

УДК 546.11.027.3

Исследование кинетики окисления трития на палладиевых катализаторах

И. Н. Иосилевич, В. А. Королев,
М. В. Глаголев, Н. Т. Казаковский

Объектом исследований являются палладиевые катализаторы промышленного изготовления АПН и К-ПГ. Цель работы – исследование процесса окисления трития на палладиевых катализаторах для совершенствования технологий очистки газовых сред от трития. В ходе работы выбрана и обоснована методика исследований кинетики окисления трития на катализаторах при начальных концентрациях трития в воздухе менее 10^7 Бк/м³. Процесс окисления трития на катализаторах описывается реакцией 1-го порядка. Значения констант эффективных скоростей окисления в интервале температур от 273 К до 573 К составляют от 0,21 л/(мин·г) до 0,26 л/(мин·г). При увеличении массовой доли влаги в катализаторах до 1,4–4,3 % значения констант уменьшаются в 5–30 раз. Наличие СО в воздухе более 1 % по объему приводит к торможению и прекращению процесса окисления трития на катализаторах при комнатной температуре. При температурах более 383 К СО не оказывает влияния на кинетику окисления трития. Наличие в воздухе СО₂ до 8 % по объему также не оказывает влияния на кинетику окисления трития при комнатной температуре. Полученные результаты можно использовать для совершенствования технологий и модернизации систем газоочистки, применяемых в промышленности и исследовательских лабораториях при работах с тритием, а также при разработке пробоотборников для измерения фоновых концентраций трития в воздухе.

Введение

В мире имеется значительное количество объектов научной и технической деятельности, вырабатывающих или использующих тритий и его оксид [1]. Научная и производственная деятельность этих объектов приводит к загрязнению окружающей среды тритием и его соединениями. Поэтому уменьшение поступления трития в окружающую среду, с одной стороны, и измерение фоновых концентраций трития в воздухе, с другой стороны, являются актуальными задачами.

Для сокращения выбросов трития в атмосферу используют различные системы газоочистки, основанные на окислении трития и последующей адсорбции тритиевой воды (НТО) на адсорбентах [2]. Принцип окисления используется также при измерениях средних за некоторый период фоновых концентраций трития в воздухе с помощью пробоотборников. При этом окисление трития осуществляют, как правило, на оксидах металлов или кислородом воздуха на различных катализаторах. Чаще всего используют оксид меди и, в качестве катализаторов, материалы с палладиевым или платиновым покрытием.

В настоящее время отечественной промышленностью не выпускаются катализаторы, специально предназначенные для окисления изотопов водорода, в том числе трития. Поэтому изучение имеющихся промышленных катализаторов, с точки зрения возможности их использования для окисления трития, представляет практический интерес.

Целью настоящей работы являлись исследования кинетики окисления трития на промышленно выпускаемых палладиевых катализаторах АПН и К-ПГ. Ранее кинетика окисления трития на данных катализаторах не изучалась.

1. Экспериментальная часть

1.1. Применяемые материалы

Для проведения опытов использовали катализаторы АПН и К-ПГ, изначально предназначенные для очистки бутиленбутadiеновой фракции от ацетиленовых соединений методом гидрирования на неподвижном слое [3]. Оба катализатора представляют собой гранулы оксида алюминия с нанесенным на их поверхность палладием («корочный» тип пропитки). Основные характеристики катализаторов представлены в табл. 1.

Таблица 1

Основные характеристики катализаторов АПН и К-ПГ

Наименование показателя	Требования ТУ	
	АПН ТУ 6-02-7-228-89	К-ПГ ТУ 6-09-5514-89
Внешний вид	Гранулы от светло-серого до темно-серого и бежевого цвета. Допускаются сколы и неравномерное окрашивание гранул	Гранулы от серого до черного цвета. Допускается наличие расколотых гранул
Диаметр гранул, мм	4–5	2,8±0,2
Длина гранул, мм	5–15	3–7
Фракционный состав (массовая доля фракции)	Более 3,5 мм (не менее 98 %)	Более 3 мм (не менее 98 %)
	Менее 3,5 мм (не более 2 %)	Менее 3 мм (не более 2 %)
Насыпная плотность, г/см ³	0,45–0,65	0,58–0,72
Массовая доля палладия, %	0,9–1,1	1,8–2

Для создания необходимых концентраций трития в газе (воздухе) использовали диффузионный источник трития, способный создавать концентрацию трития от $1,8 \cdot 10^5$ до $4 \cdot 10^7$ Бк/м³.

1.2. Методика исследований

1.2.1. Выбор и обоснование методики исследований. Для изучения кинетики окисления трития необходимо либо непосредственно регистрировать изменения содержания реагирующих компонентов (или продукта окисления – воды) в системе, либо регистрировать параметры, косвенно связанные с протеканием реакции. В первом случае можно использовать методы хроматографического или масс-спектрометрического анализов. Во втором случае можно регистрировать, например, тепловыделение или изменения давления газа в ходе реакции.

