

УДК 621.039.75:66.074.36

КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ СЛЕДОВЫХ КОЛИЧЕСТВ ВОДОРОДА В ТРИТИЙСОДЕРЖАЩИХ ГАЗОВЫХ ПОТОКАХ ПРИ ВОЗНИКНОВЕНИИ ПОЖАРА НА ЯДЕРНЫХ ОБЪЕКТАХ

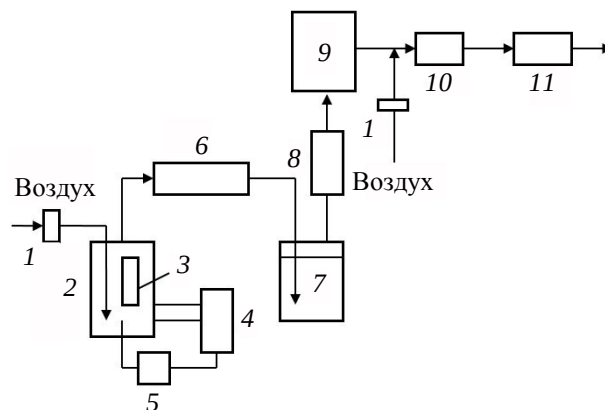
Иванова А.С., Букин А.Н., Марунич С.А., Пак Ю.С., Розенкевич М.Б.
(РХТУ им. Д.И. Менделеева, г. Москва)

Известно, что разрешенная к сбросу в окружающую среду концентрация трития в газовых потоках составляет $1,9 \text{ кБк/м}^3$ [1]. В соответствии с этим нормативом на тритиевых объектах с мощностью вентиляционной системы $1000 \text{ м}^3/\text{ч}$ максимально допустимый выброс в пересчете на чистый тритий не должен превышать $0,05 \text{ мг}$ в год. Система детритизации вентиляционных или технологических потоков является многоуровневой. Она позволяет, с одной стороны, поддерживать допустимую концентрацию трития в циркулирующих технологических газовых потоках, с другой, очистить вентиляционные газы до его нормативной суммарной активности. Можно назвать несколько крупных реализованных в мире систем детритизации газовых потоков. В Маундской лаборатории (ML, США) работа с тритийсодержащими газовыми потоками началась в 1954 г. с использованием установки TERF и продолжалась до конца 1990-х годов. В результате развития технологии был достигнут уровень, позволяющий очищать поток воздуха $140 \text{ м}^3/\text{ч}$, содержащий до 10^5 млн^{-1} трития, с выбросом в окружающую среду не более 20 мг в год [2]. Крупные установки детритизации технологических газовых потоков $500 \text{ м}^3/\text{ч}$ были созданы в Саванна-Ривере (SRS, США) и на реакторе JET (Великобритания) [3–6]. В упомянутых установках реализуется одинаковая комплексная технология: каталитическое превращение тритийсодержащих молекулярных форм в пары воды с последующим удалением за счет осушки газового потока на молекулярных ситах. В последние годы в качестве альтернативы адсорбции был предложен метод, основанный на многоступенчатом противоточном обратимом процессе фазового изотопного обмена воды [7–9]. Однако независимо от этого общий для обеих технологий остается каталитическое окисление. Так, на установках [3–6] для окисления тритийсодержащих соединений до воды используются работающие при $670\text{--}770 \text{ К}$ катализаторы на основе платины или палладия, нанесенных на оксид алюминия. При этом сис-

тема детритизации должна обеспечивать радиационную безопасность производства как в штатном режиме, так и в аварийных ситуациях. Наиболее вероятной причиной аварийной ситуации является возгорание электрической проводки. При горении полимерной изоляции электрических кабелей образуется большое количество продуктов, которые в конечном итоге попадут в систему детритизации сбросных газов. Продукты горения изоляции могут оказаться каталитическими ядами, снижающими глубину конверсии тритийсодержащих молекул в молекулы воды или отравляющими катализатор. Это приведет к проскоку трития через систему осушки или фазового изотопного обмена и повышению его концентрации в вентиляционных сбросах.

Целью настоящей работы было исследование влияния газов, возникающих при горении изоляции без хлорных кабелей типа ALSECURE (Франция), на каталитическую активность гидрофобного низкотемпературного и гидрофильного высокотемпературного платиновых катализаторов окисления водорода.

