), обеспечивающий заданную температуру в зонах улавливания разных радионуклидов: 200°С - в зоне сорбентов с нанесенным нитратом серебра и 450-500 °С - для сорбентов с металлическим серебром для соединений радиойода, 800-850 °С - в зоне сорбентов с алюмосиликатной подложкой для улавливания радиоизотопов цезия, 500 °С - в зоне окисления трития на оксиде меди, 100-120 °С - в зоне поглощения паров тритированной воды на оксиде кальция и цеолите.

За период с ноября 2013 г. по февраль 2014 г. в технологических камерах РХО ОАО "ГНЦ-НИИАР" было переработано 3 твэла с нитридным ОЯТ. Расчетное содержание летучих продуктов деления приведено в таблице 2.

Таблица 2 – Содержание радиоактивных элементов (продукты деления) в одном твэле, масса ОЯТ - 240грамм

Элемент	Масса, кг
$^3\text{H}$	1,98E-06
$^{125}\text{Sb}$	3,65E-03
$^{137}\text{Cs} + ^{134}\text{Cs}$	3,94E-01
$^{85}\text{Kr}$	5,37E-03
$^{127}\text{Te}$	5,41E-08
$^{129}\text{I} + ^{131}\text{I}$	7,99E-02

В процессах снятия оболочек твэлов и электролиза инертный газ-носитель (аргон) вместе с летучими радионуклидами через сухой барботер – емкость (использовался для снижения температуры газа) направлялся на испытуемые фильтрэлемента, после чего через пространство горячей камеры подавался в систему вентиляции и выбрасывался в атмосферу.

После испытаний был проведен радиометрический анализ фильтров-сорбентов, извлеченных из корпуса фильтрэлемента. В таблице 3 приведено содержание идентифицированных радионуклидов, уловленных каждым фильтром-сорбентом, пронумерованным в порядке расположения в керамическом корпусе, начиная от выходного штуцера.

