

УДК 621.039.73+66.07

УГЛЕВОЛОКНИСТЫЕ МАТЕРИАЛЫ-АДСОРБЕНТЫ ДЛЯ ОЧИСТКИ ГАЗОВ ОТ РАДИОАКТИВНОГО ИОДА

*Ампелогова Н.И., Крицкий В.Г., Крупенникова Н.И., Скворцов А.И.
(ГИ «ВНИПИЭТ»)*

Очистка газообразных отходов АЭС от радиоактивного йода, в особенности его органических форм, — существенная проблема эксплуатации объектов ядерной энергетики. В системах очистки используют в качестве адсорбентов активированный уголь, преимущественно импрегнированный KI и различными аминами, такими, как ТЭДА (триэтилендиамин), уротропин (гексаметиленetetрамин), ДАБКО (1,4-дiazобикcикло(2,2,2)октан), в отдельных случаях AgNO_3 и иодидами бария и свинца [1—5]. Для загрузки иодных фильтров аварийного сброса давления из защитной оболочки ВВЭР-1000 предложено использовать термooксид-58 на основе TiO_2 [6, 7]. Известны случаи применения в иодных адсорберах силосоксида, содержащего серебро [8]. Цеолит ID625, импрегнированный серебром, используют в иодных фильтрах системы вентиляции защитной оболочки PWR 1300 (Германия) [9].

В аналитических целях применяют органические волокнистые материалы, включающие частицы активированного угля, импрегнированного серебром, — лента СФЛ-2И-50 и фильтры АФАС-И [10]. Сорбционно-фильтрующие волокнистые материалы (органические и на основе стекловолокна), которые содержат дисперсионный активированный уголь, импрегнированный серебром, марок ФПУА-70-7,0 [11] и Филосорб-А(Б) [12] используют в фильтрах-адсорберах типа ФАИ-3000/1(2) [13]. Активированный уголь подвержен старению, отравлению, увлажнению, вследствие чего эффективность поглощения йода заметно снижается. Оксидные сорбенты эффективно сорбируют иод лишь при повышенной температуре ($\geq 150^\circ\text{C}$) и низкой влажности. Органические материалы теряют эффективность при увлажнении и не обладают термостойкостью. Поэтому поиск новых гидрофобных материалов, эффективно поглощающих летучие формы йода из газовой фазы, по-прежнему актуален.

Перспективным сорбентом для очистки от йода технологических газовых сдувок из оборудования и воздуха низкорасходных локальных вентиляционных систем может быть углеволокнистый материал, который гидрофобен, термо- и химически стоек и имеет специфические свойства. Он обладает пористостью и ориентированной вдоль оси волокна фибриллярной структурой, причем диаметр волокна не превышает 3—15 мкм, поверхность волокон в объеме 1 см^3 составляет $4 \cdot 10^3$ — $1,3 \cdot 10^4\text{ см}^2$ [14, 15]. Эти особенности обеспечивают более высокие кинетические параметры поглощения летучих форм йода: скорость адсорбции углеволокном в 2—15 раз выше по сравнению с гранулированным углем.

Для выбора наиболее эффективного сорбента летучих форм йода проведено исследование адсорбции молекулярного йода и метилиодида из воздуха в динамических условиях. Были изучены углеволокнистые материалы типа бусофит и АУТ-М (производства завода «Химволокно», г. Светлогорск, Белоруссия) поверхностной плотностью от 130 до 670 г/м^2 и удельной поверхностью от 450 до $1240\text{ м}^2/\text{г}$, изготовленные в виде ткани, трикотажа и нетканого материала.

На первом этапе были выбраны группы подходящих материалов и выявлены параметры, определяющие их эффективность, особенно по отношению к такой трудноулавливаемой форме, как метилиодид. Эти исследования проведены при концентрации метилиодида в воздухе 11—35 мг/л $[(0,8\text{—}2,5)10^{-4}\text{ моль/л}]$. Оказалось, что динамический коэффициент адсорбции I_2 и CH_3I углеволокнистым тканым материалом типа

бусофит по сравнению с углем СКТ-3 выше в 3 и 1,7 раза соответственно. Таким образом, бусофит является более эффективным сорбентом для летучих форм иода, чем активированный уголь СКТ-3.