Качественное определение состава дымовых газов. На рис. 1 приведена схема установки для моделирования горения изоляции, исследования состава дымовых газов и их влияния на активность катализаторов. Через контроллер 1



Р и с. 1. Схема экспериментального стенда моделирования горения изоляции и исследования влияния дымовых газов на активность катализатора

поток воздуха $0,1\text{--}0,15\text{ м}^3/\text{ч}$ подается в печь сжигания 2, в которую загружена порция кабелей 3. Печь нагревается с помощью источника питания 4 и пропорционально-интегрально-дифференцирующего регулятора температуры 5. Смесь воздуха с продуктами горения проходит через систему предварительной очистки, которая состоит из следующих элементов: стеклянного воздушного холодильника 6, барботера с известным количеством воды 7, оснащенного обратным водяным холодильником 8 для предотвращения уноса из него капельной воды и ее паров, сепаратора 9. Далее смесь разбавляется дополнительным потоком воздуха и поступает в систему фильтров для отделения аэрозольных частиц 10. В зависимости от цели эксперимента после фильтров поток воздуха проходит либо через заданную аналитическую систему, либо через образцы исследуемых катализаторов 11.

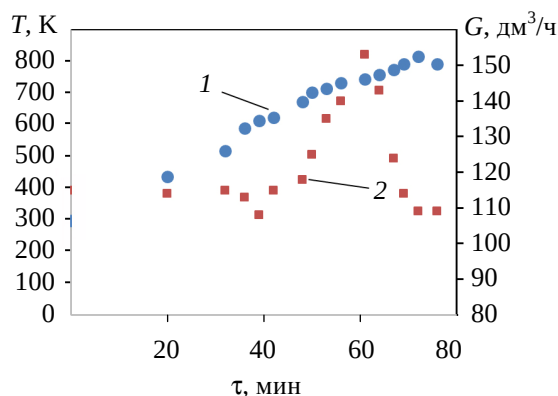
Использование фильтров в экспериментальной установке объясняется общей технологической схемой системы детритизации, разработанной для проекта термоядерного реактора ITER (Франция) [6]. В соответствии с проектом воздух проходит стадии предварительной подготовки на фильтрах, прежде чем попасть в систему детритизации, так как наличие аэрозольных частиц может негативно сказаться на извлечении трития.

В предварительном опыте был определен температурный режим горения изоляции. В печь сжигания было загружено 998 г кабеля, масса изоляции составляла 168 г. В соответствии с информацией, полученной от производителя, изоляция кабеля состоит из полимеров на основе насыщенных углеводородов с общей формулой $(C_2H_5)_n$. Следовательно, для полного окисления изоляции до диоксида углерода и воды требуется 18,8 моля кислорода или около 2 м^3 воздуха.

В эксперименте в печь подали поток воздуха $0,12\text{ м}^3/\text{ч}$ и начали нагрев при установке предельной температуры 723 К. При температуре в печи 563 К в газовом потоке на выходе появился дым. Интенсивность дымовыделения значительно усилилась при 583—593 К. При 723 К внешний нагрев печи отключился, но за счет процесса горения изоляции температура в ней продолжала увеличиваться до 773—783 К. Суммарное время горения составило 40—45 мин. За

этот период в холодильнике, барботере и сепараторе 9 накопился маслянистый продукт горения изоляции в количестве 37 г. Также были определены количество золы, оставшейся в печи (75 г), и прирост количества воды в барботере 7 (12 г). Количество летучих продуктов было оценено на основе материального баланса. Качественный хроматографический анализ пробы, отобранной из газового потока после фильтров 10, показал, что его основными компонентами являются азот и монооксид углерода. При этом диоксид углерода не обнаружен. Учитывая, что за все время горения изоляции в печь было подано всего около 17,3 л кислорода, в выходящем газовом потоке можно было ожидать отсутствие диоксида углерода, так как термическое разложение изоляции протекало в условиях большого дефицита кислорода.