Таблица 3  
Содержание радионуклидов, мкг/г сорбента

Метод анализа	элемент	1*	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	
Гамма - спектрометрия	<sup>103</sup> Ru	-	3,6·10 <sup>-9</sup>	3,7·10 <sup>-9</sup>	4,5·10 <sup>-9</sup>	-	5,7·10 <sup>-9</sup>	-	-	-	-	-	
	<sup>106</sup> Ru	2,5·10 <sup>-7</sup>	1,5·10 <sup>-7</sup>	1,0·10 <sup>-6</sup>	2,5·10 <sup>-6</sup>	2,4·10 <sup>-7</sup>	2,7·10 <sup>-8</sup>	-	-	-	-	-	
	<sup>125</sup> Sb	2,5·10 <sup>-6</sup>	3,9·10 <sup>-7</sup>	1,1·10 <sup>-7</sup>	3,1·10 <sup>-7</sup>	3,4·10 <sup>-7</sup>	2,4·10 <sup>-6</sup>	2,5·10 <sup>-7</sup>	2,8·10 <sup>-7</sup>	7,3·10 <sup>-8</sup>	-	-	
	<sup>134</sup> Cs	7,7·10 <sup>-8</sup>	6,8·10 <sup>-8</sup>	1,7·10 <sup>-7</sup>	6,2·10 <sup>-8</sup>	6,1·10 <sup>-8</sup>	1,1·10 <sup>-7</sup>	8,0·10 <sup>-8</sup>	9,0·10 <sup>-8</sup>	5,8·10 <sup>-7</sup>	2,7·10 <sup>-7</sup>	2,9·10 <sup>-7</sup>	
	<sup>137</sup> Cs	4,6·10 <sup>-5</sup>	3,1·10 <sup>-5</sup>	7,1·10 <sup>-5</sup>	2,9·10 <sup>-5</sup>	2,9·10 <sup>-5</sup>	2,9·10 <sup>-5</sup>	1,0·10 <sup>-5</sup>	1,2·10 <sup>-5</sup>	2,5·10 <sup>-4</sup>	1,2·10 <sup>-4</sup>	1,2·10 <sup>-4</sup>	
	<sup>144</sup> Ce	5,5·10 <sup>-8</sup>	1,2·10 <sup>-7</sup>	7,1·10 <sup>-8</sup>	1,6·10 <sup>-7</sup>	1,6·10 <sup>-7</sup>	-	-	-	-	-	-	-
	<sup>141</sup> Ce	6,6·10 <sup>-12</sup>	-	5,6·10 <sup>-11</sup>	1,6·10 <sup>-10</sup>	1,4·10 <sup>-10</sup>	1,0·10 <sup>-10</sup>	-	-	-	-	-	-
	<sup>152</sup> Eu	3,7·10 <sup>-6</sup>	4,2·10 <sup>-6</sup>	2,4·10 <sup>-6</sup>	1,3·10 <sup>-5</sup>	6,1·10 <sup>-6</sup>	8,4·10 <sup>-6</sup>	-	-	3,3·10 <sup>-6</sup>	4,2·10 <sup>-6</sup>	3,6·10 <sup>-7</sup>	5,2·10 <sup>-7</sup>
	<sup>154</sup> Eu	3,7·10 <sup>-6</sup>	3,4·10 <sup>-6</sup>	3,6·10 <sup>-6</sup>	1,1·10 <sup>-5</sup>	4,9·10 <sup>-6</sup>	6,8·10 <sup>-6</sup>	-	-	-	-	-	-
	<sup>155</sup> Eu	1,2·10 <sup>-6</sup>	9,7·10 <sup>-7</sup>	6,5·10 <sup>-7</sup>	2,8·10 <sup>-6</sup>	1,3·10 <sup>-6</sup>	2,0·10 <sup>-6</sup>	-	-	-	-	-	-
	<sup>54</sup> Mn	1,0·10 <sup>-8</sup>	5,7·10 <sup>-9</sup>	5,7·10 <sup>-8</sup>	2,0·10 <sup>-8</sup>	1,1·10 <sup>-8</sup>	-	-	-	-	-	-	-
	<sup>60</sup> Co	2,7·10 <sup>-8</sup>	5,7·10 <sup>-8</sup>	6,5·10 <sup>-6</sup>	1,1·10 <sup>-6</sup>	5,8·10 <sup>-7</sup>	3,7·10 <sup>-8</sup>	-	-	-	-	-	-
	<sup>95</sup> Nb	5,1·10 <sup>-9</sup>	7,4·10 <sup>-9</sup>	4,0·10 <sup>-9</sup>	6,9·10 <sup>-9</sup>	5,7·10 <sup>-9</sup>	5,2·10 <sup>-8</sup>	7,5·10 <sup>-9</sup>	-	-	-	-	-
	<sup>140</sup> La	1,9·10 <sup>-9</sup>	3,3·10 <sup>-9</sup>	2,0·10 <sup>-9</sup>	3,8·10 <sup>-9</sup>	3,6·10 <sup>-9</sup>	-	-	-	-	-	-	-
	<sup>153</sup> Gd	2,0·10 <sup>-7</sup>	2,1·10 <sup>-7</sup>	8,9·10 <sup>-8</sup>	5,3·10 <sup>-7</sup>	2,8·10 <sup>-8</sup>	4,0·10 <sup>-7</sup>	-	-	-	-	-	-
ЖСС	<sup>3</sup> H	1,3·10 <sup>-3</sup>	7,4·10 <sup>-4</sup>	1,1·10 <sup>-4</sup>	4,3·10 <sup>-4</sup>	7,9·10 <sup>-5</sup>	-	-	-	-	-	-	

\* блоки №№: 1 и 2 – фильтры-сорбенты для улавливания тритированного водорода;

3,4 и 5 – окислители изотопов водорода;

6,7 и 8 – сорбенты радиоцезия;

9,10 и 11 – сорбенты радийода



Кроме заданных в Техническом задании радионуклидов цезия, йода и трития отмечено дополнительно улавливание на фильтрах-сорбентах радиоизотопов рутения, сурьмы, церия, европия, марганца, кобальта, ниобия, лантана и гадолия. Короткоживущие радиоизотопы йода не обнаружены в связи с длительным периодом охлаждения топлива. Долгоживущий  $^{129}\text{I}$  также не обнаружен, по-видимому, в связи с низкими удельной активностью и концентрацией в газовой фазе.

