

РАЗРАБОТКА И ИСПЫТАНИЯ МАКЕТА СИСТЕМЫ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ УТИЛИЗАЦИИ РАДИОЛИТИЧЕСКОГО ГАЗА, ОБРАЗУЮЩЕГОСЯ В ТОПЛИВНОМ РАСТВОРЕ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИХ ЯДЕРНЫХ РЕАКТОРОВ

*Н. А. Шлячков, В. Ю. Волгутов, А. Р. Дягель, Д. А. Юнин, О. А. Жилкина,
Е. Н. Беспалова, А. А. Пикулев*

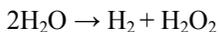
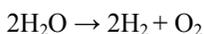
ФГУП «РФЯЦ-ВНИИЭФ», г. Саров Нижегородская обл.

Введение

Растворные исследовательские ядерные реакторы (ИЯР) являются одним из эффективных инструментов для проведения исследований и испытаний материалов, приборов и узлов конструкций на радиационную стойкость при их разработке, а также при получении изотопов, используемых в разных сферах научно-технической деятельности: ^{99}Mo , ^{89}Sr , ^{133}Xe , ^{131}I и др.

В качестве ядерного топлива в растворных ИЯР применяют растворы урана в воде – топливный раствор [1], [2].

В процессе эксплуатации растворного ИЯР в топливном растворе, в основном, под действием осколков деления урана происходит интенсивный радиоллиз воды с образованием водородно-кислородной смеси в соответствии с основными уравнениями реакций [3] - [6]:



Если не проводить утилизацию водородно-кислородной смеси, то концентрация водорода может превысить нижний предел взрывобезопасности (4 % объем.) и привести к разгерметизации активной зоны ИЯР.

Применяемые в настоящее время системы утилизации радиолитического газа, реализующиеся посредством искрового воспламенения на ИЯР: ВИР-2М, ЯГУАР, ИГРИК и ИГРИК-2, или системы пассивной каталитической рекомбинации водорода на реакторах: АРГУС и АРГУС-М существенно ограничивают (снижают) технические и эксплуатационные характеристики данных ИЯР [2], [7].

Например, если растворный ИЯР, оснащенный системой искрового воспламенения, используется в статическом режиме, то сжигание образующейся водородно-кислородной смеси приводит к резкому падению давления в корпусе реактора и, как следствие, к значительным скачкам мощности. При этом возможно паровое вскипание топливного раствора, приводящее к временному глушению ИЯР.

Растворные ИЯР, оснащенные системой пассивной каталитической рекомбинации (ПКР) водорода, также имеют ряд недостатков:

– ПКР использует эффект гравитационной тепловой конвекции, поэтому для создания необходимой скорости циркуляции система должна иметь достаточно большую высоту (около 3–4 м в реакторе «АРГУС» и «АРГУС-М»). Это создает значительные неудобства при размещении ПКРВ, обеспечении ее биологической защиты, а также при проведении работ по обслуживанию системы (замена катализатора, датчиков температуры и давления);

– создаваемый в ПКР перепад давления не позволяет использовать катализаторы со средним и высоким газодинамическим сопротивлением (например, гранулированный керамический катализатор), а также исключает возможность использования дополнительных элементов, повышающих эффективность работы системы (в частности, защитных фильтров для улавливания короткоживущих изотопов и каталитических ядов);

– отсутствие управления скоростью прокачки газовой смеси через каталитический блок может привести к возникновению опасных режимов работы ПКР, при которых концентрация водорода в надтопливном пространстве корпуса реактора может превысить предел взрывобезопасности и привести к взрыву и разгерметизации газового контура с выходом газообразных радиоактивных веществ и аэрозолей.

Одним из вариантов повышения технических и эксплуатационных характеристик растворных ИЯР, а также снижения уровня взрывобезопасности является их оснащение системой каталитической рекомбинации (СКР) водорода с принудительной циркуляции парогазовой смеси. Такая система является универсальной для всех растворных ИЯР и позволяет в широких пределах варьировать режимы их работы.

Целью настоящей работы являлось разработать макет системы каталитической утилизации радиолитического газа, образующегося в топливном растворе исследовательских ядерных реакторов.