Однако не все из исследованных углеволоконистых материалов проявляют высокие сорбционные свойства по отношению к CH_3I . Так, коэффициент очистки от CH_3I при фильтрации воздуха со скоростью 27 см/мин через один слой материала для нетканых АУТ-М разных типов составляет 37—86, количество поглощенного CH_3I — 2,5—4,9 мг/см². В то же время для ткани бусофит, особенно с высокой поверхностной плотностью, коэффициенты очистки достигают 185—245, емкость — 12,5 мг/см². Поэтому дальнейшие исследования проводили преимущественно с бусофитом Т-1 (табл. 1).

Т а б л и ц а 1. Характеристики бусофита двух марок

Материал	Материал, переплетение	Толщина, мм	Поверхностная плотность, г/м ²	Удельная поверхность, м ² /г	Коэффициент очистки от CH_3I *	Емкость по CH_3I , мг/г**
Бусофит Т-1 (опытная партия) (ТУ 88 БССР 180-80)	Ткань, рыхлосплетенная саржа	0,4	270	920±30	185—245	240—255
Бусофит ТМ	Ткань, полотно	1,4	670	1140±25	≥ 500	240—255

*Один слой бусофита, $W = 27\text{—}30$ см/мин.

**До проскока 2% CH_3I , концентрация CH_3I $(1,4\text{—}2,4)10^{-4}$ моль/л.

Необходимое время контакта — не менее 0,08 с (для одного слоя материала).

Динамический коэффициент адсорбции CH_3I $7,6 \cdot 10^3$.

По аналогии с импрегнированием активированного угля исследовано влияние импрегнирования бусофита Т-1 на эффективность улавливания метилиодида. Поскольку коэффициент очистки зависит от концентрации адсорбата, были проведены испытания эффективности поглощения бусофитом (неимпрегнированным и импрегнированным) при низкой концентрации метилиодида ($\leq 10^{-15}$ моль/л), характерной для газовых сбросов АЭС. Полученные результаты свидетельствуют, что импрегнирование не влияет на эффективность поглощения CH_3I при концентрации $(0,75\text{—}2,2)10^{-4}$ моль/л и высокой степени заполнения поверхностей сорбента (табл. 2).

Т а б л и ц а 2. Сравнительная эффективность поглощения CH_3I из воздуха одним слоем импрегнированного различными реагентами бусофита Т-1 (концентрация CH_3I 11—31 мг/л, скорость потока воздуха 30,6 см/мин, диаметр фильтра 1 см, время контакта ~ 0,08 с)

Материал слоя	Средний коэффициент очистки	Эффективность очистки, %	Емкость по CH_3I , мг/см ²	Динамический коэффициент адсорбции, 10^{-3}
Бусофит Т-1	225*±10	99,55	10,2	7,6
Т-1+1% ТЭДА	225	99,55	8,74	8,45
Т-1+1% KI	80—115	98,75—99,13	8,44	7,9
Т-1+3% AgNO_3	110	99,0	8,56	8,1

*Образцы из разных частей рулона, включая дополнительно прогретые при 200 °С.

Возможно, что влияние импрегнирования углеволокна на эффективность очистки более заметно проявится при низкой концентрации CH_3I в воздухе ($\leq 10^{-13}$ г/л), а именно при поглощении $\text{CH}_3^{131}\text{I}$ без носителя и очистке воздушных потоков вентиляционных систем и сдувок из оборудования АЭС. При этом снижение концентрации иода требует увеличения толщины слоя сорбента, т.е. применения пакета из нескольких слоев бусофита-Т.

Исследовано поглощение $\text{CH}_3^{131}\text{I}$ (без носителя) в динамических условиях ($W = 260$ см/мин, диаметр фильтра 7 см, три слоя, время контакта 0,028 с, 20—25 °С) и распределение $\text{CH}_3^{131}\text{I}$ по фильтрующим слоям. Показано (табл. 3), что на неимпрегнированном бусофите Т-1 радиоактивный метилиодид равномерно распределяется по слоям, эффективность его поглощения не превышает 50%. Аналогичный характер распределения ^{131}I в форме метилиодида наблюдался и на активном угле [16]. Импрегнирование бусофита повышает эффективность поглощения $\text{CH}_3^{131}\text{I}$ в 2 раза, при этом метилиодид также относительно равномерно распределяется по слоям. Напротив, в случае сорбции бусофитом с высокой поверхностной плотностью или специально обработанным (вакуумированный бусофит) метилиодид поглощается преимущественно лобовым слоем. Импрегнирование бусофита ТЭДА или AgNO_3 снижает обратимость сорбции метилиодида, что соответственно повышает эффективность очистки.

