

О возможности очистки газовых отходов ядерной энергетики от трития

БЕЛОВОДСКИЙ Л. Ф., ГАЕВОЙ В. К., ГРИШМАНОВСКИЙ В. И., АНДРАМАНОВ В. В.,
ДЕМЕНЮК В. Н., МИГУНОВ В. В.

[УДК 66.074.7:546.11.02.3

Эксплуатация расширяющейся сети АЭС и заводов по регенерации ядерного горючего (твэлов) связана с увеличением глобального распределения во внешней среде радиоактивных изотопов Ar, Kr, Xe, I, а также ^{14}C и T в результате выброса в атмосферу этих газов, приводящих к дополнительному облучению населения [1, 2]. При этом основной вклад в глобальное облучение населения вносят ^{85}Kr и T [2, 3]. Предполагается, что к 2000 г. во внешнюю среду будет выделено до $5 \cdot 10^8$ кюри трития [2]. Получение электроэнергии на термоядерных реакторах может также привести к значительному накоплению трития в биосфере, поскольку предполагается, что термоядерный реактор будет выделять тритий в 10^4 — 10^5 раз больше по сравнению с АЭС при эквивалентной мощности [4, 5].

В настоящее время разработаны способы и оборудование для улавливания Kr, Xe, I [6—8]. Сокращение выброса T, потенциальная опасность которого связана с возможным усвоением его генетическим материалом, представляет серьезную проблему, которая пока практически не решена [9—11].

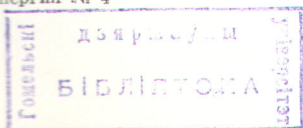
На ядерных реакторах T образуется непосредственно в твэлах, теплоносителе (H_2O , D_2O), замедлителе (графит, D_2O), регулирующих борных стержнях. Средняя мощность выброса трития в зависимости от типа АЭС составляет от 2 кюри/год до 10 кюри/сутки при максимальном выбросе свыше 100 кюри/сутки [5, 11]. Основным источником поступления T в атмосферу являются заводы по регенерации твэлов, мощность выброса которых составляет 50—432 кюри/сутки [5, 12]. В аварийных случаях выброс может достигать $2,9 \cdot 10^5$ кюри/ч [13]. В атмосферу поступает до 25% трития в газовой фазе и 75% НТО [9]. В выбросные трубы тритий поступает с отходящими газами (воздух, инертные газы) из активной зоны или помещений первого контура реакторов, а также из технологических камер (каньонов) заводов по регенерации твэлов. Концентрация T в газах, поступающих в вентиляционные трубы, колеблется от 10^{-5} до 20 кюри/л [11, 13].

Таким образом, проблема уменьшения выбросов сводится к очистке от T и НТО газов, поступающих из сравнительно небольших локализованных объемов в вентиляционную систему,

т. е. к очистке воздуха или инертных газов от водорода и паров воды. В промышленности широко применяются высокоэффективные способы адсорбционной осушки газов, поэтому очистка от НТО может быть осуществлена сравнительно просто при помощи адсорбционных колонн [14, 15]. Сложнее уловить тритий, поскольку содержание его в отходящих газах составляет $4 \cdot 10^{-7}$ — $8 \cdot 10^{-4}$ об.%. Практически необходимо получить газы высокой чистоты (по отношению к T) из чистых газов [16]. Из известных способов очистки газовых смесей от водорода (сорбция некоторыми металлами и активированным углем, глубокое охлаждение, химическое превращение, избирательная диффузия через палладий) наиболее широко в лабораторной и промышленной практике используется химическое превращение. При этом в непрерывно действующих установках преимущественно используется реакция окисления водорода на твердых гетерогенных катализаторах [14, 16]. Каталитическое окисление позволяет снизить содержание водорода в инертных газах с 1—2 до 10^{-4} % при строгом соблюдении стехиометрического соотношения H_2 и O_2 [17]. Эффективность каталитической очистки инертных газов и многокомпонентных смесей (воздух) от примесей водорода (10^{-7} — 10^{-2} %) недостаточно исследована и не поддается теоретической оценке. Это объясняется тем, что кинетика реакции $\text{H}_2 + \text{O}_2$ вследствие зависимости свойств катализатора от состава газовой смеси сложна и не может быть выражена единым уравнением в широком интервале концентраций компонентов. Поэтому промышленные установки рассчитывают на основании данных испытаний опытных установок с аналогичными катализаторами и составами газовых смесей [14, 18].

