

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ РАБОТЫ КАТАЛИТИЧЕСКОГО КОНВЕРТОРА ВОДОРОДА В ОБЛАСТИ НИЗКИХ КОНЦЕНТРАЦИЙ ТРИТИЯ

А. Н. Букин^{1,2}, Ю. С. Пак¹, Л. А. Ривкис², М. Б. Розенкевич¹,
А. С. Сумченко¹

¹РХТУ им. Д. И. Менделеева

²ОАО «ВНИИНМ» им. А. А. Бочвара
aleks.bukin88@gmail.com

Исследована эффективность каталитического окисления трития в области низких концентраций (около 2ppm). Показано, что получаемые значения каталитической активности хорошо согласуются с зависимостями, получаемыми для реакции окисления водорода в широком диапазоне концентраций.

Введение

Современный уровень развития радиационной защиты в ядерных объектах при штатных режимах их эксплуатации обеспечивает достаточно низкий уровень содержания трития в вентиляционных выбросах. В воздухе тритий может появляться в химической форме воды, водорода или содержащих его органических соединений. Очистка от трития происходит по комплексной схеме: водородсодержащие компоненты каталитически окисляются, а пары воды улавливаются. Достижимая степень детритизации будет определяться глубиной каталитической конверсии примесей до паров воды (НТО) и степенью извлечения последних из газового потока.

Однако стоит отметить, что необходимость как можно более полного окисления водорода и органических соединений накладывает особые требования, предъявляемые к используемому катализатору. Стоит отметить, что эффективность каталитической очистки инертных газов и многокомпонентных смесей (воздух) при очень низком содержании водорода (менее 50 ppm) недостаточно исследована и не поддается теоретической оценке.

Методика экспериментов

Для изучения окисления малых концентраций водорода были выбраны промышленные гидрофобный и гидрофильный катализаторы. Гидрофобный катализатор представляет собой сферические гранулы диаметром 4,2 мм, состоящие из гидрофобизированного носителя SiO₂ с платиной в роли активного металла. Катализатор позволяет проводить окисление водорода при комнатной температуре. Гидрофильный катализатор Pt/Al₂O₃ представляет собой цилиндрические гранулы носителя Al₂O₃ размером 3×4 мм, в качестве активного

металла также используется платина. Внешний вид катализаторов представлен на рис. 1.