Для реализации цели было необходимо решить следующие задачи:

– разработать расчетную гидравлическую модель СКР с принудительной циркуляцией парогазовой смеси в газовом контуре;

– отработать технологию изготовления палладиевого катализатора методом пропитки с массовой долей палладия от 0,1 %, до 1,0 %;

– разработать макет каталитического блока, способного обеспечить концентрацию водорода в газовом контуре ИЯР менее 4 %;

– разработать макет СКР и провести его испытания.

Расчетная гидравлическая модель СКР

Для оценки рентабельности и возможности технической реализации системы каталитической рекомбинации водорода с принудительной циркуляцией парогазовой смеси был произведен теплогидравлический расчёт для растворного ИЯР типа ВИР-2М.

Расчёт проводился для газа, состоящего на 78 % (объем.) из воздуха и на 22 % (объем.) из водяного пара при температуре 60 °С (100 % относительная влажность). При расчете гидравлического сопротивления тракта СКР радиолитическими водородом и кислородом ввиду их малых концентраций пренебрегали.

Считали, что динамическая вязкость смеси имеет аддитивный характер, а стенки трубопроводов являются абсолютно гладкими.

Расчетная гидравлическая модель основывалась на том, что в процессе работы ВИР-2М на мощности происходит выделение радиолитических газов и водяного пара, которые в надтопливном пространстве перемешиваются с газовой смесью, поступающей из СКР. Через всасывающий трубопровод парогазовая смесь поступает в тракт СКР и предварительно очищается от каталитических ядов (в основном йода) на керамическом фильтре. После чего парогазовая смесь поступает в каталитический рекомбинатор водорода.

В качестве примера на рис. 1 представлены результаты расчета гидравлических потерь ΔP , температуры катализатора T_r , концентрации водорода C_{H_2} при работе ИЯР в статическом режиме на мощности 15 кВт и 30 кВт в зависимости от расхода парогазовой смеси в контуре СКР.

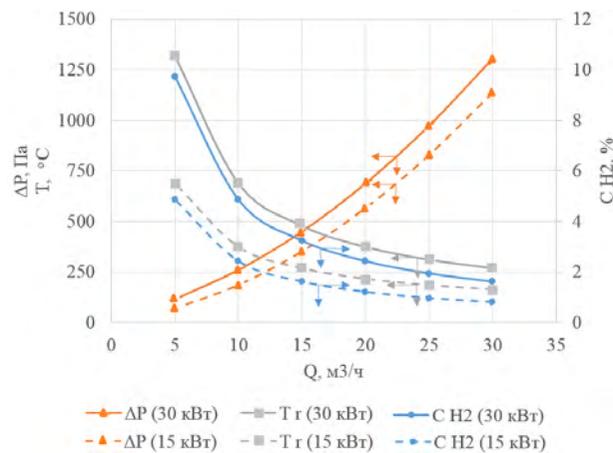


Рис. 1. Зависимости гидравлических потерь ΔP , температуры катализатора T_r и концентрации водорода C_{H_2} при работе ИЯР в статическом режиме

Результаты проведенных расчетов показывают, что СКР с принудительной циркуляцией парогазовой смеси способна обеспечить концентрацию водорода в надтопливном пространстве ИЯР менее 4 % (объем). При этом гидравлическое сопротивление тракта СКР не превышало 1,5 кПа.

В дальнейшем расчетная гидравлическая модель была использована при выборе оптимальных скоростей прокачки парогазовой смеси в газовом контуре макета СКР.

Разработка макета каталитического блока

Изготовление гранулированного палладиевого катализатора

Для разработки макета каталитического блока в настоящей работе использовали два типа катализаторов:

– промышленный гранулированный палладиевый катализатор К-ПГ с массовой долей палладия 1,8–2,0 %,

– разработанный в ИЯРФ гранулированный палладиевый катализатор с массовой долей палладия: 0,2 %, 0,6 % и 1,0 % (КАП-02, КАП-06 и КАП-10). За счет варьирования концентрации палладия на поверхности керамических гранул, разработанный катализатор КАП применяли для выравнивания теплового фронта и снижения температуры на каталитических элементах в каталитическом блоке.

