

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ЙОДА НА РЕСУРСНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПАЛЛАДИЕВОГО КАТАЛИЗАТОРА, ПРЕДНАЗНАЧЕННОГО ДЛЯ СИСТЕМЫ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ РЕКОМБИНАЦИИ РАДИОЛИТИЧЕСКОГО ГАЗА

А. А. Пикулев, В. Ю. Волгутов, Н. А. Шлячков, Д. А. Юнин, Е. Н. Беспалова,
Н. С. Круглых, В. Н. Голубева

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

Статья поступила в редакцию 19.05.2021, после доработки – 09.07.2021, принята к публикации – 18.11.2021

Исследовано влияние йода на ресурсные характеристики палладиевого катализатора, предназначенного для использования в системе каталитической рекомбинации (СКР) радиолитического газа исследовательского ядерного реактора (ИЯР) ВИР-3 с растворной активной зоной. Рассчитано максимальное содержание йода в топливном растворе (ТР) реактора, образующегося за 30-летний эксплуатационный период при суммарном энерговыделении 900 ГДж. На макете СКР проведены эксперименты по каталитическому окислению водород-кислородной смеси, поступающей через имитаторы ТР – подкисленные модельные топливные растворы сульфата железа (МТР). Установлено, что газовое барботирование МТР приводит к поступлению йода из МТР в каталитический блок макета СКР с последующим «отравлением» катализатора. Показано, что, если учитывать только процесс «отравления» катализатора йодом, ресурс катализатора в каталитическом блоке СКР ИЯР ВИР-3 составит около 7,5 лет непрерывной работы. Предложен способ увеличения ресурса работы катализатора за счет нейтрализации йода в ТР и парогазовой смеси растворных ИЯР, оснащенных СКР.

Ключевые слова: активная зона, исследовательский ядерный реактор, топливный раствор, радиолит, радиолитический водород, система каталитической рекомбинации водорода, изотопы йода, гранулированный палладиевый катализатор.

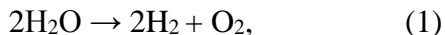
INVESTIGATION OF IODINE EFFECT ON RESOURCE CHARACTERISTICS OF A PALLADIUM CATALYST INTENDED FOR THE SYSTEM OF RADIOLYTIC GAS CATALYTIC RECOMBINATION / A. A. Pikulev, V. Yu. Volgutov, N. A. Shlyachkov, D. A. Yunin, Ye. N. Bepalova, N. S. Kruglykh, V. N. Golubeva // The effect of iodine on the resource characteristics of a palladium catalyst for the catalytic recombination of radiolytic gas system (RGS) of the VIR-3 research nuclear reactor (RNR) with a solution core was studied. The maximum content of iodine in the fuel solution (FS) of the reactor, formed over a 30-year operating period with a total energy release of 900 GJ, is calculated. Experiments on the catalytic oxidation of a hydrogen-oxygen mixture supplied through acidified iodine fuel solutions of ferrous sulfate (MFS) were carried out on the RGS model. It was found that the gas bubbling of the MFS leads to the evaporation of iodine into the catalytic unit of the RGS model with subsequent poisoning of the catalyst. The estimated service life of the catalyst in the RGS RNR VIR-3, only due to iodine «poisoning», will be no more than 7.5 years. A method is proposed for increasing the service life of a catalyst by neutralizing iodine in a fuel solution and a vapor-gas mixture of solution RNR equipped with an RGS.

Key words. Core, research nuclear reactor, fuel solution, radiolysis, radiolytic hydrogen, catalytic hydrogen recombination system, iodine isotopes, granular palladium catalyst.

Введение

Исследовательские ядерные реакторы (ИЯР) с растворной активной зоной являются одним из эффективных инструментов для проведения исследований и испытаний материалов, приборов и узлов конструкций изделий на радиационную стойкость при их разработке, а также применяются для получения изотопов, используемых в разных сферах научно-технической деятельности: ^{99}Mo , ^{89}Sr , ^{85}Xe , ^{131}I и др. [1, 2].

В качестве ядерного топлива в активной зоне (АЗ) растворных ИЯР используют водные растворы солей урана – топливный раствор (ТР). В процессе работы ИЯР в ТР под действием осколков деления урана происходит интенсивный радиолиз воды с образованием водородно-кислородной смеси [3, 4]:



Радиолиз ТР приводит к двум основным негативным эффектам:

1) накоплению в корпусе АЗ ИЯР радиолитического водорода и кислорода, что сопровождается ростом давления в корпусе АЗ;

2) уменьшению количества воды в ТР, что влечет увеличение концентрации урана и изменение нейтронно-физических параметров АЗ.