В целях получения исходных данных для расчета промышленных установок в настоящей работе исследована эффективность каталитической очистки газов (воздух, аргон и их смесь) от незначительных (10^{-7} — 10^{-2} %) примесей трития с последующей адсорбцией образовавшейся окиси трития.

Данный способ позволяет также одновременно улавливать НТО, присутствующую в очищаемых газах.



Выбранная система очистки состоит из двух основных узлов: каталитического (конвертер) и адсорбционного (адсорбер). Коэффициент очистки системы (K) определяется эффективностью работы этих узлов. В общем случае величина K за период времени ($t_2 - t_1$) определяется соотношением

$$K = \frac{\int_{t_1}^{t_2} C_H v_H dt}{\int_{t_1}^{t_2} C_K v_K dt} = \frac{A_H}{A_K}, \quad (1)$$

где C_H, C_K и A_H, A_K — концентрация и активность трития на входе и выходе системы соответственно; v_H и v_K — расход газа (в системах без подсоса и разбавления $v_H = v_K = v$). В условиях АЭС и заводов по регенерации твэлов A_H складывается из активности Т ($A_{Г.Н}$) и НТО ($A_{О.Н}$) на входе, т. е. $A_H = A_{Г.Н} + A_{О.Н}$, аналогично на выходе $A_K = A_{Г.К} + A_{О.К}$. Степень очистки определяется коэффициентом конверсии трития в окись (K_K), а от НТО коэффициентом адсорбции (K_A), т. е. $K = f(K_K, K_A)$. Выражая A_K через $A_{Г.Н}, A_{О.Н}, K_K$ и K_A , получим

$$A_{Г.К} = A_{Г.Н} / K_K; \quad A_{О.К} = \frac{A_{Г.Н} - A_{Г.Н} / K_K}{K_A} + \frac{A_{О.Н}}{A_{Г.Н}}$$

Подставив выражения A_H и A_K в формулу (1) и обозначив $A_{О.Н} / A_{Г.Н} = \xi$, находим

$$K = \frac{K_K K_A (1 + \xi)}{K_A + K_K (1 + \xi) - 1}. \quad (2)$$

Единицей в знаменателе можно пренебречь, если K_A и $K_K \gg 1$. Из выражения (2) видно, что при неизменных значениях K_K и K_A величина K растет с увеличением ξ , т. е. с ростом $A_{О.Н}$. При $A_{О.Н} = 0$ ($\xi = 0$)

$$K = K_A K_K / (K_K + K_A). \quad (3)$$

Величина K_A зависит от типа адсорбента, содержания влаги в очищаемой смеси и других факторов. Если использовать в качестве адсорбента синтетические цеолиты (осушка до точки росы -85°C), то при содержании влаги в очищаемой смеси $\sim 0,1 \text{ г/м}^3$ может быть получен $K_A \geq 10^2$ [19]. Величина K_K зависит от типа катализатора, объемной скорости газового потока, наличия отравляющих катализатор примесей, состава очищаемых газов и пр. В результате указанных причин нельзя оценить порядок величины K_K для рассматриваемых условий, поэтому ее определяли экспериментально.

Катализаторами реакции $\text{H}_2 + \text{O}_2$ служат металлы VIII группы, из которых Pt и Pd обладают наибольшей активностью. Для увели-

чения рабочей поверхности и повышения устойчивости в работе применяются адсорбционные катализаторы: тонкий слой металла (0,1 — 3,0 вес. %) на носителе (силикагель, алюминогель и др.). Ориентировочно оценить необходимое количество адсорбционного катализатора можно по соотношению, приведенному в работе [18]: объем катализатора V_K увеличивается с ростом количества уделяемого компонента и коэффициента очистки. Поэтому оценка V_K проводилась для максимальной концентрации трития, равной 20 кюри/л (аварийный случай). Требуемый коэффициент очистки был принят равным 1000 на основании сравнения аварийного ($2,9 \cdot 10^5$ кюри/ч) и предельно допустимого выброса ($8 \cdot 10^2$ кюри/ч для трубы высотой 80 м [20]) с учетом трехкратного запаса [11]. Для указанных параметров расчетное количество катализатора составляет 0,7 л при $v = 100 \text{ л/мин}$ и рабочей температуре катализатора 200°C .

