

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ

(19) RU (11) **2 576 762** (13) C1ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(51) МПК

[C04B 35/111 \(2006.01\)](#)[C04B 38/06 \(2006.01\)](#)[G21F 9/02 \(2006.01\)](#)

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

Статус: действует (последнее изменение статуса: 07.11.2017)
Пошлина: учтена за 4 год с 26.12.2017 по 25.12.2018(21)(22) Заявка: [2014152807/03](#), 25.12.2014(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
25.12.2014

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 25.12.2014

(45) Опубликовано: [10.03.2016](#) Бюл. № 7(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: RU 2355056 C1, 10.05.2009. RU
2233700 C2, 10.08.2004. RU 2288514 C1,
27.11.2006. US 4229317 A, 21.10.1980. US
4735786 A, 05.04.1988.

Адрес для переписки:

125047, Москва, пл. Миусская, 9, РХТУ им.
Д.И. Менделеева

(72) Автор(ы):

Гаспарян Микаэл Давидович (RU),
Грунский Владимир Николаевич (RU),
Беспалов Александр Валентинович (RU),
Магомедбеков Эльдар Парпачевич (RU),
Обручиков Александр Валерьевич (RU),
Меркушкин Алексей Олегович (RU),
Баторшин Георгий Шамилевич (RU),
Бугров Константин Владимирович (RU),
Занора Юрий Алексеевич (RU),
Истомин Юрий Александрович (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего
профессионального образования
"Российский химико-технологический
университет имени Д. И. Менделеева
(РХТУ им. Д. И. Менделеева) (RU),
Федеральное государственное унитарное
предприятие "Производственное
объединение "Маяк" (ФГУП "ПО
"Маяк") (RU)(54) КЕРАМИЧЕСКИЙ ВЫСОКОПОРИСТЫЙ БЛОЧНО-ЯЧЕИСТЫЙ СОРБЕНТ ДЛЯ
УЛАВЛИВАНИЯ РАДИОАКТИВНОГО ЙОДА И ЕГО СОЕДИНЕНИЙ ИЗ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ

(57) Реферат:

Предлагаемое изобретение относится к области обращения с радиоактивными отходами и облученным ядерным топливом и предназначено для улавливания радиоактивного йода и его соединений из газовой фазы в системах вентиляции и в системах йодной очистки атомных электростанций. Керамический высокопористый блочно-ячеистый сорбент представляет собой пористую основу из корундового блочного высокопористого ячеистого материала с размером ячейки 0,5-1,2 мм, с открытой пористостью от 85 до 90% и с активной подложкой из γ -оксида алюминия, нанесенного в количестве до 6,5 мас.%, пропитанную сорбционно-активным компонентом - азотнокислым серебром - до суммарного содержания AgNO_3 , равного 8-18 мас.%. Технический результат изобретения - повышение механической прочности в процессах эксплуатации и регенерации сорбента, его химической и коррозионной стойкости в агрессивных средах, увеличение пористости и объемной поверхности. Полученные керамические сорбенты обеспечивают в исследованном

интервале температур (170-210°C) и расходов воздушного потока (12-600 л/час) эффективность очистки от $\text{CH}_3^{131}\text{I}$ с концентрацией в воздухе 3,6-290 мг/м³ в интервале 99,92-99,97%, что соответствует требованиям, предъявляемым к йодным сорбентам по коэффициенту очистки от радиойода, - не менее 10^3 . Приведенные характеристики керамических высокопористых блочно-ячеистых сорбентов позволяют повысить производительность и уменьшить в несколько раз размеры аппаратов газоочистки, продлить срок эксплуатации сорбентов, повысить эффективность использования дорогостоящего серебра. 4 пр.

Изобретение относится к области обращения с газообразными радиоактивными отходами (ГРО) и облученным ядерным топливом (ОЯТ) и предназначено для улавливания радиоактивного йода и его соединений из газовой фазы в штатных системах вентиляции и в аварийных системах йодной очистки атомных электростанций (АЭС), а также для локализации соединений радиойода в процессах переработки ОЯТ на радиохимических производствах.