С методической точки зрения постановка опытов должна быть таковой, чтобы можно было пренебречь диффузионным переносом реагирующих компонентов к катализатору и выделить непосредственно саму стадию окисления. Кроме этого желательна непрерывная регистрация кинетики процесса.

При таких требованиях (малая концентрация трития и непрерывность регистрации) вышеотмеченные методы исследования окисления трития непригодны.

Непрерывность регистрации малых концентраций трития в ходе реакции окисления можно осуществлять с помощью ионизационной камеры проточного типа. Для сведения же к минимуму влияния стадии диффузионного переноса на общий процесс окисления трития необходим принудительный подвод реагирующих компонентов к катализатору со скоростью, превышающей скорость окисления трития.

Исходя из перечисленных выше требований, нами для проведения экспериментов была выбрана схема, представленная на рис. 1.

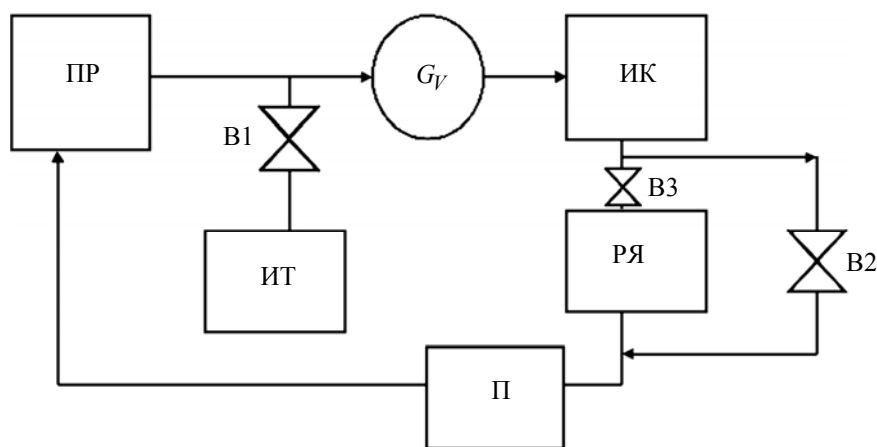


Рис. 1. Принципиальная схема установки для проведения опытов: ПР – побудитель расхода; G_{γ} – ротаметр; ИК – ионизационная камера; РЯ – рабочая ячейка с катализатором; П – ячейка с цеолитом; ИТ – источник трития; В1, В2, В3 – вентили

Согласно [2] при циркуляции по замкнутому контуру газа, содержащего тритий, через какой-либо блок очистки справедливо общее уравнение

$$A = A_0 \exp\left(-\frac{G_{\gamma}}{V_{\kappa}} \frac{K-1}{K} \tau\right), \quad (1)$$

где A , A_0 – активности трития в контуре, соответственно, на текущий и начальный моменты времени; G_{γ} – объемный расход газа; V_{κ} – свободный внутренний объем контура; K – коэффициент очистки, определяемый как отношение активностей трития в газе до и после очистки; τ – время очистки.

Если очистка воздуха в контуре от трития производится путем его окисления и поглощения НТО на катализаторе, концентрация кислорода много больше концентрации изотопов водорода, скорость подвода реагирующих компонентов к катализатору больше скорости окисления и скорость поглощения образующегося НТО больше скорости окисления трития, можно предположить, что скорость уменьшения активности трития в газе будет прямо пропорциональна текущей концентрации трития и активной поверхности катализатора (или его массе),

$$\frac{dA}{d\tau} = -K_{\text{эф}} C m_{\text{кат}}, \quad (2)$$

где A – активность трития в газовой фазе контура на текущий момент времени; $K_{\text{эф}}$ – константа эффективной скорости окисления и поглощения трития на катализаторе; C – концентрация трития в газе; $m_{\text{кат}}$ – масса катализатора.

При условии, что $V_{\text{к}}$ много больше объема рабочей ячейки и объема соединительных коммуникаций, можно положить $A \approx V_{\text{к}} C$, где C есть, по существу, непосредственно измеряемая средняя концентрация трития в ионизационной камере. С учетом сформулированных выше предположений и условий кинетика процесса окисления трития, после интегрирования уравнения (2), описывается уравнением

$$C = C_0 \exp\left(-\frac{m_{\text{кат}} K_{\text{эф}} \tau}{V_{\text{к}}}\right), \quad (3)$$

Используя уравнение (3) для обработки кинетических данных, можно определить константы эффективных скоростей окисления трития на катализаторе и оценить отклонения наблюдаемой кинетики от предполагаемого механизма процесса в целом.

С целью проверки правильности выбранной методики и выбора оптимального значения расхода воздуха были проведены предварительные опыты, результаты которых представлены на рис. 2.