Экспериментальная проверка эффективности работы выбранной системы очистки проводилась на установке (рис. 1), состоящей из конвертера и адсорбера. Конвертер нагревается в тигельной печи с терморегулятором. Для охлаждения газовой смеси, поступающей из конвертера в адсорбер, служит теплообменник. Газовая смесь прокачивается воздуходувкой, скорость прокачки контролируется ротаметром. Концентрация трития измеряется прокачными ионизационными камерами объемом 0,5 и 5,0 л с двумя

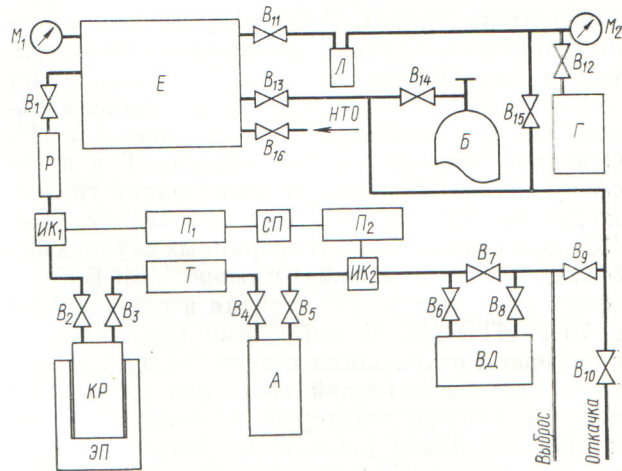


Рис. 1. Схема установки для проверки эффективности очистки газов от ^3H :

КР — конвертер; А — адсорбер; ЭП — тигельная электропечь ТГ-1м; Т — теплообменник; ВД — воздуходувка ВЛ-1; Р — ротаметр РС-5; ИК₁, ИК₂ — ионизационные камеры; П₁, П₂ — усилители постоянного тока типа СП-1м; СП — самопишущий потенциометр ПС-1-10; Е — герметичная емкость; Г — контейнер с тритием; Л — вымораживающая ловушка; Б — баллон с газом; М₁, М₂ — мановакуумметры; В₁—В₁₀ — вентили

усилителями постоянного тока. Показания приборов записывает самопишущий потенциометр. Предназначенная для очистки газовая смесь готовится в герметичной емкости объемом 1,3 м³. Необходимое количество Т дозируется в нее из контейнера путем пропускания трития через ловушку, охлаждаемую жидким азотом, для очистки от НТО. Газ (аргон, сухой воздух) подается в емкость из баллона. Мановакуумметры контролируют давление в емкости контейнера. Элементы установки соединены между собой трубопроводами из нержавеющей стали диаметром 20 мм через вентили Ду-15.

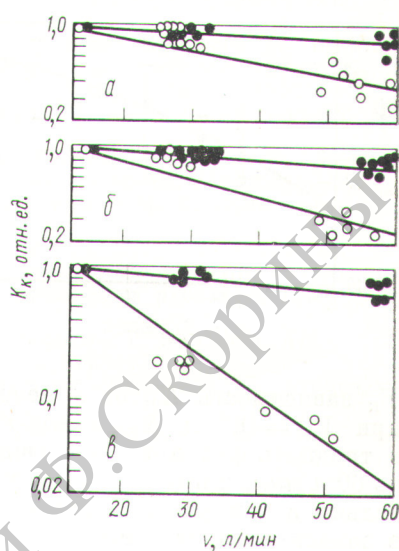
Конвертер и адсорбер выполнены из стали Х18Н10Т в виде цилиндров диаметром 117 и высотой 280 мм (объем 2,2 л). Вход и выход в этих узлах отделены коаксиально расположенным внутренним цилиндром, площадь сечения которого (38 см²) равна площади кольца между наружным и внутренним цилиндрами. Конвертер заполнялся платиновым катализатором на силикагеле марки КСК с содержанием Pt 1,3 вес.%. Катализатор готовился пропиткой силикагеля (размер гранул 4 мм) раствором платинохлористоводородной кислоты с последующим восстановлением Pt в токе водорода [21]. Адсорбер наполнялся цеолитом NaA (МРТУ 6-01-906—60). Регенерацию цеолита осуществляли в вакууме ~10⁻³ торр при 500° С за 4 ч.