Для улавливания радионуклидов йода в вентиляционных воздушных потоках на АЭС в основном используются сорбционные насыпные фильтры на основе активных углей, импрегнированных различными соединениями: йодидами различных металлов (K, Al, Zn, Pb, Sn, Ti, Ba); органическими веществами (производными аминов, фенола); серебром и его соединениями, а также их смесями. Однако адсорбенты, основанные на активированном угле, несмотря на пропитку, остаются источниками взрыво- и пожароопасности, поэтому их нельзя использовать при повышенных температурах. В случае повышения относительной влажности очищаемого газа свыше 90% активированные угли плохо улавливают наиболее трудносорбируемый органически связанный метилйодид, образование которого возможно под действием ионизирующего излучения, а содержание в отходящих газах может достигать 30%. К недостаткам угольных сорбентов также можно отнести унос в процессе эксплуатации, трудности при перегрузке и регенерации насыпного фильтрующего материала.

Для локализации ГРО в процессах переработки ОЯТ используют в основном гранулированные пористые материалы, импрегнированные азотнокислым серебром.

Известен гранулированный сорбент марки AC6120 [T.Sakurai and A. Takahashi. J. of Nuclear Science and Technology, Vol.31, №1, pp.86-87 (January 1994)], представляющий собой мелкопористый силикагель, импрегнированный AgNO_3 до концентрации по серебру 12 мас. %.

Известен сорбент для улавливания йода в процессе переработки ОЯТ [С.И. Ровный, Н.П. Пятин, И.А. Истомин. Улавливание йода-129 при переработке облученного ядерного топлива энергетических установок //Атомная энергия, 2002. Т. 92. Вып.6. С.496-497], где в качестве основы, пропитанной солью нитрата серебра (AgNO_3), используется оксид алюминия марки А в виде гранул цилиндрической формы с диаметром основания от 3 мм до 4 мм и высотой от 10 мм до 15 мм.

Общим недостатком данных сорбентов является невысокая механическая прочность, общая пористость, и удельная поверхность. Склонность к механическому разрушению и истиранию в процессах эксплуатации и регенерации приводит к засорению продуктов реакции и повышению газодинамического сопротивления газоочистного аппарата.

Также общим для всех насыпных фильтров недостатком является образование неравномерных каналов с градиентом скоростей и температур по сечению аппарата, резко снижающих эффективность очистки, что приводит к необходимости значительно увеличивать толщину фильтрующего слоя и соответственно габариты установки. Насыпные материалы имеют недостаточную химическую стойкость в агрессивных средах, неудобны в эксплуатации, так как требуют использования специального оборудования для загрузки и выгрузки и вызывают проблемы, обусловленные сложностью их герметизации по краям насыпного слоя.

Наиболее близким по технической сущности к заявляемому изобретению является разработанный для повышения механической прочности и химической стойкости «Сорбент для улавливания радиоактивного йода из газовой фазы» (Патент РФ № 2288514. Авторы: Ровный С.И., Пятин Н. П., Истомин И.А. Патентообладатель: Федеральное государственное унитарное предприятие "Производственное объединение "Маяк"). Сорбент состоит из пористой основы, пропитанной раствором соли азотнокислого серебра (AgNO_3) с требуемой концентрацией по серебру, в качестве пористой основы сорбента используется карбид кремния с пористостью от 30 до 60%. Применение пористого карбида кремния для изготовления йодного сорбента возможно как в виде гранул различной формы, так и в форме фильтрующего

патрона (ФП) в корпусе регенерируемого модульного фильтра, способного осуществлять очистку газовой фазы от йода.

К недостаткам сорбента для улавливания радиоактивного йода из газовой фазы на основе карбида кремния можно отнести невысокую пористость носителя и удельную объемную поверхность сорбента.

Сущность и отличие заявляемого технического решения заключается в том, что в качестве пористой основы сорбента используют корундовый блочный высокопористый ячеистый материал с размером ячейки 0,5-1,2 мм, с открытой пористостью от 85 до 90% и с активной подложкой из γ -оксида алюминия, нанесенной в количестве до 6,5 мас. %.