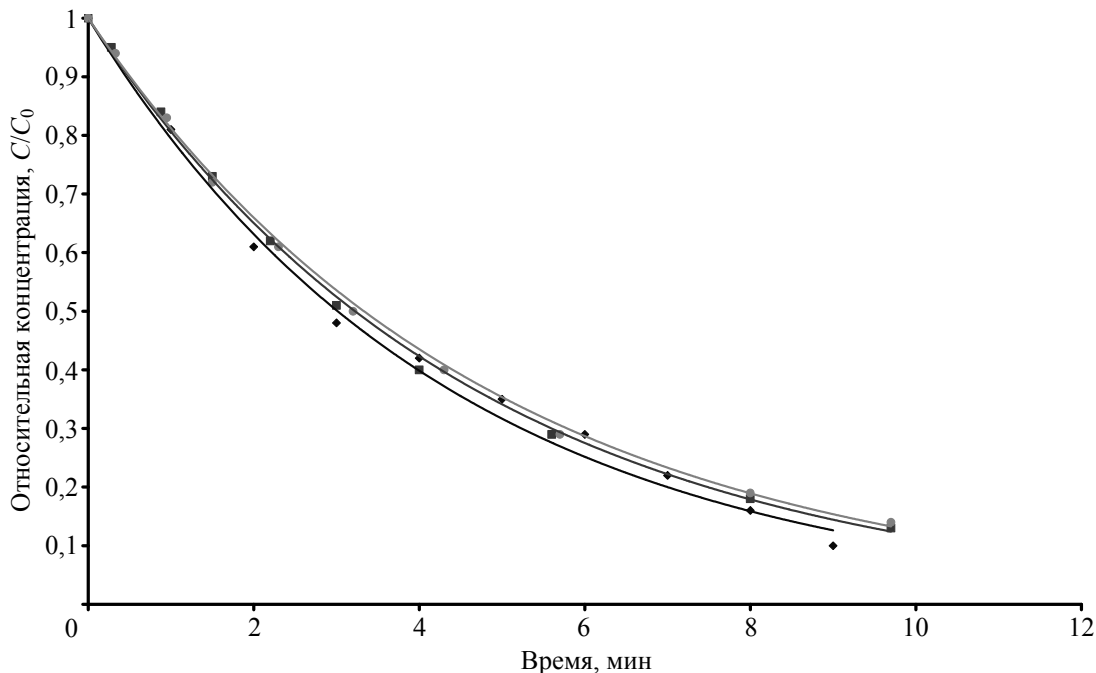


Рис. 2. Зависимость относительной концентрации трития в замкнутом объеме от времени при различных значениях расхода воздуха ($C_0 = 5,2 \cdot 10^6$ Бк/м³, $\varphi_{\text{кат}} = 2\%$, $T = 299$ К): \blacklozenge – опыт 1: $m_{\text{кат}} = 21,6$ г, $G_V = 11$ л/мин, $C/C_0 = e^{-0,230t}$, $K_{\text{эф}} = 0,23$ мин⁻¹; \blacksquare – опыт 2: $m_{\text{кат}} = 21,6$ г, $G_V = 11$ л/мин, $C/C_0 = e^{-0,215t}$, $K_{\text{эф}} = 0,215$ мин⁻¹; \bullet – опыт 3: $m_{\text{кат}} = 21,6$ г, $G_V = 6$ л/мин, $C/C_0 = e^{-0,208t}$, $K_{\text{эф}} = 0,208$ мин⁻¹

Перед началом опыта ионизационная камера и используемые соединительные трубопроводы продувались сухим баллонным воздухом объемом не менее 10 объемов камеры. Объем камеры составлял 20 л. Общий внутренний объем контура составлял ≈ 22 л. Затем в режиме циркуляции по замкнутому контуру (при заглушенной рабочей ячейке) производили накачку контура от источника трития до концентрации $\approx 5,2 \cdot 10^6$ Бк/м³. После этого закрывали источник, открывали рабочую ячейку и осуществляли принудительную продувку катализатора в режиме замкнутого контура с объемным расходом воздуха от 6 до 11 л/мин. Рабочая ячейка представляла собой цилиндрическую камеру высотой 120 мм с внутренним диаметром 60 мм. Масса образцов была выбрана таким образом, чтобы толщина насыпного слоя катализатора соответствовала характерной длине гранул катализатора и составляла, как правило, от 17 до 25 г. Образующаяся в ходе опыта НТО практически вся оставалась на катализаторе, что было подтверждено методом барботирования [2]: отсутствие НТО в потоке воздуха после рабочей ячейки.

Погрешности измеряемых в ходе опыта величин составляли: 25 % – для текущей концентрации трития; 6 % – для объемного расхода воздуха, 1 с – для текущего времени, 0,5 К – для температуры воздуха.