Для определения динамики газовой выделенности в ходе термического разложения изоляции был проведен опыт при загрузке в печь 420 г кабеля (масса изоляции 138 г). При этом использовалась смесь многожильных кабелей, материал изоляции которых идентичен изоляции одножильного кабеля, использовавшегося в предыдущем эксперименте. Поток воздуха, подаваемый в печь, составлял $0,115\text{ м}^3/\text{ч}$. Поток выходящих из печи дымовых газов измеряли объемным методом. На рис. 2 видно, что максимальное увеличение потока газовой смеси на выходе из печи составляет 50 л/ч. При допущении о полном использовании кислорода в этом потоке (24 л/ч) газовый поток увеличится до 75 л/ч. Учитывая, что в соответствии со стехиометрией реакции из 24 л/ч кислорода максимально может образоваться 48 л/ч монооксида



Р и с. 2. Динамика газовой выделенности при термическом разложении изоляции кабеля: 1, 2 — изменение температуры печи во времени и потока смеси дымовых газов соответственно

углерода, можно сделать вывод о наличии в дымовых газах летучих углеводородов.

Таким образом, каталитическими ядами в образующихся дымовых газах могут являться монооксид углерода и летучие углеводороды, образующиеся при термическом разложении изоляции кабеля.

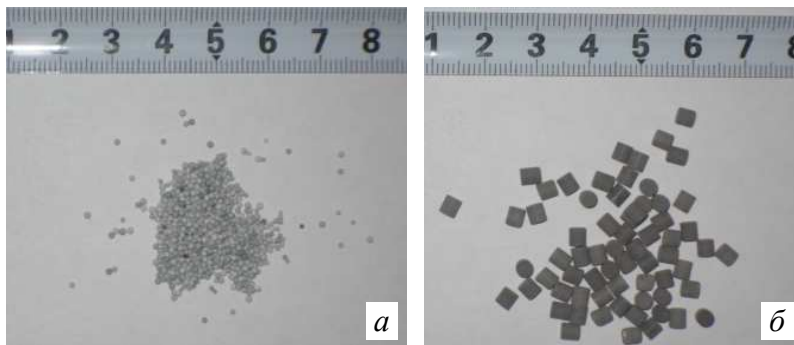
Влияние дымовых газов на активность катализаторов окисления водорода. Методика исследования

влияния дымовых газов на активность катализаторов окисления водорода была следующей: предварительно измеряли исходную активность катализаторов, затем реактор с катализатором включали в состав установки (см. рис. 1, 11), после этого активность катализатора измеряли повторно. Для измерения использовали проточные стеклянные реакторы внутренним объемом 110 см³, снабженные термостатирующей водяной рубашкой или электрообогревом и теплоизоляцией (для исследования гидрофобного или гидрофильного катализатора соответственно). На вход реакторов подавали заданный поток воздуха, в который с помощью малогабаритного электролизера дозировали водород. Поток водорода определяли по току электролиза (выход по току близок к 100%). При этом максимальная концентрация водорода в воздухе не превышала 1000 млн⁻¹. На выходе из электрообогреваемого реактора установлен теплообменник для охлаждения выходящего из него потока газа. Остаточную концентрацию водорода определяли с помощью проточного термокаталитического детектора водорода OLCT-20 (Франция), нижний предел измерения которого составляет 2—3 млн⁻¹.

Для количественной характеристики катализаторов использовали экспериментальную константу скорости реакции первого порядка k , рассчитанную по уравнению

$$k = -\ln(1 - F)/\tau_k,$$

где $F = (C_0 - C_k)/C_0$; C_0 , C_k — концентрация водорода в исходной смеси и на выходе из реактора, млн⁻¹; $\tau_k = [v_k \cdot 3600/G][273,16/(273,16 + t)]$ — время контакта газовой смеси с катализатором, с; v_k — объем катализатора в реакторе, м³; G —



Р и с. 3. Внешний вид исследуемых катализаторов: гидрофобный катализатор PXTU-3CM (а) и гидрофильный катализатор JM type 83 (б)

поток газовой смеси, м³/ч; t — температура в реакторе, °С. Условия измерений и возможности аппаратуры позволяют получать экспериментальную константу скорости реакции с погрешностью, не превышающей 10%.

Для исследования были выбраны два катализатора (рис. 3). Гидрофобный катализатор PXTU-3CM представляет собой платину, нанесенную на сополимер стирола с дивинилбензолом (0,8% по массе платины). Катализатор разработан для химического изотопного обмена водорода с водой, широко применяемого в настоящее время для разделения изотопных смесей водорода [10]. Для окисления водорода этот катализатор можно использовать при температуре, близкой к комнатной, и высокой влажности очищаемого газа. Этим и обусловлен его выбор, так как предполагается, что назначение катализатора будет сводиться к окислению водорода в аварийной ситуации при отсутствии какого-либо источника электроснабжения. Гидрофильный катализатор JM type 83 (Великобритания) представляет собой платину на оксиде алюминия с долей платины 0,3% по массе. Ранее его активность в реакции окисления водорода уже была исследована [11].