Техническим результатом, на достижение которого направлено заявляемое изобретение, является повышение механической прочности в процессах эксплуатации и регенерации сорбента, его химической и коррозионной стойкости в агрессивных средах как кислотных, так и щелочных, увеличение пористости, удельной объемной поверхности и газопроницаемости - при сохранении основных характеристик, предъявляемых к сорбенту и его пористой основе: эффективное насыщение основы импрегнантом, высокая эффективность очистки воздуха от наиболее трудносорбируемого соединения - метилйодида и возможность проведения регенерации сорбента и извлечения серебра для повторного использования, а также уменьшения геометрических размеров модульного фильтра для улавливания йода и его соединений из газового потока.

Для достижения указанного технического результата предлагается керамический высокопористый блочно-ячеистый сорбент, пористая основа которого, состоящая из корундового блочного высокопористого ячеистого материала (ВПЯМ) с размером ячейки 0,5-1,2 мм, с открытой пористостью от 85 до 90% и с активной подложкой из γ -оксида алюминия, нанесенного в количестве до 6,5 мас. %, пропитывается сорбционно-активным компонентом - азотнокислым серебром.

Высокопористый блочно-ячеистый носитель для сорбента изготавливают из ретикулированного пенополиуретана с размером ячейки 0,5-1,2 мм, пропитывают последний шликером, содержащим в основном α -оксид алюминия с последующей подсушкой при температуре 110..120°C и прокаливанием при температуре 1470..1510°C. В результате такой обработки органическая основа выгорает полностью и получается жесткий каркас из керамического высокопористого блочно-ячеистого материала с общей открытой пористостью 85-90%, содержащий более 90% α -Al₂O₃. Для развития поверхности носителя на керамический блочный ВПЯМ наносят активную подложку, пропитывая его раствором алюмозоля с последующей сушкой и термообработкой при температурах 650..700°C до содержания γ -Al₂O₃, равного 6,5 мас. %. Далее на полученный носитель после вакуумирования и предварительного нагрева методом последовательной пропитки водным раствором азотнокислого серебра и термообработки при температурах 120-150°C наносят сорбционно-активный слой с содержанием активного компонента - AgNO₃, равным 8..18 мас. %.

Пример № 1. Заготовки из ретикулированного пенополиуретана марки R30 (30 ppi, соответствует размеру ячейки 1,0-1,2 мм), изготовленные в виде цилиндра диаметром 35 мм и высотой 17 мм, пропитывают шликером, содержащим в основном α -оксид алюминия с последующей сушкой при температуре 110°C и прокаливанием при температуре 1470°C. После термообработки образуется керамический блочный высокопористый ячеистый каркас (диаметр 30 мм, высота 15 мм), содержащий более 90% α -Al₂O₃. Для развития поверхности носителя наносят активную подложку, пропитывая керамический каркас раствором алюмозоля. После сушки и прокаливания при температуре 650°C содержание γ -Al₂O₃ составило 6,5 мас. %. Далее после предварительного вакуумирования и нагрева на образцы носителя наносят методом послойной пропитки из водного раствора азотнокислого серебра и термообработки при температуре 120°C сорбционно-активный слой с суммарным содержанием активного компонента - AgNO₃, равным 18 мас. %. Общая открытая пористость (свободный объем) блока сорбента составила 80%, предел прочности на сжатие - 2,7 МПа, удельная объемная поверхность - 2300 м²/м³.

Экспериментальное определение эффективности приготовленных образцов керамического высокопористого блочно-ячеистого сорбента в процессе очистки воздуха от радиойода проводили на сертифицированном контрольно-исследовательском стенде «Йодстенд-1» при температуре 170 °C и относительной влажности газового потока 90%.

Шесть образцов блочных сорбентов, содержащих 18 мас.% AgNO_3 , последовательно загружали в колонку диаметром 30 мм и помещали в суховоздушный термостат установки. Общая высота слоя сорбента составила 90 мм. Расход газа, содержащего меченный изотопами I-131 метилйодид с концентрацией 3,6 мг/м³ составил 600 л/час. Объемная активность $\text{CH}_3^{131}\text{I}$ - $1,52 \times 10^5$ Бк/м³. Линейная скорость газового потока - 24,0 см/с. Время контакта газа с сорбентом с учетом доли свободного объема составило 0,4 с. Меченный радионуклидом I-131 метилйодид получали в процессе изотопного обмена стабильного CH_3I со стандартным водным раствором Na^{131}I без носителя.