Из результатов, представленных на рис. 2, следует, что кинетика окисления и поглощения трития на катализаторе описывается практически идеальной экспоненциальной функцией. Из этих же результатов следует, что в реализованном интервале расходов воздуха кинетика процесса практически не зависит от расхода воздуха. Следовательно, подвод реагирующих компонентов к катализатору осуществлялся со скоростью большей, чем скорость окисления трития на катализаторе. Это свидетельствует о правильности выбранной методики, следовательно, постоянная, входящая в показатель экспоненты, представляет собой константу эффективной скорости окисления трития на катализаторе. В дальнейшем при проведении опытов использовали расход воздуха от 10 до 11 л/мин.

Незначительное уменьшение (в пределах 5 %) значения $K_{эф}$ за 3 опыта могло быть обусловлено увеличением влажности катализатора в ходе опытов.

1.2.2. Выбор условий подготовки катализатора. Известно [4], что активность катализаторов зависит от состояния и размера его активной поверхности. В частности, при хранении и регулярном использовании активная поверхность катализатора может отравляться, что приводит к уменьшению его каталитической активности. Поэтому периодически необходимо проводить восстановление (активацию) катализатора. Для палладиевых катализаторов на основе окиси алюминия активация заключается в обезвоживании его при нагреве и удалении окисной пленки путем прогрева в водороде [2].

С целью определения и использования в дальнейшем оптимальных условий активации для исследуемых катализаторов были проведены опыты, в которых исследовалось влияние различных условий активации на величину $K_{эф}$. Полученные результаты представлены в табл. 2.

Из табл. 2 видно, что результаты опытов 4–6 и 16, 17 отличаются от среднего на ≈ 30 %. Меньшее значение $K_{эф}$ в опытах 16, 17 можно объяснить недостаточно высокой температурой для удаления всей влаги из катализатора на открытом воздухе (при отсутствии вакуумной откачки). Большее значение $K_{эф}$ в опытах 4–6 можно объяснить тем, что данный катализатор ранее неоднократно использовался, что привело к заметному его отравлению. Поэтому было недостаточно одного цикла прогрева в водороде для его полного восстановления. Если исключить вышеотмеченные выпадающие результаты, то для среднего значения $\bar{K}_{эф}$ получим: $\bar{K}_{эф} = 0,23$ л/(мин · г);

$h = 7 \%$, что свидетельствует о слабом влиянии других режимов активации на величину $K_{эф}$. Исходя из полученных результатов, для дальнейшей работы с катализаторами (не находившимися ранее в длительной эксплуатации) был выбран единый режим активации:

- обезвоживание катализатора путем нагрева его до температуры 723 К при вакуумной откачке до остаточного давления от 7 до 10 Па;
- прогрев в водороде при температуре 723 К и давлении водорода от 86 до 90 кПа в течение 4 ч.

Таблица 2

Значения констант эффективных скоростей окисления трития на катализаторе при комнатной температуре 292–299 К после проведения активации в различных режимах

№ опыта	Катализатор	Режим активации	$K_{эф}$, л/(мин·г)
1	АПН	Обезвоживание при температуре 723 К до $P_{ост} \approx 1$ Па, прогрев в водороде при температуре 723 К 7 ч	0,23
2			0,22
3			0,21
4		2 цикла активации с режимами, как и в опытах № 1 – 3	0,32
5			0,31
6			0,30
7		Образец со сроком хранения 8 суток в рабочей ячейке после опытов № 4 – 6	0,24
8			0,23
9		1 цикл активации с режимами, как и в опытах № 1 – 3, хранение в азоте 70 суток	0,26
10			0,25
11			0,24
12			0,23
13			0,25
14		1 полный цикл активации, увлажнение, обезвоживание при температуре 723 К до $P_{ост} \approx 7$ Па	0,23
15			0,21
16	Обезвоживание при температуре 623 К 3 ч на открытом воздухе		0,16
17		0,16	
18	К-ПГ	Обезвоживание при температуре 723 К до $P_{ост} \approx 13$ Па, прогрев в водороде при температуре 723 К в течение 4 ч	0,25
19		Обезвоживание при 723 К до $P_{ост} \approx 7$ Па	0,24
20		То же, что и в опыте № 19	0,23
			среднее: 0,24; $h = 18 \%$

2. Результаты и их обработка

В табл. 3 и на рис. 3 представлены константы эффективных скоростей окисления трития на катализаторах АПН и К-ПГ при различных степенях их влажности ($\varphi_{кат}$, %). Увлажнение катализаторов производили путем выдержки активированных образцов в замкнутом объеме с относительной влажностью воздуха не менее 90 %.