Если не проводить периодическое или непрерывное удаление радиолитического водорода из корпуса ИЯР, то с течением времени его концентрация может превысить нижний предел взрывобезопасности и, в результате взрыва, привести к разгерметизации корпуса АЗ с последующим выходом радионуклидов в окружающую среду [5, 6].

В настоящее время удаление радиолитического водорода из корпуса АЗ растворных ИЯР реализовано следующими способами:

– для импульсных ИЯР (ВИР-2М, ЯГУАР, ИГРИК, ИГРИК-2) – посредством искрового (или термического) воспламенения радиолитического водорода непосредственно в корпусе АЗ, рассчитанном на динамические нагрузки, возникающие при генерации импульса делений;

– для статических ИЯР (Аргус, Аргус-М) – с помощью системы каталитической рекомбинации водорода (СКР), осуществляющей непрерывное окисление водорода с обеспечением его концентрации в корпусе АЗ и газовом контуре СКР на взрывобезопасном уровне [2, 7–13].

Необходимо отметить, что все импульсные ИЯР могут работать как в импульсном (на мгновенных нейтронах), так и в статическом режимах. В частности, последние несколько лет во ФГУП «РФЯЦ-ВНИИЭФ» на ИЯР ВИР-2М основной объем испытаний проводится не в импульсном, а в статическом режиме. Количество статических пусков, в том числе длительных, с продолжительностью от 30 до 50 часов, за период 2013–2020 гг. возросло в два раза по сравнению с периодом 2001–2011 гг.

При работе растворного ИЯР в статическом режиме искровое (термическое) воспламенение приводит к резкому падению давления в корпусе АЗ реактора и, как следствие, значительному снижению мощности ИЯР. Это обусловлено расширением находящихся в ТР пузырьков радиолитического газа, приводящим к снижению плотности ТР и, в результате, к уменьшению реактивности АЗ. При этом происходит быстрое снижение давления в корпусе АЗ, сопровождающееся вскипанием ТР и временным переходом ИЯР в подкритическое состояние [1].

В качестве примера на рис. 1. представлено изменение мощности ИЯР ВИР-2М и давления в корпусе АЗ в зависимости от времени работы реактора в статическом режиме при периодическом искровом воспламенении радиолитического водорода.

На рисунке моменты резкого падения мощности реактора и давления в корпусе АЗ соответствуют моментам искрового воспламенения радиолитического водорода.

В отличие от метода искрового (термического) воспламенения, система каталитической рекомбинации радиолитического водорода способна обеспечить проведение облучательных экспериментов растворного ИЯР в статическом режиме без скачков мощности и давления.

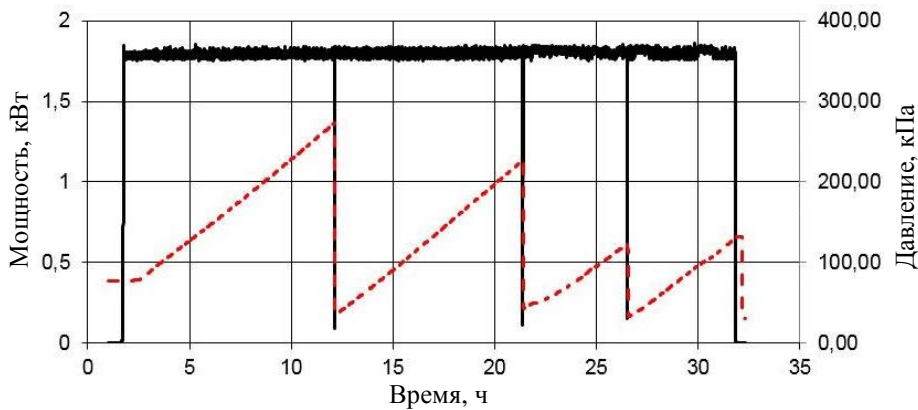


Рис. 1. Динамика изменения мощности реактора ВИР-2М и давления в корпусе АЗ в зависимости от времени его работы в статическом режиме: — — мощность реактора; — — — — давление в надтопливном пространстве АЗ

В связи с этим для утилизации радиолитического водорода при работе в статическом режиме в состав модернизированного ИЯР ВИР-2М (далее – ИЯР ВИР-3) дополнительно планируется ввести СКР; удаление водорода, образовавшегося в результате генерации импульса делений (в импульсном режиме), будет, как и ранее, производиться путем искрового (термического) воспламенения в корпусе реактора.