Т а б л и ц а 3. Поглощение $\text{CH}_3^{131}\text{I}$ (без носителя) пакетом фильтров из бусофита Т-1 в динамических условиях ($V = 10$ л/мин, $W = 260$ см/мин)

Фильтрующий материал	Эффективность поглощения CH_3I , %	Распределение активности по слоям, %		
		1-й	2-й	3-й
Бусофит Т-1 (опытная партия)	43	14	14	15
Бусофит ТМ (поверхностная плотность 670 г/м ²)	96	79	14	2
Бусофит Т-1 (вакуумированный)	92	63	24	5
Бусофит Т-1+1% ТЭДА	84	35	30	19
Бусофит Т-1+1% KI	84	37	26	20

Очевидно, для полного поглощения $\text{CH}_3^{131}\text{I}$ из воздуха при низкой его концентрации необходим пакет из 4—5 слоев импрегнированного бусофита или 2—4 слоев бусофита с высокой поверхностной плотностью либо в композиции с импрегнированными слоями [17].

Результаты производственных испытаний по очистке от радиоактивного иода воздуха вентиляционных систем и технологических сдувок на АЭС с РБМК-1000 с использованием углеволокнистых материалов подтвердили эффективность указанных композиций (табл. 4) [18]. Образцы материала в фильтродержателе устанавливали в пробоотборную линию вентиляционной системы ВЦ-4 или на сдувке из бака опорожнения (БОР-4) разгрузочно-загрузочной машины РБМК-1000. Слои сорбционного материала монтировали в сборку, площадь фильтрующего слоя 20 см², скорость прокачки воздуха — 10—12 л/мин, длительность — 0,5—100 ч. После опыта измеряли β , γ -активность слоев материала с выделением γ -линии ^{131}I (364 кэВ). Доля иодорганических соединений в сдувке с БОР составляет 70—95%, в воздухе ВЦ-4 — 40—45%. Влажность воздуха в ВЦ-4 — 3,26 г/м³, сдувке с БОР-4 — 8,8—11,5 г/м³.

Т а б л и ц а 4. Результаты производственных испытаний на АЭС с РБМК-1000 по очистке воздуха ВЦ-4 и сдувок с БОР-4 от радиоактивного иода с использованием в качестве сорбентов углеволоконистых материалов

Тип образца	Число слоев в сборке	β -активность, распределение по слоям, %					Эффективность очистки, %	Доля аэрозолей, %	Эффективность очистки ^{131}I , %	Место испытаний
		1	2	3	4	5				
Бусофит ТЗ	1						91		85	ВЦ-4
Бусофит ТМ	1						95		86	ВЦ-4
Бусофит Т-1	3	50,5	22,1	17,2			90	9,4	80	БОР-4
Бусофит Т-1 (два опыта)	3	49,5	25,8	20,5			96	0—4,3	75	БОР-4
Бусофит Т-1+1% ТЭДА	3	62,5	21,0	7,2			91	9,1	93	БОР-4
Бусофит Т-1+1% KI	3	65,6	19,2	6,8			92	8,4	95	БОР-4
Бусофит Т-1+1% AgNO_3	3	64,1	22,5	9,7			96	3,7	88	БОР-4
Бусофит Т-1, 1-й слой с 1% KI	4	66,0	20,1	9,7	3,1		99	—	97	БОР-4
Бусофит Т-1, 1-й слой с KI, 2-й — с ТЭДА	5	65,5	27,5	3,6	1,6	1,3	99	—	99	БОР-4
Бусофит Т-1 (1-й слой с KI, 2-й — с ТЭДА) + бусофит ТМ (два неимпрегнированных слоя)	4	65,5	22,4	9,7	1,9		99	—	99	БОР-4

Углеволоконистые материалы при фильтрации воздуха вентиляционных систем и технологических сдувок Ленинградской АЭС, загрязненного радиоактивным иодом, поглощают 80—99% ^{131}I . Увеличение числа слоев бусофита до 4—5 в сочетании с их импрегнированием позволяет стабилизировать поглощение ^{131}I на уровне 98—99% [17]. Импрегнирование бусофита или использование бусофита с высокой поверхностной плотностью существенно повышает эффективность поглощения иода, приводит к преимущественному его поглощению в лобовых слоях материала и повышает необратимость сорбции.

Увеличение влажности воздуха и доли органических форм иода не оказывает заметного влияния на эффективность очистки из-за гидрофобности бусофита и сочетания импрегнированных и неимпрегнированных слоев.