Таблица 3

Константы эффективных скоростей окисления трития при комнатной температуре на катализаторах АПН и К-ПГ при их различной влажности

АПН	$\Phi_{\text{кат}}, \%$	0	0,55	1	1,8	2,6	4,3
	$K_{\text{эф}}, 1/\text{мин}$	0,259	0,245	0,194	0,097	0,018	0,006
	$K_{\text{эф}}, 10^{-3}/(\text{мин}\cdot\text{г})$	11,1	10	8	5	0,9	0,3
	$K_{\text{эф}}/K_{\text{эф}}^0$	1	0,92	0,73	0,44	0,08	0,03
К-ПГ	$\Phi_{\text{кат}}, \%$	0	0	0,45	1	1,5	2
	$K_{\text{эф}}, 1/\text{мин}$	0,174	0,171	0,088	0,078	0,049	0,035
	$K_{\text{эф}}, 10^{-3}/(\text{мин}\cdot\text{г})$	7,2	7,1	3,6	3,2	2	1,4
	$K_{\text{эф}}/K_{\text{эф}}^0$	1	0,99	0,5	0,44	0,28	0,19

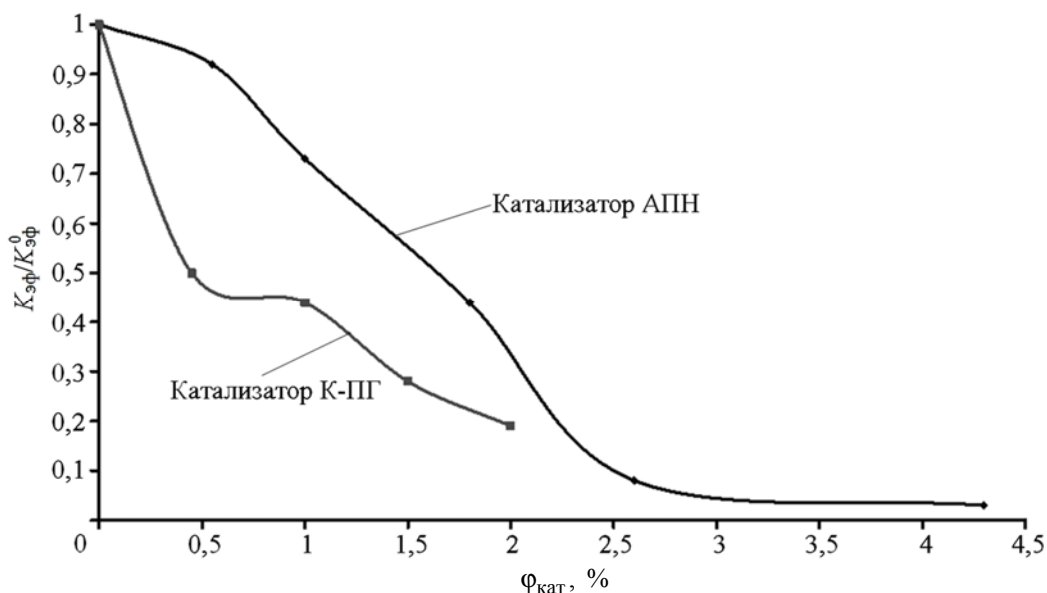


Рис. 3. Зависимость относительной константы скорости окисления трития от влажности катализатора

В табл. 4 представлены результаты определения $K_{\text{погл}}$ — коэффициента поглощения трития на катализаторе К-ПГ при комнатной температуре в зависимости от соотношения массы катализатора и расхода воздуха через него. Коэффициент поглощения трития на катализаторе характеризует эффективность очистки воздуха от трития за однократное обращение воздуха в контуре и определяется как

$$K_{\text{погл}} = 1 - 1/K, \quad (4)$$

где K — коэффициент очистки, присутствующий в уравнении (1).

Сопоставляя уравнения (1), (3) и учитывая (4), получаем уравнение, связывающее $K_{\text{погл}}$ и $K_{\text{эф}}$,

$$K_{\text{погл}} = (K_{\text{эф}} V_{\text{к}}) / G_V, \quad (5)$$

где $V_{\text{к}}$ – внутренний свободный объем контура, л; G_V – объемный расход воздуха, л/мин; $K_{\text{эф}}$ в уравнении (5) имеет размерность 1/мин.

Таблица 4

Зависимость коэффициента поглощения трития от соотношения массы катализатора и расхода воздуха

$m_{\text{кат}}/G_V$, (г·мин)/л	0,55	2,35	2,9	8,6	4,55	16,7	6,6	24,1	8,35	30,6
$K_{\text{погл}}$	0,26	0,58	0,58	1,17	0,68	1,17	0,64	1,2	0,64	1,2

На рис. 4 представлены результаты исследования кинетики окисления трития при комнатной температуре на катализаторе К-ПГ при отсутствии и наличии СО в воздухе.