Отработку лабораторной технологии изготовления гранулированных палладиевых катализаторов КАП проводили методом пропитки [8]. Процесс изготовления гранулированных катализаторов состоял из трех стадий:

– определения удельной влагоемкости керамического носителя;

– пропитка палладиевым раствором керамической носителя;

– восстановление катализатора на поверхности керамического носителя.

Восстановление керамических гранул, пропитанных палладиевым раствором, проводили при 300 °С в потоке аргон-водородной смеси в течение 5 часов, а затем выдерживали при температуре 600 °С в течение одного часа на разработанном стенде (рис. 2).

Массовую долю палладия на поверхности керамических гранул Al_2O_3 определяли методом атомно-эмиссионной спектроскопии с возбуждением проб в аргонной высокочастотной индукционной плазме (АЭС-ИСП).

Массовая доля палладия в катализаторах составила: КАП-02 – (0,160±0,024) %, КАП-06 – (0,634±0,095) % и КАП-10 – (1,05±0,16) %.

Разработка макета СКР и постановка эксперимента

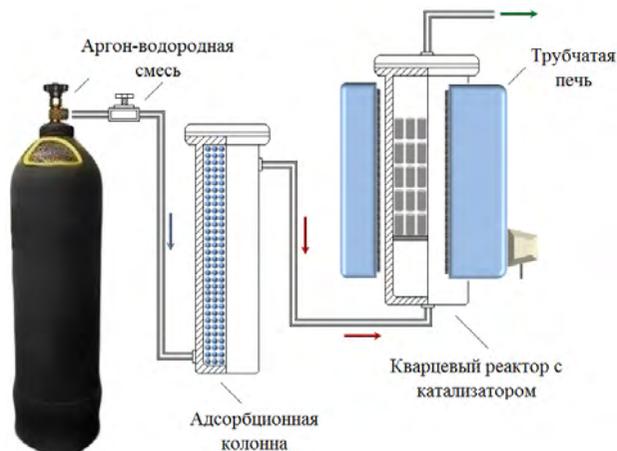


Рис. 2. Установка по восстановлению палладия на поверхности гранул

Сборка макета каталитического блока

После изготовления гранулированного палладиевого катализатора была проведена сборка каталитических элементов и макета каталитического блока (КАБ).

Каталитические элементы представляли собой металлические сетки, в ячейки в которых размещали гранулы катализатора. Сборка нескольких каталитических элементов формировала каталитический сегмент (КС). Изображения каталитического элемента и КС представлены на рис. 3.

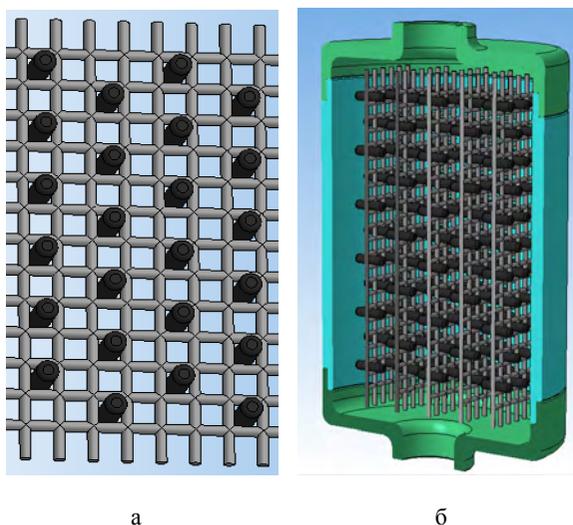


Рис. 3. Изображение каталитического элемента и КС:
а – каталитический элемент, б – КС

Макет СКР оснащали двумя типами КАБ с промышленным катализатором К-ПГ и с катализаторами КАП-02, КАП-06 и КАП-10. Масса катализатора составляла: К-ПГ по 25 г и КАП по 38 г в каждом КС. КАБ содержал от 2 до 4 КС.

Испытания по оценке степени каталитической конверсии водорода в макетах КАБ проводили на разработанном испытательном стенде (макет СКР), при постоянной скорости поступления водородно-кислородной смеси $0,45 \text{ дм}^3/\text{мин}$ в зависимости от количества КС от 2 до 4 и от скорости прокачки парогазовой смеси – $(4,5 \pm 0,3)$ и $(9,0 \pm 0,3) \text{ дм}^3/\text{мин}$.