Превышения допустимого уровня радиации по  $\beta$ - и  $\gamma$ -излучению в отходящих из вентиляционной системы газах во время проведения испытаний не наблюдалось.

Результаты тестовых испытаний разработанной системы локальной газоочистки на основе керамических высокопористых блочно-ячеистых фильтров-сорбентов позволят в дальнейшем после масштабирования создать промышленную технологию газоочистки для опытно-демонстрационного энергокомплекса с модулем ЗЯТЦ в рамках проектного направления "Прорыв".

От ОАО «ГНЦ НИИАР»

И.о. директора

радиохимического отделения

Ведущий инженер



В.М. Чистяков

А.С. Кайров

От ООО «ЦИТ «СПЕЦКЕРОКОМ»

Директор

Ведущий научный сотрудник



М.Д. Гаспарян

В.А. Соколов

От РХТУ им. Д.И. Менделеева

Заведующий кафедрой

Общей химической технологии

Аспирант кафедры ОХТ



В.Н. Грунский

Г.В. Шкатов

## ПРИЛОЖЕНИЕ П6



ПРЕДПРИЯТИЕ ГОСКОРПОРАЦИИ «РОСАТОМ»

Акционерное общество  
«Государственный научный центр –  
Научно-исследовательский институт  
атомных реакторов»  
(АО «ГНЦ НИИАР»)



Главный инженер  
А.Л. Петелин

2015 г.

### Справка

09.04.2015 № 38-08/219

г. Димитровград

### О передаче оборудования

В рамках Государственного контракта от 16.08.2013 № Н.4ч.44.90.13.1158

По договору от 19.08.2013 № 105/2013 на выполнение НИОКР «Разработка систем очистки газообразных и расплавленных сред от радионуклидов на основе керамических высокопористых фильтров-сорбентов в процессах переработки ОЯТ» (Исполнители: ООО «ЦИТ «СПЕЦКЕРОКОМ», РХТУ им. Д.И. Менделеева), была разработана Конструкторская документация и изготовлена экспериментальная система локальной газоочистки (обозначение изделия - ЭСЛГ-ЦИТС.441347.001).


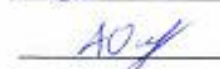
Изделие ЭСЛГ-ЦИТС.441347.001 состоит из трубчатой нагревательной электропечи (температура нагрева до 1000°C), блока контроля температуры и управления нагревом, сменных картриджных фильтрэлементов. Назначение изделия - высокотемпературное улавливание летучих радиоактивных продуктов (третия, йода и цезия) в процессах переработки нитридного ОЯТ.

Система локальной газоочистки в количестве двух экземпляров в комплекте с 4 фильтрэлементами передана в РХО АО «ГНЦ-НИИАР» для проведения тестовых испытаний.

И.о. директора

радиохимического отделения

Главный специалист РХО

 В.М. Чистяков  
 А.Г. Осипенко

**ПРИЛОЖЕНИЕ П7**

1

Инв. № 01-ЦИТ/КД-105/ЭСЛГ-1

**УТВЕРЖДАЮ**

Директор  
ООО «ЦИТ «СПЕЦКЕРОКОМ»

М.Д.Гаспарян



" 28 " 2013 г.

**Конструкторская документация**

**Экспериментальная система локальной газоочистки**

**ЭСЛГ-ЦИТС.441347.001**

г. Подольск, Московской обл.