В экспериментах исследовалась зависимость активности катализатора от скорости прокачки, концентрации Т при различном объеме катализатора, величина которого изменялась от 0,7 л (расчетный объем) до 2,2 л. Определялась также эффективность работы адсорбера. Проведено две серии экспериментов. В первой серии концентрация Т в очищаемой смеси изменялась от 10⁻⁵ до 10⁻³ кюри/л, при этом содержание НТО не превышало 0,1%. Содержание влаги — до 0,05 и 0,3 г/м³ в аргоне и воздухе при содержании кислорода 0,03 и 20% соответственно.

Во второй серии экспериментов концентрация Т составляла 10⁻⁴—2,6·10⁻¹ кюри/л при содержании НТО от 1 до 90%. В этом случае моделировались реальные условия, т. е. присутствие паров НТО в выбрасываемых газах. Дозировка НТО в емкость осуществлялась испарением тритиевой воды с известной удельной активностью. Содержание влаги составляло 0,1—0,4 г/м³, а кислорода 0,2—2% в аргоне и 20% в воздухе. Влажность газов измеряли по точке росы, а кислород в аргонной среде определяли прибором Орас. Скорость газового потока изменялась от 10 до 60 л/мин.

Р и с. 2. Зависимость коэффициента конверсии трития на катализаторе от скорости прокачки при различном объеме катализатора и составе газа:

а — 2,2 л; б — 1,4 л;
в — 0,7 л; ○ — воздух; ● — аргон



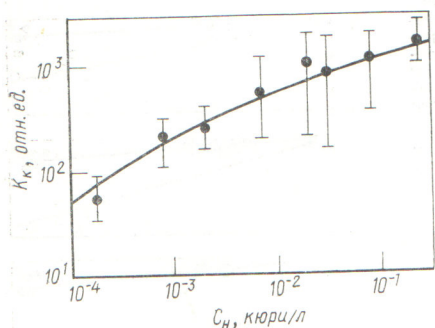
Определение K проводили по соотношению (1) путем графического интегрирования C_n и C_k по времени. В первой серии экспериментов K_k определяли по формуле (3), так как $\xi = 0$; во второй серии экспериментов вычисляли по формуле (2) с учетом НТО.

Присутствие НТО контролировали периодическим отбором проб газа в трех точках: из емкости E , перед узлом A и после него. Пробы газа отбирали в стеклянные вакуумируемые пробоотборники (объем 0,1—0,2 л), НТО из них выделяли дистиллированной водой, вводимой в пробоотборник. Активность НТО определяли на жидкостном сцинтилляционном счетчике УРБ-1.

Эффективность работы адсорбера оценивали коэффициентом K_a , определяемым по отношению концентрации НТО на входе и выходе узла A . Были получены значения $K_a = 10^2 \div 2 \cdot 10^3$, при этом K_a увеличивается с ростом количества влаги и концентрации Т в очищаемой смеси.

По данным первой серии экспериментов построены кривые зависимости K_k от скорости прокачки v для различных объемов катализатора (рис. 2). При построении кривых за единицу принято значение K_k , полученное при $v \approx 15$ л/мин, так как в этом случае K_k не зависит от V_k и состава газов (воздух, аргон). Абсолютное значение K_k составляло 100 ± 50 , что соответствует не менее 98% превращения трития в окись.

Видно (рис. 2), что с увеличением v уменьшается K_k , причем это уменьшение в аргоне выражено слабее, чем в воздухе. С увеличением



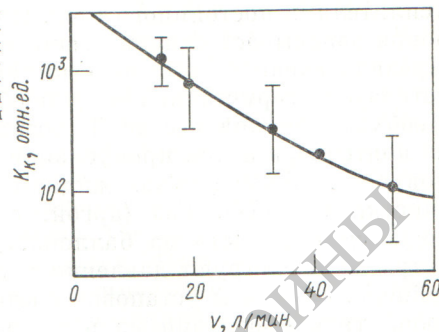
Р и с. 3. Зависимость коэффициента конверсии трития на катализаторе от концентрации Т в очищаемой смеси

V_K зависимость K_K от v менее заметна. Так, при $V_K = 0,7$ л K_K в воздухе уменьшается в тридцать раз при увеличении v с 15 до 60 л/мин, а при $V_K = 2,2$ л K_K уменьшается только в три раза. В аргоне уменьшение K_K в зависимости от v при различных значениях V_K незначительно (на 20—30%). Эти данные свидетельствуют о сложной зависимости K_K от v , V_K и состава газовой смеси. Величина K_K зависит также от концентрации Т. Эта зависимость исследовалась во второй серии экспериментов, где $V_K = 2,2$ л. Кривая $K_K = f(C_n)$ представлена на рис. 3, где даны средние значения K_K , полученные по результатам 3—7 измерений для данного значения концентрации Т в газовой фазе и максимальные отклонения от среднего значения.