Из табл. 1 следует, что в исследованном диапазоне концентрации водорода зависимость экспериментальной константы скорости реакции от начальной концентрации водорода не прослеживается. Энергия активации окисления водорода, рассчитанная по зависимости экспериментальной константы скорости реакции от температуры, в пределах погрешности одинакова для обоих катализаторов и составляет 35 ± 5 кДж/моль.

Таблица 1. Влияние температуры и исходной концентрации водорода в воздухе на экспериментальную константу скорости

Концентрация водорода C_0 , млн ⁻¹	Температура реактора, К	k , с ⁻¹
Гидрофобный катализатор РХТУ-ЗСМ		
200	293	0,52
	313	1,3
	333	3,0
	353	6,3
1000	313	1,4
Гидрофильный катализатор JM type 83 (Великобритания)		
200	366	1,6
	424	10,9
	466	17,6
	503	35,1
1000	474	20,5

После измерения активности исследуемые катализаторы были включены в состав установки сжигания кабелей (см. рис. 1, 11). Режим горения кабеля соответствует условиям предварительного эксперимента. Перед фильтрами 10 в поток дымовых газов, выходящих из печи, вводили дополнительный поток воздуха 0,5 м³/ч. В первых экспериментах температура реакторов с обоими катализаторами была комнатной. В следующем эксперименте начальная температура реактора со свежим катализатором JM составляла 473 К. Как видно из табл. 2, после экспозиции катализаторов в дымовых газах при комнатной температуре их активность уменьшается почти до нуля, что объясняется отравлением активной поверхности катализаторов монооксидом углерода. Полимерный носитель катализатора

Таблица 2. Активность катализаторов до и после экспозиции в дымовых газах при потоке воздуха в печь сжигания 0,12 м³/ч, дополнительном потоке воздуха 0,5 м³/ч

T, К		Константа k в дымовых газах, с ⁻¹	
экспозиции в дымовых газах	измерения активности	до экспозиции	после экспозиции
Гидрофобный катализатор РХТУ-ЗСМ			
298	313	1,4	<0,3
Гидрофильный катализатор JM type 83 (Великобритания)			
298	400	5,8	<0,3
473	400	5,9	22

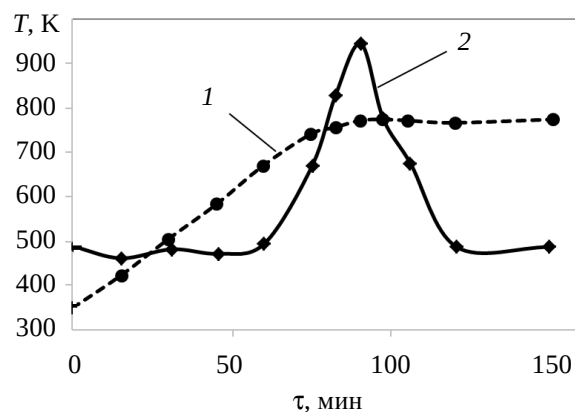


Рис. 4. Изменение температуры в печи сжигания (1) и каталитическом реакторе (2) при начальной температуре в реакторе с катализатором JM 473 К

РХТУ-ЗСМ не позволяет его использовать для окисления водорода при температуре выше 400 К, в то время как катализатор на неорганическом носителе JM, наоборот, предназначен для этого процесса при высокой температуре. Активность катализатора JM, экспонированного в дымовых газах при начальной температуре 473 К, после контакта с дымовыми газами значительно увеличилась.