Принципиальная схема макета СКР представлена на рис. 4.

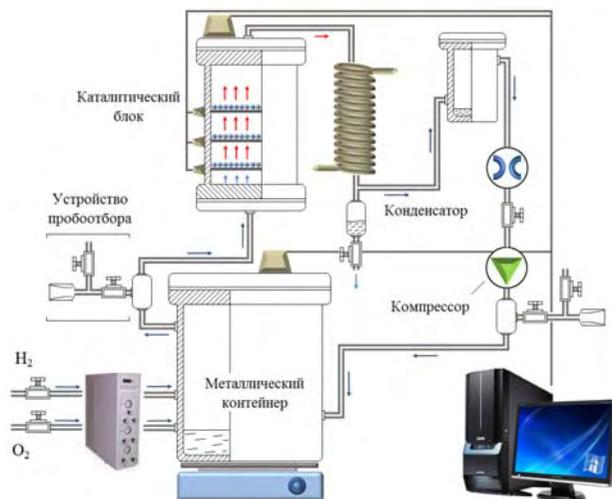


Рис. 4. Макет СКР с принудительной системой циркуляции парогазовой смеси

Цикл работы макета СКР с принудительной циркуляцией парогазовой смеси состоял из четырех основных стадий:

- поступление водородно-кислородной смеси в металлический контейнер со скоростью $0,45 \text{ дм}^3/\text{мин}$;
- прокачка водородно-кислородной смеси через КАБ со скоростью $(4,5 \pm 0,3)$ или $(9,0 \pm 0,3) \text{ дм}^3/\text{мин}$, обеспечиваемая воздушным компрессором;
- реакция каталитического окисления водорода на КС (КАП и К-ПГ) с образованием парогазовой смеси;
- охлаждение парогазовой смеси на конденсаторе и возвращение в металлический контейнер.

Через заданные промежутки времени от начала эксперимента на двух участках газового контура, до и после КАБ, проводился отбор проб газовой среды и их газохроматографический анализ на содержание водорода по аттестованной методике измерений.

Для автоматического контроля и регистрации в режиме реального времени давления в газовом контуре макета СКР и температуры КС была разработана модульная измерительная система и написано программное обеспечение в среде LabVIEW.

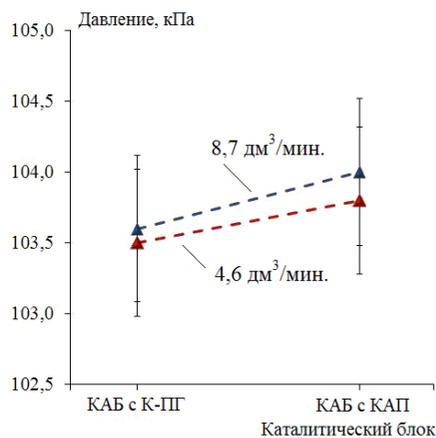
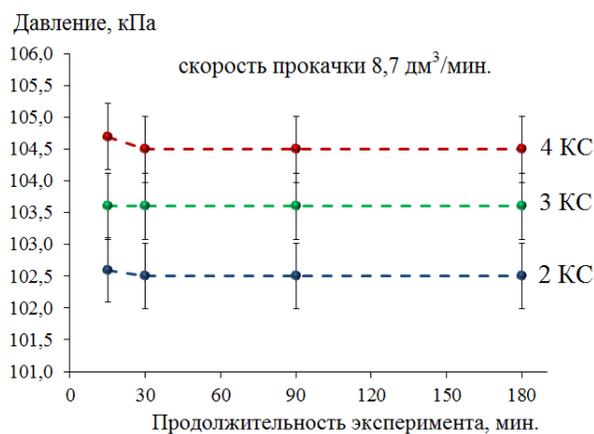