Каталитическое окисление радиолитического водорода СКР представляет циклический процесс, включающий следующие стадии:

- 1) поступление парогазовой смеси, содержащей радиолитический водород из корпуса АЗ ИЯР в каталитический блок СКР;
- 2) каталитическое окисление радиолитического водорода с образованием воды;
- 3) возвращение парогазовой смеси, очищенной от радиолитического водорода и сконденсированной воды в корпус АЗ.

Основным недостатком СКР растворных ИЯР является негативное влияние химического состава радиолитической парогазовой смеси на работу катализаторов. Это влияние обусловлено тем, что в ТР в процессе деления ядер урана происходит не только радиолиз воды, но и образование изотопов разных химических элементов, в том числе изотопов йода, которые могут вступать в химическое

взаимодействие с платиновыми и палладиевыми катализаторами, дезактивируя их работу [2]. Например, поступление изотопов йода в каталитический блок может приводить к снижению каталитических характеристик катализатора и, как следствие, к уменьшению срока службы СКР [14].

Целью настоящей работы являлось исследование влияния йода на ресурсные характеристики гранулированного палладиевого катализатора, предназначенного для использования в СКР ИЯР ВИР-3.

Эксперименты проводили на макете СКР, для моделирования ТР использовали подкисленные растворы сульфата железа.

1. Накопление изотопов йода в топливном растворе ИЯР ВИР-3

Расчет накопления изотопов йода в ТР АЗ проводили для ИЯР ВИР-3; исходные данные расчета представлены в табл. 1. На основании этих данных рассчитали, что в импульсе с энерговыделением 150 МДж в АЗ ИЯР ВИР-3 будет происходить $5,2 \cdot 10^{18}$ делений ^{235}U , в результате которых образуется значительное количество изотопов йода.

Периоды полураспада и кумулятивные выходы изотопов йода с наиболее высоким выходом представлены в табл. 2.

Таблица 1

Исходные данные для расчета накопления изотопов йода в ТР ИЯР ВИР-3

Параметр	Значение параметра
Объем топливного раствора в реакторе, дм ³	164,9
Концентрация урана, г/дм ³	56
Обогащение по изотопу урана-235, %	90
Энергия распада одного ядра урана-235, Дж/рас.	$2,88 \cdot 10^{-11}$
Максимальное энерговыделение в импульсе, МДж	150
Максимальная мощность при работе в длительном статическом режиме, кВт	20

Таблица 2

Основные изотопы йода, образующиеся в ТР АЗ ИЯР ВИР-3

Изотоп йода	Период полураспада	Кумулятивный выход p , %
¹²⁷ I	Стабильный	0,12
¹²⁹ I	15,7 млн лет	0,69
¹³¹ I	193 ч	2,88
¹³² I	2,3 ч	4,3
¹³³ I	20,8 ч	6,7
¹³⁵ I	6,7 ч	6,3

Массы изотопов йода, наработанные за один импульс ИЯР, определяли по формуле

$$m_i(I) = \frac{Mr_i N p_i}{N_A}, \quad (1)$$

где количество делений $N = 5,2 \cdot 10^{18}$ при энерговыделении 150 МДж, N_A – постоянная Авогадро, равная $6,02 \cdot 10^{23}$ моль⁻¹, Mr_i – молярная масса i -го изотопа йода, p_i – кумулятивный выход i -го изотопа йода.

Оценку максимального накопления равновесных концентраций короткоживущих изотопов ¹³¹I, ¹³²I, ¹³³I и ¹³⁵I в ТР ИЯР ВИР-3 проводили из предположения, что ИЯР работает неограниченное время в статическом режиме на мощности 20 кВт. Для долгоживущих изо-

топов йода предполагали, что эксплуатация ИЯР происходит с равномерной загрузкой в течение 30 лет, при этом среднее энерговыделение в АЗ за год составляло 30 ГДж, это в 3 раза больше, чем максимальное годовое энерговыделение за весь период эксплуатации реакторов серии ВИР.

Массы короткоживущих изотопов ¹³¹I, ¹³²I, ¹³³I и ¹³⁵I и изотопов ¹²⁷I, ¹²⁹I, полученные с использованием данных предположений, представлены в табл. 3.