На рис. 4 видно, что при достижении температуры в печи 660—670 К в каталитическом реакторе наблюдается саморазогрев. Максимальное повышение температуры составило ~450 К. Очевидно, что температура повышается за счет реакции окисления органических продуктов, образующихся при термическом разложении изоляции. Такой нагрев катализатора, как следует из табл. 2, приводит к его термической активации. Последующие измерения показали, что увеличение активности катализатора является необратимым. Как следует из табл. 3, экспериментальная константа скорости реакции активи-

Таблица 3. Стабильность активированных катализаторов при потоке воздуха 0,5 м³/ч, $C_0 = 400$ млн⁻¹

T, К	k_0 , с ⁻¹	$k_{400ч}$, с ⁻¹
378	—	11,3
383	14,6	14,5
388	—	18,4
393	20,5	20,5
398	23,4	22,6
403	—	24,9
413	—	28,9

рованных катализаторов через 400 ч после термической обработки в пределах погрешности измерений остается неизменной. Отметим также, что энергия активации реакции окисления водорода для активированного катализатора совпадает с аналогичной для исходного образца.

Из табл. 4 видно, что на поверхности катализатора значительно увеличивается концентрация кислорода. Увеличение активности катализатора в реакции окисления водорода свидетельствует о наличии свободного сверхстехиометрического кислорода, который активно участвует в процессе.

Т а б л и ц а 4. Рентгенофлуоресцентный анализ состава поверхности катализатора

Элемент, % по массе	Катализатор	
	исходный	термически активированный
Кислород	17,4	55,6
Алюминий	17,6	9,9

Выводы. Исследование влияния дымовых газов на активность гидрофобного РХТУ-ЗСМ и гидрофильного JM type 83 катализаторов окисления следового количества водорода до воды показало, что образующиеся при сжигании (термическом разложении) без хлорной изоляции электрических кабелей типа ALSECURE летучие продукты почти полностью отравляют оба катализатора, находящиеся при комнатной температуре. При экспозиции в дымовых газах гидрофильного катализатора JM, нагретого до 473 К, его температура повышается, при этом происходит активация катализатора, приводящая к значительному росту каталитической активности. Таким образом, с точки зрения целевого процесса окисления тритийсодержащих продуктов горения и пиролиза изоляции электрических кабелей при возникновении аварийной ситуации на ядерных или термоядерных объек-

тах гидрофильный катализатор на основе платины, нанесенной на оксид алюминия, работоспособен при температуре выше 473 К. Применение гидрофобного катализатора на основе платины, нанесенной на полимерный носитель, в системах детритизации газовых потоков представляется нецелесообразным.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Санитарные правила и нормативы СанПиН 2.6.1.2523-0. Нормы радиационной безопасности НРБ-99/2009. — М., 2009.
2. Wieneke R. Catalytic reaction system for the tritium emission reduction facility. — Fus. Technol., 1992, v. 21, p. 577—582.
3. Heung L., Gibson G., Ortman M. Tritium stripping by a catalytic exchange stripper. — Ibid., p. 588—593.
4. Wong D., Hemmerich J., Monahan J. The exhaust detritiation system for the JET active gas handling plant — engineering, construction, installation and first commissioning results. — Ibid., p. 572—576.
5. Heung L., Rhoden M. Performance of a large-scale glove-box-stripper system. — Fus. Sci. Technol., 2002, v. 41, p. 583—587.
6. Perevezentsev A., Bell A. Development of water detritiation facility for JET. — Ibid., 2008, v. 53, p. 816—839.
7. Perevezentsev A., Bell A., Andreev B. e.a. Wet scrubber column for air detritiation. — Ibid., 2009, v. 56, p. 1455—1461.
8. Marunich S., Pak Yu., Rozenkevich M. Application of the phase isotopic exchange of water for the purification of air in industrial areas from tritium. — Theor. Found. Chem. Engng, 2010, v. 44, № 5, p. 919—923.
9. Перевезенцев А.Н., Розенкевич М.Б., Пак Ю.С. и др. Фазовый изотопный обмен как метод детритизации газов. — Теор. основы хим. технол., 2013, т. 47, № 1, с. 54—61.
10. Сахаровский Ю.А., Никитин Д.М., Магомедбеков Э.П. и др. Способ приготовления платинового гидрофобного катализатора изотопного обмена водорода с водой. Пат. РФ № 2307708, опубл. 10.10.07. — Бюл. «Изобретения. Полезные модели», 2007, № 28.
11. Букин А.Н., Петрова В.И., Розенкевич М.Б. Катализаторы окисления следовых количеств водорода в ядерной технике. Тезисы докл. 4-й Всерос. конф. по химической технологии. М., 2012, т. 3, с. 532—536.

Поступила в Редакцию 5.10.15