Подачу $\text{CH}_3^{131}\text{I}$ осуществляли в течение 0,5 часа, после чего измеряли активность каждого блока из испытываемой колонки на гамма-рентгеновском спектрометре по энергетической линии 364 кэВ.

Суммарная активность 6 блоков после испытаний - $4,56 \times 10^4$ Бк.

Эффективность очистки сборки по радиойоду составила 99,92%.

Пример № 2. Методика изготовления образцов носителя и его характеристики аналогичны приведенным в примере №1.

Далее после предварительного вакуумирования и нагрева на образцы носителя наносят методом послойной пропитки из водного раствора азотнокислого серебра и термообработки при температуре 150°C сорбционно-активный слой с суммарным содержанием AgNO_3 , равным 8 мас.%. Общая открытая пористость блока сорбента составила 85%, предел прочности на сжатие - 2,5 МПа, удельная объемная поверхность - 2500 м²/м³.

При определении эффективности очистки по методике из примера №1 расход газа, содержащего меченный изотопами I-131 метилйодид с концентрацией 110 мг/м³, составил 100 л/час. Объемная активность $\text{CH}_3^{131}\text{I}$ - $4,52 \times 10^6$ Бк/м³. Линейная скорость газового потока - 3,9 см/с. Время контакта объема газа с объемом сорбента составило 2,4 с.

Подачу $\text{CH}_3^{131}\text{I}$ осуществляли в течение 0,5 часа при температуре 190°C.

Суммарная активность 6 блоков после испытаний - $2,26 \times 10^5$ Бк.

Эффективность очистки сборки по радиойоду составила 99,93%.

Пример № 3. Методика изготовления образцов носителя и его характеристики аналогичны приведенным в примере №1.

Далее после предварительного вакуумирования и нагрева на образцы носителя наносят методом послойной пропитки из водного раствора азотнокислого серебра и термообработки при температуре 120°C сорбционно-активный слой с суммарным содержанием AgNO_3 , равным 12 мас.%. Общая открытая пористость блока сорбента составила 84%, предел прочности на сжатие - 2,6 МПа, удельная объемная поверхность - 2400 м²/м³.

При определении эффективности очистки по методике из примера №1 расход газа, содержащего меченный изотопами I-131 метилйодид с концентрацией 160 мг/м³, составил 12 л/час. Объемная активность $\text{CH}_3^{131}\text{I}$ $6,86 \times 10^6$ Бк/м³. Линейная скорость газового потока 0,5 см/с. Время контакта объема газа с объемом сорбента составило 16 с.

Подачу $\text{CH}_3^{131}\text{I}$ осуществляли в течение 1 часа при температуре 210 °C.

Суммарная активность 6 блоков после испытаний $8,23 \times 10^4$ Бк.

Эффективность очистки сборки по радиойоду составила 99,94%.

Пример 4. Заготовки из ретикулированного пенополиуретана марки R45 (45 ppi, соответствует среднему размеру ячейки 0,5-0,7 мм), изготовленные в виде цилиндра диаметром 35 мм и высотой 17 мм, пропитывают шликером, содержащим в основном α -оксид алюминия с последующей сушкой при температуре 120°C и прокаливанием при температуре 1510°C. После термообработки образуется керамический блочный высокопористый ячеистый каркас (диаметр 30 мм, высота 15 мм), содержащий более 90 % α - Al_2O_3 . Для развития поверхности носителя наносят активную подложку, пропитывая керамический каркас раствором алюмозоля. После сушки и прокаливания при температуре 700°C содержание γ - Al_2O_3 составило 6,0 мас.%. Далее после предварительного вакуумирования и нагрева на образцы носителя наносят методом послойной пропитки из водного раствора азотнокислого серебра и термообработки при температуре 150°C сорбционно-активный слой с суммарным содержанием

AgNO_3 , равным 15 мас.%. Общая открытая пористость блока сорбента составила 82%, предел прочности на сжатие 2,8 МПа, удельная объемная поверхность $2700 \text{ м}^2/\text{м}^3$.