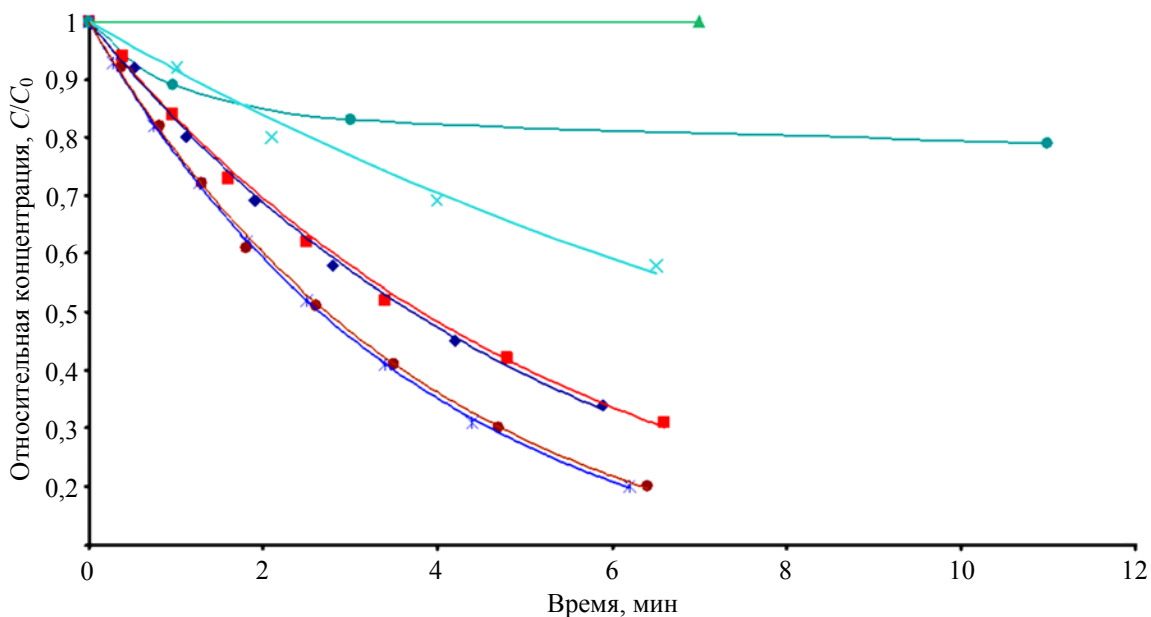


Рис. 4. Влияние СО на окисление трития при комнатной температуре: ◆ – опыт № 9: воздух, $K_{\text{эф}} = 0,187$ 1/мин; ■ – опыт № 10: воздух, $K_{\text{эф}} = 0,182$ 1/мин; ▲ – опыт № 11: воздух + 10,5 % СО, $K_{\text{эф}} < 0,0012$ 1/мин; × – опыт № 12: воздух, $K_{\text{эф}} = 0,088$ 1/мин; * – опыт № 13: воздух, $K_{\text{эф}} = 0,262$ 1/мин; ● – опыт № 14: воздух, $K_{\text{эф}} = 0,255$ 1/мин; ● – опыт № 15: воздух + 1 % СО $K_{\text{эф}} = 0,025$ 1/мин (см. цветную вкладку)

На рис. 5 представлены результаты исследований кинетики окисления и поглощения трития при повышенных температурах, наличии в контуре СО, катализатора и цеолита.

Во всех опытах, проводимых при повышенных температурах, после рабочей ячейки с катализатором помещали ячейку с цеолитом марки NaA. Это делалось с целью улавливания (поглощения) НТО, которая могла десорбироваться с катализатора при повышенных температурах.