Зависимость K_K от C_n получена при $v = 15—20$ л/мин. С увеличением v до 60 л/мин характер зависимости $K_K = f(C_n)$ сохраняется, абсолютные значения K_K уменьшаются. Это видно из рис. 4, где представлена зависимость $K_K = f(v)$ для второй серии экспериментов при близких значениях C_n . В отличие от первой серии экспериментов (рис. 2) зависимость $K_K = f(v)$ оказалась общей для аргона, воздуха и их смеси, так как существенного отличия коэффициента конверсии для воздуха и аргона не зафиксировано. Возможно, это обстоятельство обусловлено повышенным содержанием кислорода в аргонной среде по сравнению с первой серией экспериментов.

При испытаниях через систему очистки пропущено 98,6 м³ газовой смеси с суммарным содержанием трития ~1540 кюри. На выходе зафиксировано 6,5 кюри, т. е. интегральный коэффициент очистки составил 240. Максимальное и минимальное значения K составили $2,3 \cdot 10^3$ и 20 при $v = 19$ и 60 л/мин и $C_n = 2,6 \cdot 10^{-1}$ и $3 \cdot 10^{-3}$ кюри/л соответственно, т. е. обеспечивалось улавливание Т на 95,0—99,9%.

Р и с. 4. Зависимость коэффициента конверсии трития на катализаторе от скорости прокачки для второй серии экспериментов



После испытаний проведена десорбция цеолита из узла А в вакууме с вымораживанием выделяющейся воды. Выделено 200 см³ воды с концентрацией трития в ней $7,5 \cdot 10^3$ кюри/л, что соответствует 1500 кюри трития.

Хорошее совпадение результатов измерения количества Т двумя различными методами (ионизационным в газовой фазе и сцинтилляционным в воде) свидетельствует о том, что полученные результаты достаточно достоверны. Некоторое расхождение (в 5—7 раз) наблюдается в количестве влаги, десорбированной из цеолита и поступившей в узел А в процессе работы. Это объясняется тем, что периодически проводилась дезактивация узлов и коммуникаций установки (см. рис. 1) путем прокачки атмосферного воздуха, содержание влаги в котором значительно выше, чем в газовых смесях, используемых для экспериментов.

Таким образом, принципиально возможно проводить эффективную очистку газовых отходов ядерной энергетики от трития путем его каталитического окисления с последующей десорбцией образующейся НТО. По данным настоящей работы можно оценить необходимое количество катализатора для реальных скоростей газового потока, концентрации Т и коэффициента очистки.

Уловленный на выбросе тритий может быть захоронен вместе с цеолитом в герметичной таре, например в адсорбере [22]. Возможно также выделение НТО из цеолитов и использование ее в научно-исследовательских целях или разложение НТО для получения газообразного трития [23].

Поступила в Редакцию 9/VIII 1974 г.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Израэль Ю. А. «Атомная энергия», 1972, т. 32, вып. 4, с. 273.
2. Кузин А. М. «Атомная энергия», 1972, т. 33, вып. 4, с. 870.