При определении эффективности очистки по методике из примера №1 расход газа, содержащего меченный изотопами I-131 метилиодид с концентрацией 290 мг/м^3 , составил 12 л/час. Объемная активность $\text{CH}_3^{131}\text{I}$ $1,25 \times 10^7 \text{ Бк/м}^3$. Линейная скорость газового потока 0,5 см/с. Время контакта объема газа с объемом сорбента составило 16 с.

Подачу $\text{CH}_3^{131}\text{I}$ осуществляли в течение 1 часа при температуре 210°C .

Суммарная активность 6 блоков после испытаний $1,50 \times 10^5 \text{ Бк}$.

Эффективность очистки сборки по радиойоду составила 99,97%.

Сорбенты на основе ВПЯМ обладают высокой открытой пористостью (80-85%) при кажущейся плотности 0,28-0,32 г/см³ и механической прочностью ($\sigma_{\text{сж}} \geq 2,5 \text{ МПа}$), низким газодинамическим сопротивлением (менее 30 Па при скорости газа 0,2-0,3 м/с для слоя толщиной 90 мм).

Благодаря своей характерной сетчато-ячеистой лабиринтной структуре с транспортными макропорами и микропористыми перегородками, керамические высокопористые сорбенты имеют высокую газодинамически доступную удельную объемную поверхность (до $2700 \text{ м}^2/\text{м}^3$) и высокий коэффициент внешней диффузии, что приводит к интенсификации массообменных процессов при высокой эффективности (99,92-99,97%) сорбционной очистки воздуха от $\text{CH}_3^{131}\text{I}$, которая соответствует требованиям, предъявляемым к йодным сорбентам по коэффициенту очистки от радиойода - не менее 10^3 . Жесткий керамический каркас устраняет истирание и унос, а материал каркаса - корунд - обеспечивает высокую химическую стойкость и термостойкость, а также возможность регенерации.

Для сравнения, доступная удельная объемная поверхность насыпных сорбентов из гранул размерами $2-5 \times 3-8 \text{ мм}$ составляет $400-750 \text{ м}^2/\text{м}^3$ при насыпной плотности слоя гранул из оксида алюминия или карбида кремния 0,8-1,0 г/см³. Их газодинамическое сопротивление для разных линейных скоростей газа (0,2-1,0 м/с) примерно в 2-3 раза больше, чем у высокопористых блочно-ячеистых сорбентов.

Данные характеристики керамических высокопористых блочно-ячеистых сорбентов позволяют вести процесс сорбционной очистки воздуха от радиойода и его соединений с повышенными удельной производительностью и расходом газового потока, уменьшить в несколько раз размеры аппаратов газоочистки, снизить затраты на подачу очищаемых газов, продлить срок эксплуатации сорбентов, повысить эффективность использования дорогостоящего серебра.

Формула изобретения

Керамический сорбент для улавливания радиоактивного йода и его соединений из газовой фазы, состоящий из пористой основы, пропитанной азотнокислым серебром, отличающийся тем, что пористую основу изготавливают из ретикулированного пенополиуретана с размером ячейки 0,5-1,2 мм пропиткой последнего шликером, содержащим в основном α -оксид алюминия, с последующей подсушкой и прокаливанием; на полученный жесткий каркас из керамического высокопористого блочно-ячеистого материала с общей открытой пористостью 85-90%, содержащий более 90% $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, для развития поверхности наносят активную подложку, пропитывая его раствором алюмозоля с последующей сушкой и термообработкой до содержания $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, равного 6,0...6,5 мас.%; далее на полученный носитель после вакуумирования и предварительного нагрева методом последовательной пропитки водным раствором азотнокислого серебра и термообработки наносят сорбционно-активный слой с содержанием активного компонента AgNO_3 , равным 8...18 мас.%.