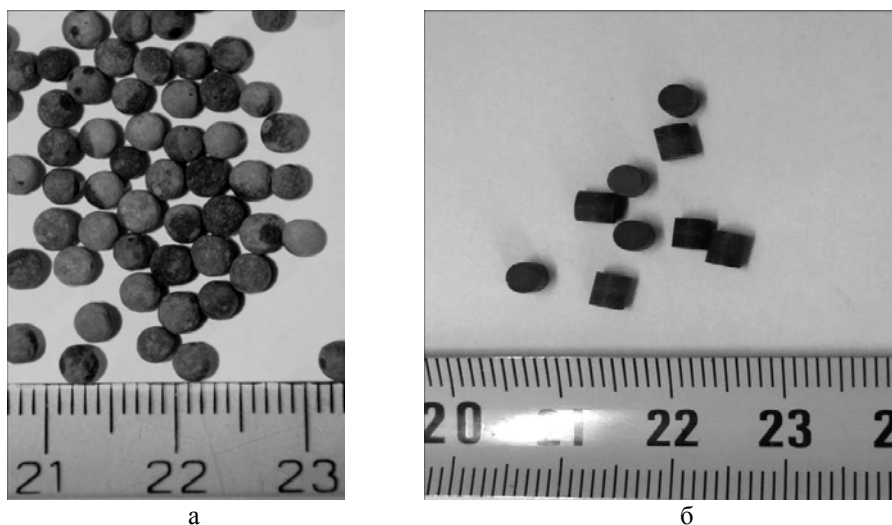


Рис. 1. Внешний вид катализаторов: а – Pt/SiO₂, б – Pt/Al₂O₃

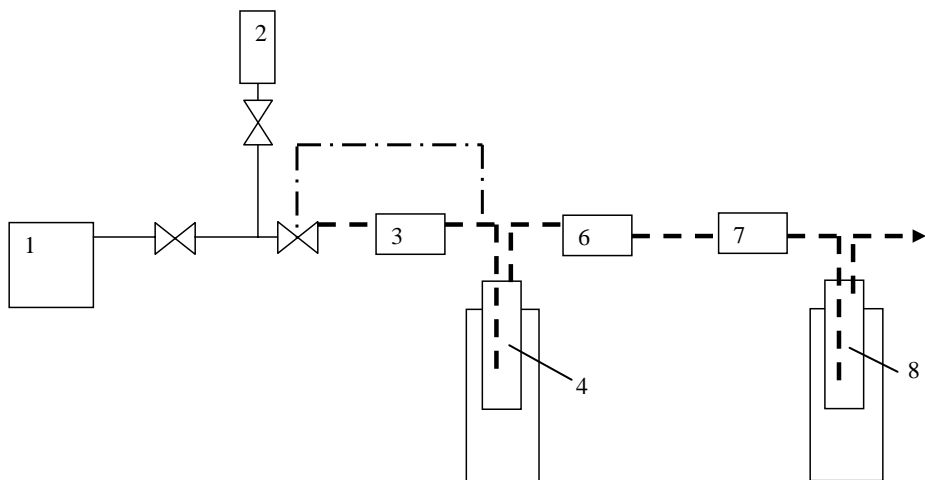


Рис. 2. Схема экспериментального стенда: 1 – воздухоподка, 2 – баллон с тритием, 3 – реактор с каталитическим слоем, 4, 8 – криогенная ловушка, 5, 9 – сосуд Дьюара, 6 – ионизационная камера, 7 – реактор доокисления

Определение характеристик катализаторов производилось на экспериментальном стенде, схема которого представлена на рис. 2.

В поток воздуха с естественной влажностью (500 л/час), нагнетаемый воздухоподкачкой 1, из баллона 2 дозируется смесь газов N₂ + T₂ (10 см³/мин). Концентрация трития в баллоне составляла 1651 ppm. Для впрыска смеси в основную газовую магистраль используется сопло, представляющее собой приплюснутую на конце капиллярную трубку ($D = 4$ мм), введенную в шир-

кую трубу ($D = 12$ мм). Ввод малого потока газа осуществляется по направлению движения воздуха. Далее газовая смесь поступает в реактор 3 с исследуемым катализатором (пунктирная линия). Для определения активности катализатора были изготовлены 2 металлических реактора: для гидрофобного (с диаметром $D = 30$ мм и высотой $H = 700$ мм) и гидрофильного (с диаметром $D = 55$ мм и высотой $H = 300$ мм) катализаторов. Выбор габаритных размеров реакторов обусловлен соотношением $D_{\text{реак}}(30 \text{ мм})/d_{\text{кат}}(3 \text{ мм}) = 10$ [1]. Реакторы снабжен карманом для измерения температуры

Образовавшиеся в ходе реакции пары воды вымораживаются на криогенной ловушке 4, заполненной силикагелем. Охлаждение производится жидким азотом, находящимся в сосуде Дьюара (5). Конечное содержание водорода регистрируется с помощью ионизационной камеры РГБ-02 ($V_{\text{кам}} = 200 \text{ см}^3$) (6). Доокисление водорода происходит при температуре $200 \text{ }^\circ\text{C}$ на гидрофильном катализаторе Pt/Al₂O₃ (производитель N. E. Chemcat Corporation, Japan) в реакторе 7. Образовавшиеся при этом пары воды улавливаются на криогенной ловушке (8), погруженной в жидкий азот (9).

Обработка результатов

Концентрация водорода в воздухе на входе в каталитический слой C_0 рассчитывалась по формуле, исходя из рабочих потоков воздуха и водорода:

$$C_0 = \frac{G_{\text{H}_2}}{G_{\text{H}_2} + G_{\text{возд}}}, \quad (1)$$

где $G_{\text{возд}}$ – поток воздушной смеси через реактор, л/мин, G_{H_2} – поток водорода, л/мин.

Концентрацию водорода на выходе из реактора C_K определяли экспериментально по показаниям термокаталитического датчика водорода. Далее рассчитывали величину степени конверсии водорода в воду:

$$F = \frac{C_0 - C_K}{C_0}. \quad (2)$$

Допустив, что реакция окисления водорода имеет первый порядок по концентрации H₂, определяли величину наблюдаемой константы скорости реакции k (с⁻¹) и τ_k – время контакта газовой смеси с катализатором (с):

$$k = -\frac{\ln(1 - F)}{\tau_k}, \quad (3)$$

$$\tau_k = \frac{V_k \cdot 60}{G_{\text{возд}}} \cdot \frac{273}{T_{\text{экс}}}, \quad (4)$$

где V_k – объем образцов катализатора, загруженных в реактор, л.; $T_{\text{экс}}$ – температура реактора, К.