Сопоставляя параметры, характеризующие эффективность поглощения CH_3I из воздуха разными сорбентами, а также необходимую высоту слоя и массу сорбента в адсорбере (табл. 5), можно сделать заключение, что для достижения 99—99,5%-ной эффективности очистки от микроконцентрации CH_3I (коэффициент очистки 100—200) достаточен слой бусофита высотой 2—7 мм в отличие от зернистых сорбентов, для которых необходима высота слоя в 10—100 раз выше. Соответственно и масса загрузки бусофита значительно ниже. Таким образом, при сравнимой эффективности поглощения CH_3I углеволоконистый материал бусофит имеет существенное преимущество перед зернистыми сорбентами по массогабаритным параметрам.

Т а б л и ц а 5. Сравнительная эффективность поглощения CH_3I различными сорбентами

Параметр	СКТ-3 свежий (отработанный)	СКТ-3 импрег- нированный	Термоксид-58*	Силоксид, цеолит ID-625*	Бусофит, Т-1, ТМ
Время контакта, с	0,47—0,5 (≥ 1)	0,45	1—1,7	0,3; 0,24	0,08 на 1-й слой, 0,3—0,4 на 4—5 слоев
Емкость по CH_3I , мг/г	158 (до 50)	174	112	136—170	~ 250
Коэффициент динамической адсорбции, 10^3	5 (1,5)	4,3	2	0,7	7,6
Коэффициент эффективности	4,1 (1,6)	5,3	3,0	6,84—9,4	До 7,9
Высота загрузки адсорбера, мм	400	400	500—700	75—60	2—7
Масса загрузки, кг	200	200	130	240 $\pm$ 120	0,54—1,34

*Рабочая температура 120—150 °С.

В целом высокая эффективность поглощения йода, и в особенности его органических форм при малой толщине слоев углеволокнистой ткани позволяет создать малогабаритные фильтры-адсорберы для улавливания из газовых выбросов АЭС. Фильтры из углеродного волокна могут быть применены на линиях очистки сдувок из технологического оборудования, в локальных вентиляционных системах и потоках, содержащих органические соединения йода. Углеволокнистый материал термостоек и гидрофобен, поэтому работоспособен и при аварийных режимах с высоким паросодержанием газовой среды и повышенной температурой. Кроме того, углеволокнистая ткань может быть использована наряду с материалом ФПП или стекловолокном для смешанной загрузки аэрозольных фильтров нового типа, совмещающих функции очистки от аэрозолей и летучих соединений йода.

В заключение авторы выражают глубокую признательность А.Б. Александрову, Л.А. Кудряшову, Н.Г. Петрику, В.В. Четверикову за помощь в выполнении экспериментальных исследований.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Нахутин И.Е., Очкин Д.В., Смирнова Н.М. и др. Газоочистка и контроль газовых выбросов АЭС. М.: Энергоатомиздат, 1983.
2. Чечеткин Ю.В., Якшин Е.К., Ещеркин В.М. Очистка радиоактивных газообразных отходов АЭС. М.: Энергоатомиздат, 1986.
3. Бадяев В.В., Егоров Ю.А., Казаков С.В. Охрана окружающей среды при эксплуатации АЭС. М.: Энергоатомиздат, 1990.
4. Крицкий В.Г., Ампельгова Н.И., Лебедев В.И., Ковалев С.М. и др. Анализ эффективности иодных угольных адсорберов в системах спецвентиляции АЭС с РБМК-1000. — Атомная энергия, 1997, т. 83, вып. 1, с. 44.
5. Ампельгова Н.И., Крицкий В.Г., Ковалев С.М. и др. Адсорбция паров молекулярного йода и метилиодида из воздуха. — Журн. прикл. химии, 2000, т. 73, № 8.
6. Шарыгин Л.М., Третьяков С.Я., Злоказова Е.И. и др. Высокотемпературная очистка газов от молекулярного йода и метилиодида неорганическим сорбентом на основе диоксида титана. — Атомная энергия, 1992, т. 73, вып. 4, с. 312.
7. Шарыгин Л.М., Третьяков С.Я., Злоказова Е.И. и др. Высокотемпературная очистка паровоздушных потоков от метилиодида неорганическим сорбентом на основе диоксида титана. — Там же, 1997, т. 82, вып. 6, с. 424.
8. Сорбент силоксид. ТУ ЛКВШ 94.373.00.000.
9. Dillman H., Wilhelm J. Design of a containment venting filter system for PWRs. — In: IAEA-TEC-DOC-776, Vienna, 1991, p.
10. Стыро Б.И., Недвецкайте Т.Н., Филистович В.И. Изотопы йода и радиационная безопасность. СПб.: Гидрометеоздат, 1992.