Рис. 5. Давление в газовой контуре макета СКР

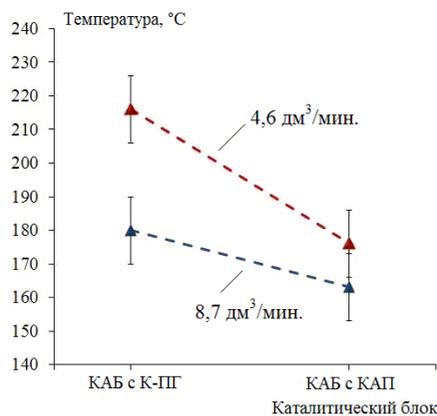
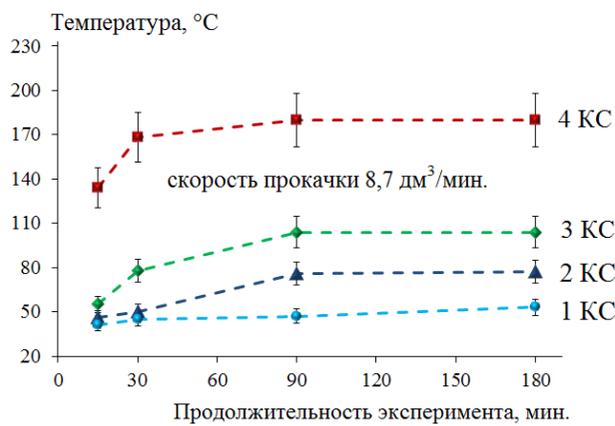


Рис. 6. Температура катализических сегментов в КАБ

Результаты испытаний макета СКР

Технические характеристики макета СКР, оснащенного катализическим блоком с промышленным катализатором К-ПГ или изготовленным в ИЯРФ катализатором КАП, при разных скоростях прокатки парогазовой смеси и разным количестве КС в КАБ оценивали по изменению давления в газовой контуре, температуры на катализических сегментах и концентрации водорода до и после катализического блока.

В качестве примера на рис. 5–8 представлены динамические зависимости оценки технических характеристик макета СКР с разработанным в ИЯРФ катализатором КАП при скорости прокатки парогазовой смеси 8,7 дм³/мин, т. к. у макета СКР, оснащенного промышленным катализатором К-ПГ, динамические зависимости имеют аналогичный вид.

Давление в газовой контуре макета СКР

Регистрацию давления в газовой контуре макета СКР проводили датчиками МС 2000 с суммарной относительной погрешностью измерений $\pm 0,25\%$.

На рис. 5 представлена динамика изменения давления в газовой контуре макета СКР,

оснащенного 2-х-, 3-х и 4-х секционными КАБ с КАП, а также данные по максимальному давлению в газовой контуре макета СКР с катализаторами КАП или К-ПГ при разных скоростях прокатки парогазовой смеси.

Результаты проведенных исследований показали, что давление в газовой контуре макета СКР, оснащенного КАБ с КАП или КАБ с К-ПГ:

- незначительно увеличивается при увеличении количества КС;
- не изменяется при увеличении скорости прокатки парогазовой смеси и замене катализатора К-ПГ на КАП или при замене катализатора К-ПГ на КАП.

Температура катализических сегментов

Регистрацию температуры на поверхности катализатора проводили термопарами КТХА с абсолютной погрешностью $\pm 2\text{ }^\circ\text{C}$.

На рис. 6 представлена динамика изменения температуры КС для 4-х секционного КАБ с КАП, а также данные с максимальными температурами на КС с катализаторами КАП или К-ПГ при разных скоростях прокатки парогазовой смеси.

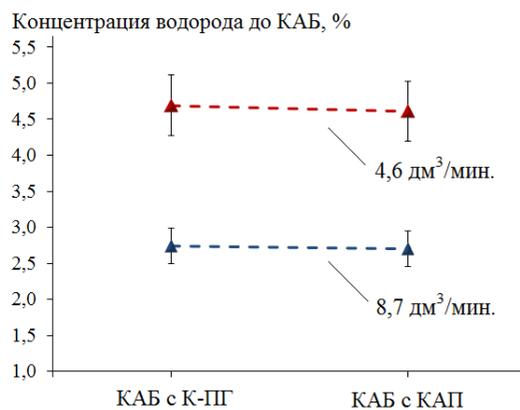
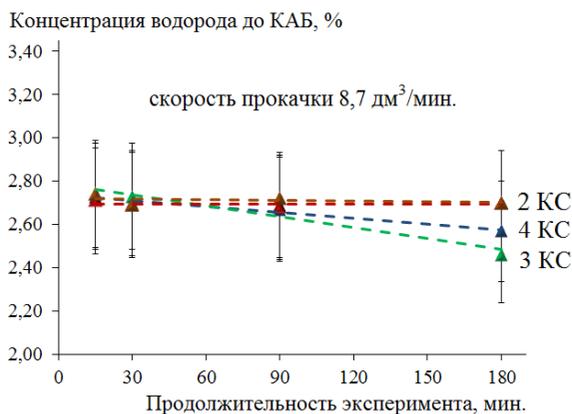