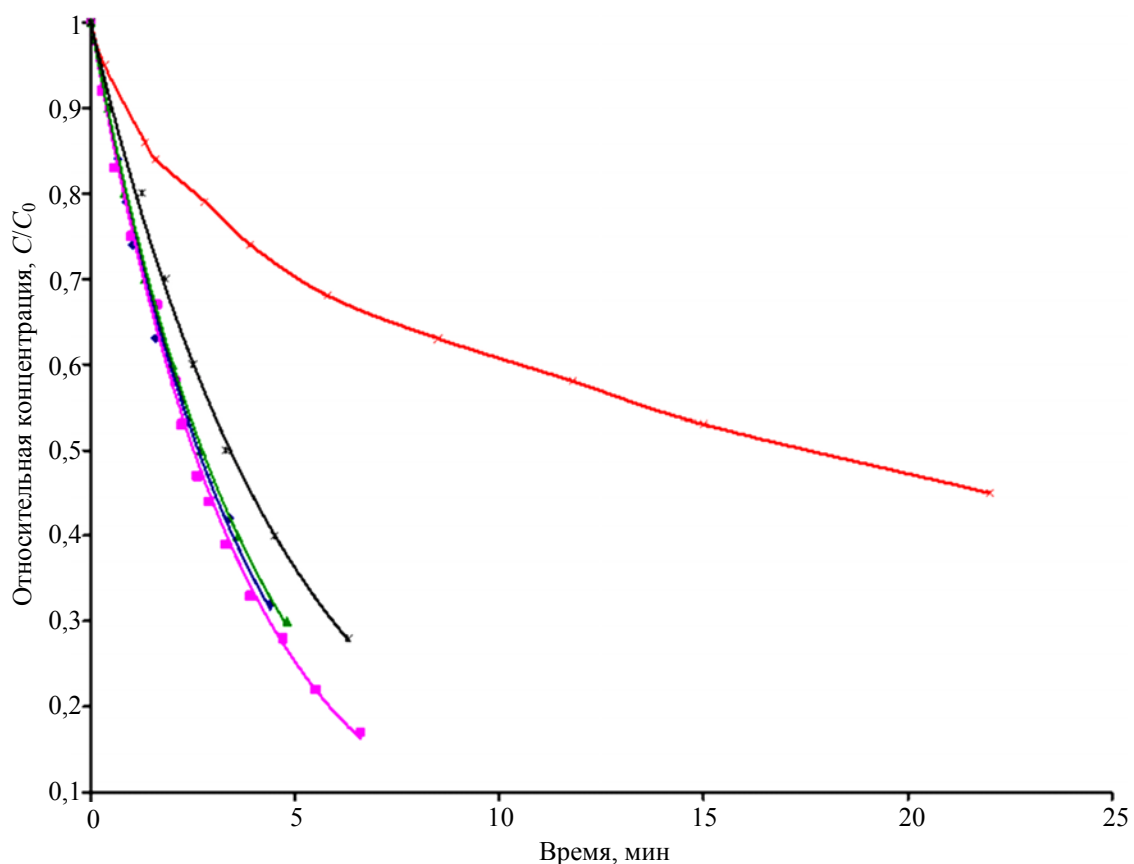


Рис. 5. Кинетика поглощения трития в замкнутом контуре, содержащем катализатор и цеолит при различных температурах и содержании CO в воздухе: ◆ — опыт № 71: контрольный, 0 % CO, $T = 300,7$ K; ■ — опыт № 72: 5 % CO, $T = 573$ K; ▲ — опыт № 73: смесь CO + CO₂ в контуре после оп. № 72, $T = 423$ K; —×— опыт № 74: смесь CO + CO₂ в контуре после оп. № 72, 73, $T = 298$ K; ✖ — опыт № 75: после продувки контура сухим воздухом (после оп. № 74) (см. цветную вкладку)

3. Обсуждение результатов

Во-первых, необходимо отметить, что исследованные катализаторы АПН и К-ПГ близки между собой по своим каталитическим свойствам: отличия констант эффективных скоростей окисления трития при комнатной температуре на предварительно активированных катализаторах находятся в пределах погрешности используемой методики ≈ 30 %, несмотря на 2-кратное различие в содержании палладия (см. табл. 2, 3). Это может быть обусловлено близкими удельными активными поверхностями, за счет различий, например, в толщине пленки палладия на оксиде алюминия.

Результаты, представленные в табл. 3 и на рис. 3, показывают, по мере увеличения влажности катализаторов их каталитическая активность уменьшается. Очевидно, это обусловлено адсорбцией воды на поверхности палладия, потому что после обезвоживания катализатора его каталитическая активность восстанавливается. Различное влияние влажности для катализаторов может быть связано с различным распределением адсорбированной воды на гранулах катализатора.

Исходя из полученных результатов, можно рекомендовать допустимые уровни влажности катализаторов при эксплуатации: 1 % по массе – для К-ПГ, 2 % по массе – для АПН, при которых значения $K_{эф}$ уменьшаются не более чем в 2 раза.

Результаты, приведенные в табл. 4, представляют непосредственный практический интерес для систем очистки воздуха от трития. Из этих результатов следует, что значения коэффициента поглощения растут с увеличением отношения массы катализатора к расходу воздуха и в интервале численных значений этого отношения 5–10 достигают максимума, далее оставаясь постоянными. При таких условиях происходит практически полная очистка от трития за однократное обращение воздуха в контуре. Тот факт, что значения $K_{полг} > 1$ при $m_{кат}/G_V \geq 10$, обусловлен погрешностью определения концентраций трития ионизационной камерой в ходе опытов $\approx 25\%$. Исходя из полученных данных, численное значение массы катализатора в блоке очистки (в граммах) должно составлять не менее $10G_V$, где G_V – планируемый расход воздуха через блок очистки, л/мин.

Из рис. 4 видно, что после введения в воздух (в контур) СО в количестве 10,5 % по объему процесс окисления трития практически останавливается (опыт № 11). Перед проведением опыта № 12 этот же образец был подвергнут продуванию сухим азотом объемом ≈ 400 л в течение 40 мин. Это привело к частичному восстановлению каталитической активности катализатора. При последующем введении в контур 1 % по объему СО процесс окисления трития (на следующем образце) сначала наблюдается (до степени окисления $\approx 15\%$), затем практически прекращается. Таким образом, из представленных на рис. 4 результатов следует, что наличие СО в воздухе, от 1 до 10,5 % по объему, приводит к уменьшению каталитической активности катализатора при комнатной температуре, вплоть до практически полной его пассивации.