11. Сорбционно-фильтрующий материал ФПУА-70-7,0. ТУ 2282-251-02100232-97. РНЦ «НИФХИ им. Л.Я. Карпова».
12. Материал сорбционный фильтрующий «Филосорб»-А. ТУ 6 96800-010-00210234-99.
13. Фильтр-адсорбер противонодный ФАИ-3000/2 для АЭС. ТУ 95 2753-2000.
14. Левит Р.М. Электропроводящие химические волокна. М.: Химия, 1986.
15. Ермоленко И.Н., Люблинер И.П., Гулько Н.В. Элементсодержащие угольные волокнистые материалы. Минск: Наука и техника, 1982.
16. Диденко Л.Г., Фаткин А.Г. О физико-химических формах ^{131}I в газоаэрозольных выбросах БелАЭС. — В сб.: Радиационная безопасность и защита АЭС, 1985, вып. 9, с. 146.
17. Крицкий В.Г., Амелогова Н.И., Крупеникова В.И. и др. Патент России № 2161338, октябрь 2000 г.
18. Лебедев В.И., Ковалев С.М., Крицкий В.Г. и др. Радиоэкологические аспекты обращения с радиоактивными отходами на Ленинградской АЭС. — Экология и атомная энергетика, 1998, вып. 2, с. 60.

Поступила в Редакцию 11.04.01

УДК 621.039.73

РАДИАЦИОННАЯ ЭКВИВАЛЕНТНОСТЬ И ПРИРОДОПОДОБИЕ ПРИ ОБРАЩЕНИИ С РАДИОАКТИВНЫМИ ОТХОДАМИ

*Лопаткин А.В. (НИКИЭТ), Величкин В.И. (ИГЕМ РАН), Никителов Б.В.
(Минатом России), Полужтов П.П. (ФГУП ВНИИНМ им. А.А. Бочвара)*

Радиоактивные отходы включают материалы разного происхождения и разной радиоактивности. Проблемы возникают при обращении с жидкими высокоактивными отходами, которые в форме азотно-кислых растворов образуются на радиохимических заводах при переработке отработавшего ядерного топлива. На ПО «Маяк» радиоактивность таких отходов составляет $\sim 1,6 \cdot 10^9$ Ки. Нуклидный состав растворов обширен: коротко- (с периодом полураспада не более 30 лет) и долгоживущие продукты деления трансурановых элементов — именно последние в значительной степени определяют долговременную опасность. На радиохимических предприятиях жидкие высокоактивные отходы хранят в специальных емкостях, которые необходимо охлаждать, чтобы предупредить нагрев вследствие выделения тепла при радиоактивном распаде. В настоящее время проводится работа по включению таких отходов в твердые матрицы. На ПО «Маяк» освоена технология остекловывания в электропечах прямого нагрева с получением радиоактивного натрийалюмофосфатного стекла. Расплав стекла разливают по бидонам, которые после остывания размещают во временном хранилище, — здесь охлаждение бидонов обеспечивается принудительным потоком воздуха. В дальнейшем после выдержки в течение времени до 30 лет их предполагается захоранивать в глубинные геологические могильники.

Идея подземного захоронения радиоактивных отходов в целях их полной изоляции от биосферы кажется очевидной и простой. В результате в некоторых странах (Швеции, США) созданы глубинные могильники, в других для этого предполагают приспособить старые шахты (в Германии). Однако ни одна страна не спешит загружать отвержденные высокоактивные отходы в могильники. И для этого имеются серьезные доводы. Главный из них — будет ли обеспечена долговременная безопасность захоронения?

Подземные могильники должны создаваться в геологических структурах, которые обладают долговременной стабильностью, водонепроницаемостью, хорошими сорбирующими свойствами для удержания радионуклидов и т.д. [1]. В качестве подходящих сред рассматривают глину, каменную соль, скальные породы: гранит, базальт, туф и др. Горная порода является главным барьером на пути выхода радионуклидов в биосферу, однако должны быть и другие барьеры, которые создаются искусственно: засыпка, пеналы, контейнеры, собственно твердая матрица. И эта многобарьерная система должна их изолировать в течение длительного времени, когда произойдет распад