Рис. 7. Концентрация водорода до КАБ

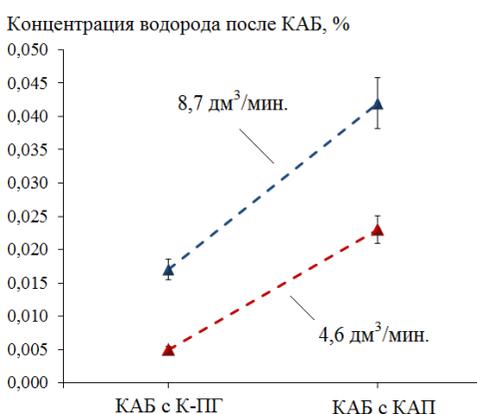
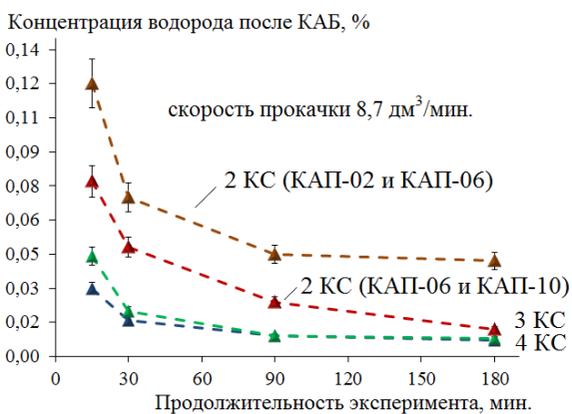


Рис. 8. Концентрация водорода после КАБ

На основании представленных данных следует, что температура КС уменьшается:

- от первого КС к четвертому КС (4-секционный КАБ);
- при увеличении скорости прокачки парогазовой смеси;
- на 40–50 °С при замене промышленного катализатора К-ПГ на катализатор КАП, что является более предпочтительным при его длительной эксплуатации в составе СКР.

Концентрации водорода в газовом контуре макета СКР

Измерение концентрации водорода до и после КАБ в газовом контуре макета СКР проводили методом газовой хроматографии.

На рис. 7 и рис. 8 представлена динамика изменения концентрации водорода в газовом контуре макета СКР до и после 2-х-, 3-х- и 4-х секционного КАБ, а также данные с максимальными концентрациями водорода в газовом контуре макета СКР до и после КАБ с катализаторами КАП или К-ПГ при разных скоростях прокачки парогазовой смеси.

Из полученных данных установлено, что концентрация водорода до КАБ:

- снижается при увеличении скорости прокачки парогазовой смеси;

- практически не изменяется при увеличении количества КС в КАБ и при замене промышленного катализатора К-ПГ на катализатор КАП.

Концентрация водорода после КАБ снижается при увеличении количества КС от 2 до 4 и при уменьшении скорости прокачки парогазовой смеси.

Замена промышленного катализатора К-ПГ на катализатор КАП приводит к незначительному увеличению концентрации водорода в газовом контуре после КАБ.

Степень каталитической конверсии водорода

Газохроматографическое определение концентрации водорода до и после КАБ позволило рассчитать степень каталитической конверсии.

Степень каталитической конверсии водорода в газовом контуре макета СКР, оснащенного КАБ (с КАП и с К-ПГ), рассчитывали по формуле:

$$\alpha = \frac{C_{\text{ВХ}} - C_{\text{ВЫХ}}}{C_{\text{ВХ}}} \cdot 100, \%$$

где $C_{\text{ВХ}}$ – концентрация водорода на входе в КАБ;
 $C_{\text{ВЫХ}}$ – концентрация водорода на выходе из КАБ.