3. Геденов Л. И., Трусов А. Г. «Атомная техника за рубежом», 1973, № 12, с. 22.
4. Parker F. «Science», 1968, v. 159, N 3810, p. 83.
5. Peterson H. e.a. In: Environmental Contamination by Radioactive Materials. Vienna, IAEA, 1969, p. 35.
6. Овешков А. С. «Атомная техника за рубежом», 1972, № 7, с. 3.
7. Якшин Е. К. и др. «Атомная энергия», 1973, т. 34, вып. 4, с. 285.
8. Нахутин И. Е. и др. «Атомная энергия», 1973, т. 35, вып. 4, с. 245.
9. Юзгин В. С., Явелов Б. Е. «Атомная техника за рубежом», 1973, № 10, с. 24.
10. Крылова Н. В., Кондратьев А. Н. [7], с. 316.
11. Туркин А. Д. Дозиметрия радиоактивных газов. М., Атомиздат, 1973.
12. Sax N., Daly J., Gabay J. «Nucl. Appl. Technol.», 1969, v. 7, N 1, p. 106.
13. Николитч И. Экспресс-информация. М., изд. ЦНИИ-атоминформ, 1972, № 38 (817), с. 14.
14. Коуль А. Л., Ризенфельд Ф. С. Очистка газа. М., Гостоптехиздат, 1962.
15. Очистка вентиляционных выбросов на промышленных предприятиях за рубежом. Вып. № 18 (318). М., изд. ЦНИИэлектроника, 1971.
16. Мюллер Г., Гнаук Г. Газы высокой чистоты. М., «Мир», 1968.
17. Фастовский В. Г., Ровинский А. Е., Петровский Ю. В. Инертные газы. М., Атомиздат, 1972.
18. Боресков Г. К., Слинько М. Г. «Хим. пром-сть», 1956, № 2, с. 69.
19. Жукова З. А. и др. Там же, 1962, № 2, с. 24.
20. Предельно допустимый выброс газа из трубы реактора.—«Атомная техника за рубежом», 1966, № 4, с. 32.
21. Чесалова В. С., Боресков Г. К. «Докл. АН СССР», 1952, т. 85, № 2, с. 377.
22. Эванс Э. Тритий и его соединения. М., Атомиздат, 1970.
23. Jacobs D. TID-24635, USAEC, 1968.

ПОРЯДОК ДЕПОНИРОВАНИЯ СТАТЕЙ

Депонирование статей осуществляется или по просьбе авторов, или по решению редакционной коллегии журнала.

В журнале печатаются подробные аннотации статей, а полные тексты хранятся в редакции в течение 5 лет и высылаются читателям по их требованию наложенным платежом. Объем аннотации не должен превышать 2 стр. машинописного текста, а объем депонируемого текста — 12 стр. В отдельных случаях в аннотацию можно включать рисунок, таблицу, основные формулы и т. п. (уменьшив соответственно объем текстового материала аннотации).

Депонированные статьи являются научными публикациями и учитываются при защите диссертаций.

Статьи, представленные для депонирования, должны быть окончательно отработаны авторами и пригодны для фотографического воспроизведения (первый экземпляр), в связи с чем необходимо соблюдать следующие правила их подготовки.

1. Текст следует печатать на машинке с жирной черной лентой через два интервала на одной стороне белой односортной бумаги форматом 21×30 см с полями сверху, слева и внизу не менее 3 см и справа 1 см. При перепечатке текста на первой странице оригинала необходимо отступить на 10 см сверху (место для клише «Атомная энергия»). Никакие поправки чернилами или карандашом над словами на допускаются. Исправления выполняются путем вклеивания.

2. Необходимо вписывать формулы тушью или черными чернилами; разметку формул в тексте (подчеркивание красным или синим карандашом и т. д.) делать не следует.

3. Рисунки необходимо выполнять на ватманской бумаге или на кальке, наклеивать их на стандартные форматные страницы и помещать в конце статьи после таблиц и списка литературы. Каждый рисунок следует снабжать подписочной подписью. Рисунки должны быть достаточно отчетливыми для фотографического воспроизведения. Включение в рукопись тоновых рисунков не допускается в связи с трудностью их копирования. В необходимых случаях тоновый рисунок выполняется штриховым методом.

4. Допускается в виде исключения печатать отдельные (большие) таблицы на неформатных листах (вклейках).

5. Все страницы рукописи (включая приложение) должны быть пронумерованы (первой страницей считается титульный лист, на нем цифра «1» не ставится, на следующей странице представляется цифра «2» и т. д.). Порядковый номер печатается в середине верхнего поля страницы.

6. Первый экземпляр рукописи должен быть подписан автором в конце статьи.

В случае несоблюдения указанных правил оформления статей рукописи возвращаются авторам.

Цена одного экземпляра депонируемого текста 40 коп. При оформлении заказа на тексты необходимо указывать регистрационный номер статьи, который помещен в конце аннотации. Советским читателям копии высылаются наложенным платежом; цена одной копии 40 коп.

Заказы направлять в редакцию журнала по адресу: 101876, Москва, Центр, ул. Кирова, 18, тел. 223-51-89.