2013

Согласовано	

Взам. инв. №	
Подп. и дата	
Инв. № подл.	01-401-2011 28.11.13

Экспериментальная система локальной газоочистки					
Изм.	Кол. у	Лист	№ док	Подл.	Дата
ГИП					28.11.13
Разработал					
Проверил					
ЭСЛГ-ЦИТС.441347.001					
Стадия	Лист	Листов			
ООО «ЦИТ «СПЕЦКЕРОКОМ»					

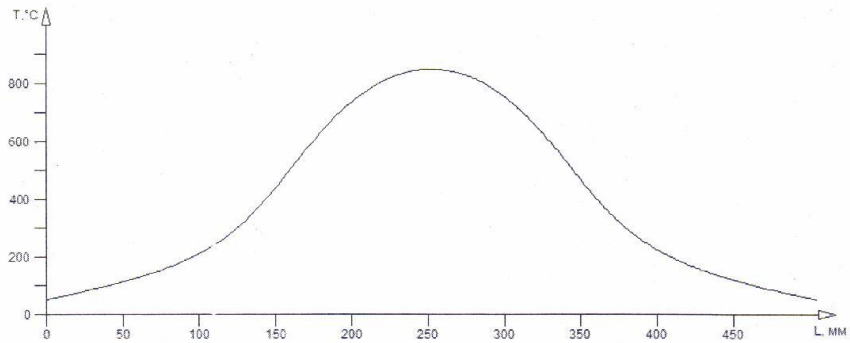
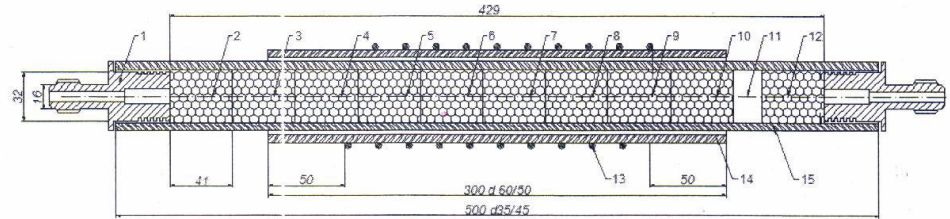
Формат А4





## Состав фильтрэлемента

Фильтрэлемента состоят из ряда блочных фильтров-сорбентов, полученных нанесением на матрицу из корундовых высокопористых ячеистых материалов (ВПЯМ) сорбционно-активного слоя для улавливания трития (п. 8,9,10,12), йода (п. 2,3,4) и цезия (п. 5,6,7); керамического корпуса из МКР (п.15), вклеенного высокотемпературным составом на фосфатном связующем переходника из коррозионной стали (п.1).



Температурный режим в различных зонах фильтрэлемента при уставке регулятора - 900°C

Таблица п.2 – Характеристики блоков фильтров-сорбентов

№ п/п	Наименование параметров	Величина и тип параметров
1	размеры	35 (диаметр) × 40 (высота) мм;
2	масса	15-17 г
3	средний размер ячейки ВПЯМ	0,5 мм
4	кажущаяся плотность	0,4 г/м <sup>3</sup>
5	открытая пористость	75 - 80%
6	состав нанесенного активного слоя: блоки п.2,3 блок п.4 блоки п.5,6 блок п.7 блоки п.8,9 блоки п.10,12 п.11	содержание, % масс. ВПЯМ + 7% $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 20% AgNO <sub>3</sub> ВПЯМ + 7% $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 5% Ag ВПЯМ + 20% (3 $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> × 10SiO <sub>2</sub> ) ВПЯМ + 10% $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ВПЯМ + 15% CuO ВПЯМ + 18% CaO Слой цеолита LiLSX толщ 15 мм

Ине. № подл.   
 Подп. и дата   
 Взам. инв. №

Изм. Кол. у Лист № док Подл. Дат. а

Паспорт  
 ЭСЛГ-ЦИТС.441347.001.ПС

Лист  
3

Формат А4