Калибровка ионизационной камеры РГБ-02

Калибровка ионизационной камеры проводится путем подачи исследуемой смеси через криоловушку на ионизационную камеру, минуя каталитический реактор (штрих-пунктирная линия).

Ионизационная камера РГБ-02 предназначена для определения удельной активности трития в воздухе. Молекулы НТ и НТО при попадании в ионизационную камеру будут фиксироваться. В экспериментах пары тритированной воды являются мешающим компонентом, так как задача состоит в измерении концентрации трития только в виде молекулярного водорода. Поэтому для удаления сигнала от НТО необходима тщательная осушка воздуха. При использовании силикагелевой ловушки минимально достижимая температура точки росы составляет приблизительно $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$, что соответствует $0,0885\text{ г/час}$ воды на 500 л/час воздуха. Для увеличения точности производимых измерений силикагелевая ловушка была помещена в сосуд с жидким азотом. Для проверки эффективности работы такой ловушки был проведен тестовый эксперимент с использованием гидрофильного катализатора $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$. В реактор было загружено 100 см^3 катализатора, его температура $200\text{ }^{\circ}\text{C}$. В реактор подавали смесь, полученную при смешении потока $600\text{ см}^3/\text{ч}$ тритиевого концентрата из баллона с 500 л/ч воздуха. Концентрация трития в этой смеси составляет 1.98 ppm . Реакционную смесь после катализатора пропускали через силикагелевую ловушку, находящуюся либо при комнатной температуре, либо при температуре жидкого азота. Результаты эксперимента представлены в табл. 1.

Таблица 1

Проверка эффективности осушки с использованием криоловушки

Температура ловушки	Величина сигнала ионизационной камеры РГБ-02		
	$I_{\text{фон}}$, мкА (без подачи трития)	I , мкА (через катализатор и ловушку)	I , мкА (мимо катализатора на ловушку)
$T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$	$24 \cdot 10^4$	$30 \cdot 10^4$	$290 \cdot 10^4$
$T = -196\text{ }^{\circ}\text{C}$	$24 \cdot 10^4$	$24 \cdot 10^4$	$290 \cdot 10^4$

Как видно из данных табл. 1, после прохождения газовой смеси через реактор величина аналитического сигнала уменьшается до фонового в случае, если ловушка охлаждается жидким азотом. Если ловушка находится при комнатной температуре, величина сигнала несколько превышает фоновый из-за влияния остаточных паров воды. Таким образом, результат этого эксперимента показывает, во-первых, что катализатор полностью окисляет водород и, во-вторых, что ловушка, находящаяся при температуре жидкого азота, обеспечивает полное удаление паров воды из газовой смеси.

Калибровка ионизационной камеры при пропускании через нее смеси воздух – водород (тритий) была проведена в диапазоне концентраций от 1 до 3 ppm. Результаты измерений представлены в табл. 2. и на рис. 3.

Таблица 2

Калибровка ионизационной камеры РГБ-02

Концентрация трития, ppm	0	0,99	1,97	2,96
I , мкА (ловушка при $T = -196$ °С)	$24 \cdot 10^4$	$14 \cdot 10^5$	$26 \cdot 10^5$	$36 \cdot 10^5$
I , мкА (ловушка при $T = 25$ °С)	$25 \cdot 10^4$	$14 \cdot 10^5$	$26 \cdot 10^5$	$37 \cdot 10^5$

Из представленных данных видно, что калибровочная характеристика камеры линейна с коэффициентом корреляции $R^2 = 0.999$.

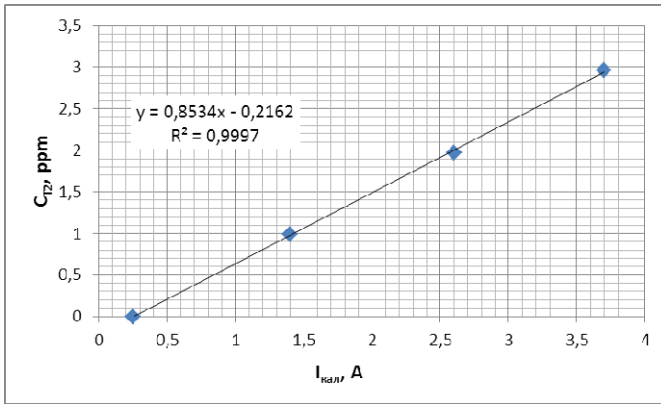


Рис. 3. Калибровка ионизационной камеры

Исследование катализаторов конверсии водорода

1. Гидрофобный катализатор Pt/SiO₂.