Из рис. 5 видно (опыты № 71, 72), что кинетические кривые окисления и поглощения трития при комнатной температуре (в отсутствие СО) и при температуре 573 К (с начальным содержанием СО 5 % по объему) практически совпадают. Это говорит о подавлении пассивирующего эффекта СО при повышенных температурах.

Снижение температуры в опыте № 73 до 423 К не привело к существенному изменению кинетики окисления и поглощения трития: значение $K_{эф}$ уменьшилось всего на $\approx 10\%$. Но при охлаждении до комнатной температуры пассивирующий эффект СО уже заметно проявляется (опыт № 74). Следует учесть, что после проведения опытов при повышенных температурах (№ 72, 73) часть СО должна была окислиться на катализаторе до CO_2 .

Заключение

1. Разработана методика для исследования кинетики окисления трития на палладиевых катализаторах при концентрациях трития в воздухе менее 10^7 Бк/м³.

2. Установлено, что кинетика окисления трития на палладиевых катализаторах АПН и К-ПГ в интервале температур от 273 К до 573 К описывается экспоненциальной функцией

$$C = C_0 \exp\left(-\frac{m_{кат} K_{эф} \tau}{V_k}\right),$$

с коэффициентом корреляции не менее 0,99. Константы эффективных

скоростей окисления трития в вышеуказанном интервале температур слабо зависят от температуры и составляют от 0,21 до 0,26 л/(мин·г).

3. Исследована кинетика окисления трития на катализаторах АПН и К-ППГ при различных содержаниях адсорбируемой ими влаги. Получено, что с увеличением массовой доли влаги в катализаторах до 1,4–4,3 % значения $K_{\text{эф}}$ уменьшаются в 5–30 раз. Исходя из полученных результатов, можно рекомендовать допустимые при эксплуатации массовые доли влаги в катализаторах: 1 % – для К-ППГ, 2 % – для АПН, при которых значения $K_{\text{эф}}$ уменьшаются не более чем в 2 раза.

4. Установлено, что наличие в воздухе СО от 1 до 10,5 % по объему приводит при комнатной температуре к пассивации катализатора, замедлению и практически прекращению процесса окисления трития. При последующем нагреве катализатора до температур выше 393 К его каталитическая активность восстанавливается. При начальной температуре катализатора от 393 до 573 К введение в воздух СО до 10,5 % по объему не приводит к заметному изменению кинетики окисления трития. В качестве рабочей температуры катализатора, при наличии СО в воздухе, можно рекомендовать интервал от 403 до 413 К.

5. Наличие CO_2 в воздухе, по крайней мере до 8 % по объему, не влияет на каталитическую активность катализатора.

6. Полученные результаты рекомендуется использовать при разработке и совершенствовании технологий очистки газовых сред от трития. Эти результаты также можно использовать при разработке пробоотборников для определения средних (за некоторый период) фоновых концентраций трития в воздухе.

Список литературы

1. Бюллетень МАГАТЭ, т. 41, № 4, 1999. – М. : ЗАО «Интердиалект+».
2. Беловодский Л. Ф., Гаевой В. К., Гришмановский В. И. Тритий. – М.: Энергоатомиздат, 1985.
3. Катализатор палладий на активном оксиде алюминия (К-ППГ). Технические условия ТУ 6-09-5514-89. – Редкино: ОАО Редкинский опытный завод, 1989.
4. Киреев В. А. Курс физической химии. – М.: Госхимиздат, 1956.

Kinetics of tritium oxidation onto palladium catalysts

M. V. Glagolev, I. N. Iosilevich, N. T. Kazakovskiy, V. A. Korolyov

The objects of research are industrial palladium catalysts APN and K-PG. The purpose of this work is to study the process of tritium oxidation on palladium catalysts for the improvement of the technologies to purify gas media from tritium. The methods and technique for studying the kinetics of tritium oxidation on catalysts with initial tritium concentrations in the air of less than 10^7 Bq/m³ were selected and validated. The process of catalytic tritium oxidation is described by a first-order reaction. The values of the constants of the effective oxidation rates range from 0.21 l/(min×g) to 0.26 l/(min×g) in the temperature interval from 273 to 573 K. Increase of moisture content in the catalyst up to 1.4–4.3 mass %, leads to 5–30 times reduction of the constant values. The presence of CO in air more than 1 vol % inhibits and terminates the tritium oxidation on catalysts at room temperature. At temperatures above 383 K, CO does not effect the kinetics of tritium oxidation. At room temperature the presence of CO₂ in air up to 8 vol % does not effect the kinetics of tritium oxidation too. The obtained results can be used to improve the technologies and to modernize the gas purification systems used in industry and research laboratories for works with tritium, and to develop samplers for measuring background concentrations of tritium in air.