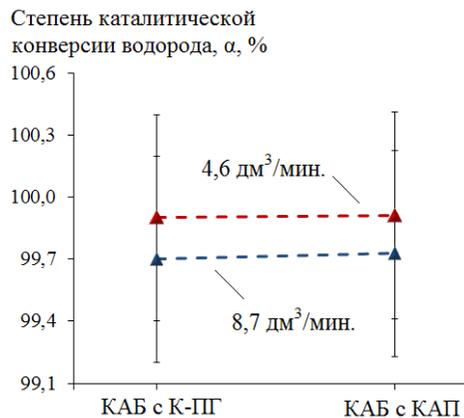
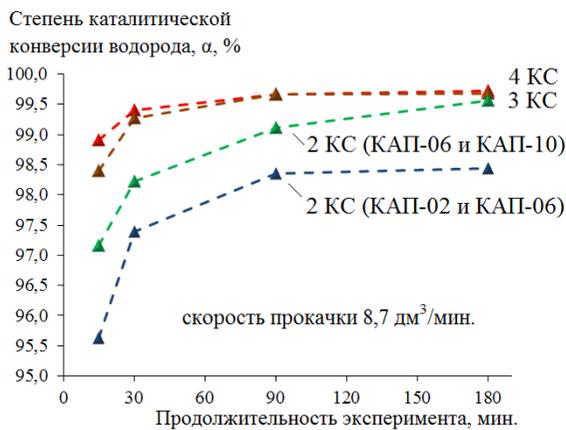


Рис. 9. Степень каталитической конверсии водорода

Динамика изменения степени каталитической конверсии водорода (α , %) на катализаторе КАП, и данные максимальной α на катализаторах КАП и К-ПГ при разных скоростях прокачки парогазовой смеси представлены на рис. 9.

Установлено, что степень каталитической конверсии водорода на катализаторе КАП увеличивается от 96 % до 100 %:

- при увеличении в нем количества КС от 2 до 4;
- при уменьшении скорости прокачки газовой смеси.

Замена промышленного катализатора К-ПГ на КАП практически не влияет на изменение степени каталитической конверсии водорода.

Заключение

В докладе отражен завершённый комплекс работ по разработке макета перспективной системы утилизации радиолитического газа, образующегося в топливном растворе ИЯР, а также исследованию ее технических характеристик.

Результаты проведенных исследований позволяют сделать ряд выводов:

- 1) разработана расчетная гидравлическая модель СКР с принудительной циркуляцией парогазовой смеси;
- 2) на основании гидравлической модели СКР разработан, приближенный прототипу, макет СКР с принудительной циркуляцией парогазовой смеси;
- 3) макет СКР, оснащенный катализатором КАП, позволяет поддерживать концентрацию водорода

в газовом контуре не более 4 % (объемных) при скорости прокачки парогазовой смеси не более 9 дм³/мин;

4) многоблочный вариант СКР обеспечит проведение длительных облучательных экспериментов на ИЯР, работающих в статическом режиме, без падения мощности.

Литература

1. Воинов А. М., Колесов В. Ф., Матвеев А. С. и др. Водный импульсный реактор ВИР-2М и его предшественники. // ВАНТ. Сер. Физика ядерных реакторов. 1990. № 3. С. 3–15.
2. Колесов В. Ф. Аперiodические импульсные реакторы. – Саров: ФГУП «РФЯЦ-ВНИИЭФ», 2007. Т. 1.
3. Аллен А. О. Радиационная химия воды и водных растворов. М.: Атомиздат, 1963.
4. Петерсон З., Уаймер Р. Химия в атомной технологии. М.: Атомиздат, 1967.
5. McDuffie H. F. // J. Phys. Chem. 1958. Vol. 62. P. 1030.
6. Григорук Д. Г., Келлер В. Д., Христенко Е. Б., Церцвадзе Э. Н. Пассивный каталитический реактор водорода с двухъярусным корпусом // Электрические станции. 2013. № 5. С. 10–12.
7. Афанасьев Н. М., Беневоленский А. М., Венцель О. В. и др. Реактор «Аргус» для лабораторий ядерно-физических методов анализа и контроля // Атомная энергия. Т. 61. Вып. 1. 1986. С. 7–9.
8. Кулакова И. И., Лисичкин Г. В. Каталитическая химия. Часть 1. Основы катализа. М.: МГУ им. М. В. Ломоносова, 2014.