В реактор загружен исследуемый катализатор ($V = 400$ см³). При комнатной температуре ($24,5$ °С) и атмосферном давлении через него пропускается поток воздуха ($G_{air} = 500$ л/ч, $RH = 42$ %, $P = 0.1$ МПа). Выходящий после реактора газ осушается в ловушке, охлаждаемой жидким азотом, и подается на ионизационную камеру РГБ-02. После установления фонового значения ($t = 15$ мин) в систему подается смесь азота с тритием ($G_{см} = 600$ см³/ч, $C_0 = 1651$ ppm). Результаты эксперимента представлены в табл. 3

Таблица 3

Исследование активности гидрофобного катализатора Pt/SiO₂. $T = 25$ °С

$t_{эксп}$, мин	C_{in} , ppm	C_{out} , ppm	F	τ_k , с	k , с ⁻¹
45*	1,97	1,12	0,431	2,633	0,214

* Показания РГБ-02 перестают изменяться через 20 мин.

На рис. 3. представлено сравнение полученного значения наблюдаемой константы скорости со значениями, полученными ранее для модельной смеси против – воздух [2] при входной концентрации водорода, изменяющейся в диапазоне от 42 до 4688 ppm.

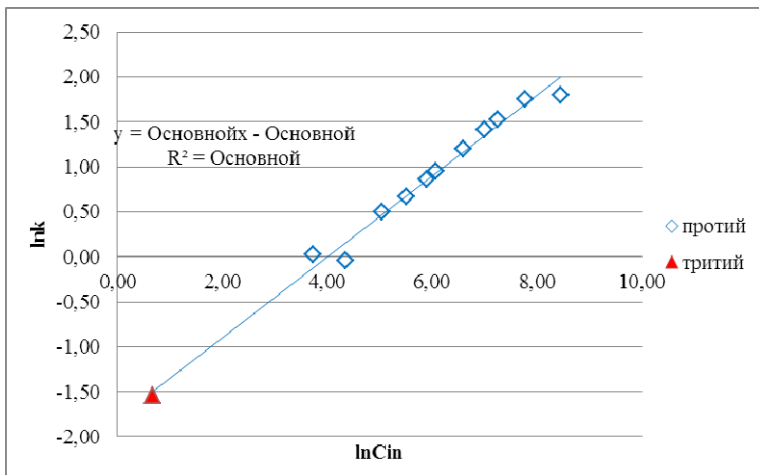


Рис. 4. Зависимость наблюдаемой константы скорости реакции от входной концентрации водорода (Pt/SiO_2 , $G_{air} = 500$ л/час, $C_{T_2, in} = 1,97$ ppm, $T = 24,5$ °С, влажный воздух)

Из данных рис. 4. видно, что экспериментальное значение, полученное на смеси тритий – воздух при концентрации трития около 2 ppm, удовлетворительно укладывается на ранее полученную зависимость от концентрации водорода. Таким образом, при комнатной температуре окисление трития при низких и высоких концентрациях происходит одинаковым способом. Объединяя значения для всей области концентраций, получаем уточненное уравнение: $\ln(k) = 0,4491 \ln(C_{in}) - 1,8005$ с коэффициентом корреляции $R^2 = 0,9879$.

2. Гидрофильный катализатор Pt/Al_2O_3

В реактор загружен катализатор Pt/Al_2O_3 ($V = 50$ мл). Методика проведения эксперимента аналогична описанной выше, с той лишь разницей, что реактор нагрет до температуры 150 °С, а выходящий из него газ перед охлаждаемой жидким азотом ловушкой охлаждается с помощью внешнего теплообменника (на выходную металлическую трубку намотан резиновый змеевик с проточной водопроводной водой). После установления фонового значения сигнала ионизационной камеры ($t = 15$ мин) в систему подается смесь азота с тритием ($G_{см} = 600$ см³/ч, $C_0 = 1643$ ppm). Результаты, полученные после установления стабильных показаний ионизационной камеры, приведены в табл. 4.

Таблица 4

Исследование активности гидрофильного катализатора Pt/Al_2O_3 , $T = 150$ °С

$t_{эсп}$, мин	C_{in} , ppm	C_{out} , ppm	F	τ_k , с	k , с ⁻¹
50*	1,97	0,042	0,979	0,232	16,6

* Показания РГБ-02 перестают изменяться через 30 мин.

Ранее нами была получена концентрационная зависимость наблюдаемой константы скорости реакции окисления водорода с использованием смеси против-воздух для области концентраций 100–1875 ppm [3]. Эта зависимость, однако, была получена при температуре реактора 200 °С. Кроме того, была измерена величина наблюдаемой энергии активации для исследуемого катализатора, которая составила 11 кДж/моль. С использованием этого значения величина k , приведенная в табл. 4 была пересчитана на температуру 200 °С: $k_{200\text{ °С}} = 23.1\text{ с}^{-1}$. На рис. 5. приведено сравнение полученной величины со значениями наблюдаемой константы скорости реакции при входной концентрации водорода 10–1875 ppm.

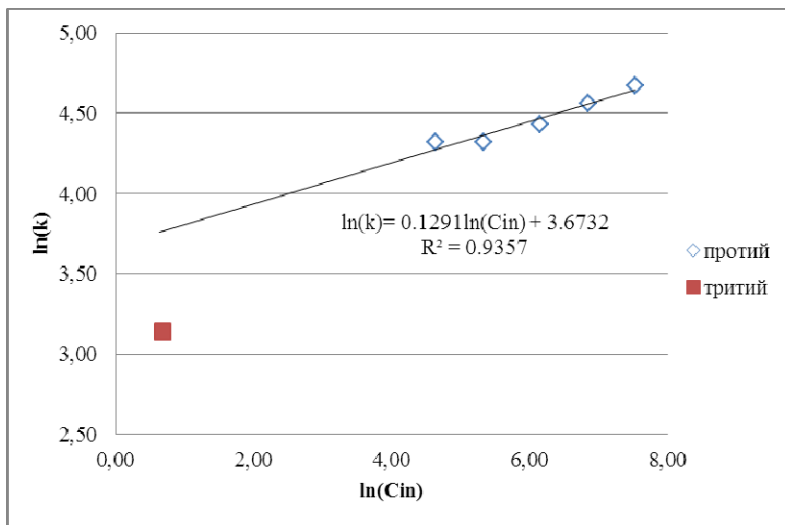


Рис. 5. Зависимость наблюдаемой константы скорости реакции от входной концентрации водорода ($\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $G_{\text{air}} = 500$ л/час, $C_{\text{in}} = 1,97$ ppm, $T = 200$ °С, влажный воздух)

Из данных рис.5 видно, что в области низких концентраций водорода наблюдается некоторое отклонение величины k от ранее полученной зависимости. Рассчитанное по приведенному на рис. 5 уравнению значение $k = 43,0\text{ с}^{-1}$, а экспериментальная величина равна 23.1 с^{-1} . С нашей точки зрения, это различие может быть объяснено возрастающей ролью конкурентной адсорбцией паров воды на активных центрах катализатора при значительном уменьшении парциального давления водорода, что оказывает большее влияние на активность гидрофильного катализатора, чем гидрофобного, из-за большего влияния сорбции воды на его поверхности.

Заключение

Таким образом, полученные результаты показывают, что данные по активности гидрофобных катализаторов окисления водорода, полученные в области его концентраций 10^2 – 10^3 ppm, могут быть перенесены на область концентраций ≤ 1 ppm. Система детритизации воздуха на основе катали-

ческого окисления водорода на таких катализаторах позволяет эффективно доизвлекать тритий из газовых смесей при его экстремально низких концентрациях. Что касается гидрофильных катализаторов, то причины отклонения величины k , полученной в области малых концентраций, от зависимости, характерной для больших концентраций, требуют дополнительного исследования.

Список литературы

1. Чоркендорф И., Наймантсведрайт Х. Современный катализ и химическая кинетика. – Долгопрудный: Интеллект, 2010. - 345 с.
2. Букин А. Н., Петрова В. И. Закономерности глубокого каталитического окисления водорода с использованием гидрофобного платинового катализатора//Материалы школы конференции «Взаимодействие изотопов водорода с конструкционными материалами». – Звенигород, 2011. – с. 353.
3. Петрова В. И. Исследование процесса детритизации газов с относительной влажностью менее 100 % методом фазового изотопного обмена. М.: 2012. – 121 с.