Таблица 3

Рассчитанные массы изотопов йода в ТР АЗ ИЯР ВИР-3

Изотоп йода	Масса изотопа йода за единичный импульс (150 МДж), г	Масса изотопа йода при энерговыделении 30 ГДж/год, г
¹²⁷ I	$1,32 \cdot 10^{-6}$	$2,64 \cdot 10^{-4}$
¹²⁹ I	$7,65 \cdot 10^{-6}$	$1,53 \cdot 10^{-3}$
¹³¹ I	$3,30 \cdot 10^{-5}$	$4,40 \cdot 10^{-3} (P)$
¹³² I	$4,90 \cdot 10^{-5}$	$7,87 \cdot 10^{-5} (P)$
¹³³ I	$7,70 \cdot 10^{-5}$	$1,11 \cdot 10^{-3} (P)$
¹³⁵ I	$7,40 \cdot 10^{-5}$	$3,47 \cdot 10^{-4} (P)$
Σ	$2,42 \cdot 10^{-4}$	$7,66 \cdot 10^{-3}$

Примечание. P – равновесная масса для мощности реактора 20 кВт.

Из всех изотопов йода в ТР в процессе длительной эксплуатации ИЯР будут накапливаться только долгоживущие изотопы ¹²⁷I и ¹²⁹I. Максимальное содержание короткоживущих изотопов определяется мощностью работы реактора.

На основании данных табл. 3 рассчитали, что в ТР АЗ ИЯР ВИР-3 за 30 лет эксплуатации (с энерговыделением в АЗ 900 ГДж) суммарная масса долгоживущих изотопов ¹²⁷I и ¹²⁹I составит ~54 мг. Если учесть короткоживущие изотопы, наработанные при длительной работе реактора ИЯР на мощности 20 кВт (суммарной массой 6 мг), получаем, что максимальная масса всех изотопов йода в ТР АЗ ИЯР ВИР-3 составит ~60 мг, а максимальная концентрация – 0,36 мг/дм³.

2. Экспериментальная часть

2.1. Испытательный стенд

Исследования по оценке влияния йода в модельных топливных растворах (МТР) на ресурсные характеристики гранулированного палладиевого катализатора проводили на испытательном стенде, схема которого представлена на рис. 2.

Испытательный стенд состоит из макета СКР, газосмесительного контейнера 2 с подключенными к нему регуляторами расходов газа РРГ-112 1. Макет СКР включает: каталитический блок 3 с гранулированным палладиевым катализатором 4, конденсатор паров воды 5, газовый ротаметр 6, воздушный компрессор 7 с краном тонкой регулировки газов 8, вентили для отбора проб газовой среды 9, измерительную систему 10, синхронизированную с датчиками давления 11 и температуры 12. Совокупность газовых линий макета СКР и га-

зосмесительного контейнера формирует газовый контур испытательного стенда.

Для имитации процесса радиолитического кипения ТР через МТР осуществляли его барботирование водородом и кислородом в соотношении 2:1 (соответствует составу радиолитического газа). Стехиометрическое соотношение водорода к кислороду обеспечивали с помощью регуляторов расхода газов 1. Давление в газовом контуре испытательного стенда контролировали с помощью датчиков давления МС2000 и МС3000 2, которые позволяли регистрировать давление с суммарной относительной погрешностью не более $\pm 0,25\%$.

В качестве МТР использовали подкисленные растворы сульфата железа (III) с концентрацией $C(\text{Fe}^{3+}) = 60 \text{ г/дм}^3$. Кислотность МТР соответствовала рН для ТР в действующем ИЯР ВИР-2М и для ТР, планируемого для использования в составе АЗ ИЯР ВИР-3. Исследования проводили с тремя МТР:

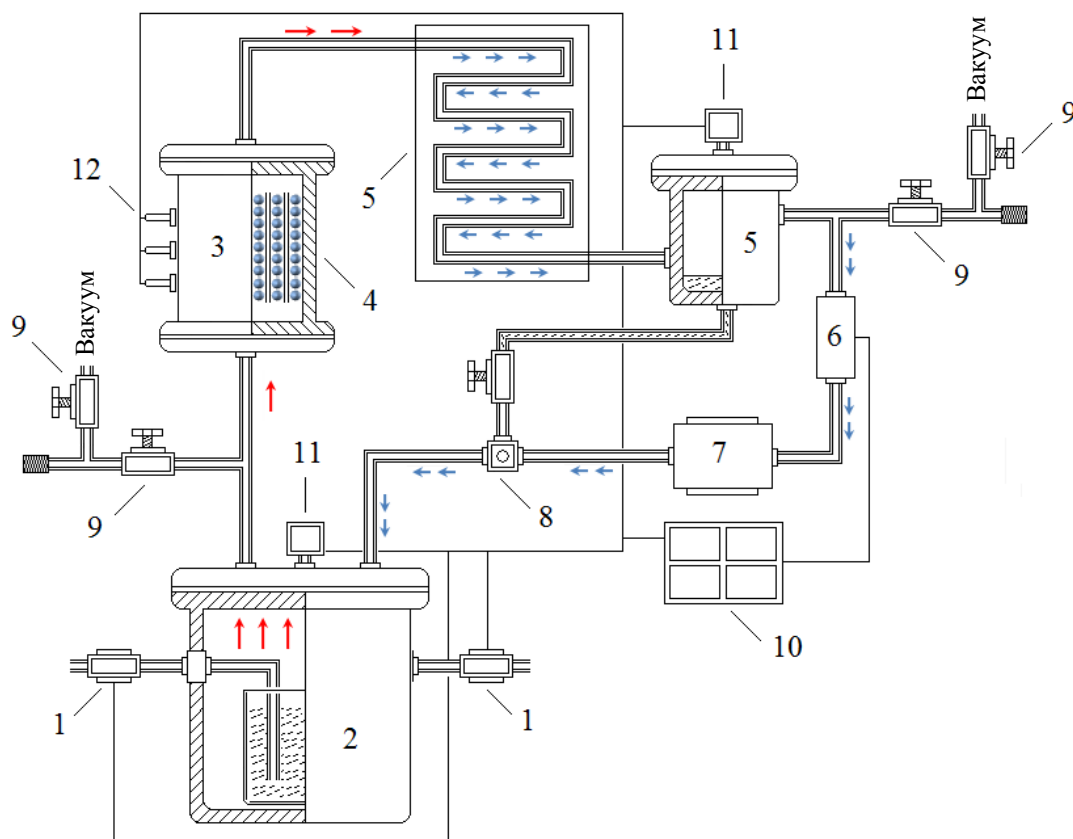


Рис. 2. Схема испытательного стенда по оценке влияния йода в МТР на ресурсные характеристики гранулированного палладиевого катализатора (стрелки указывают направление газового потока)

– МТР-1 – раствор $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, подкисленный H_2SO_4 ($\text{pH} = 1,0$);

– МТР-2 – раствор $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, подкисленный H_2SO_4 ($\text{pH} = 0,5$);

– МТР-3 – раствор $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, подкисленный H_2SO_4 ($\text{pH} = 0,5$) с добавлением кристаллического йода массой (65 ± 3) мг. Суммарное содержание йода в МТР-3 соответствует (с 10 % запасом) максимальному накоплению йода в ТР ИЯР ВИР-3 за 30 лет эксплуатации (60 мг); концентрация йода в МТР-3 составляла $32,5 \text{ мг/дм}^3$, что почти в 90 раз выше, чем максимально возможная концентрация изотопов йода в ТР ИЯР ВИР-3 ($0,36 \text{ мг/дм}^3$). Использование повышенной концентрации йода позволило существенно снизить продолжительность экспериментов по моделированию процесса йодного отравления катализатора при длительной эксплуатации СКР.

В каталитическом блоке макета СКР размещали 20 г гранулированного палладиевого катализатора (К-ПГ) с массовой долей палладия $(1,9 \pm 0,1)$ %. Температуру катализатора в каталитическом блоке регистрировали тремя термопарами КТХА, с абсолютной погрешностью регистрации не более ± 2 °С.

Отбор проб газовой среды из газового контура макета СКР осуществляли через специальные вентили до и после каталитического блока, что позволяло определять не только объемную долю водорода в газовом контуре испытательного стенда, но и оценивать степень его конверсии в каталитическом блоке.

2.2. Постановка экспериментов

Постановка экспериментов на испытательном стенде по оценке влияния йода на параметры макета СКР состояла из следующих стадий:

1) на дно газосмесительного контейнера помещали стеклянную емкость, содержащую $2,0 \text{ дм}^3$ МТР, после чего в объем МТР погружали выходные концы кислородной и водородной газовых линий, а затем контейнер герметично закрывали крышкой;

2) проводили проверку испытательного стенда на герметичность. Для этого в стенд

закачивали воздух до избыточного давления до 20 кПа, в таком состоянии стенд выдерживали в течение 20 мин; если снижение давления не превышало 2 кПа, то стенд считали герметичным;

3) выполняли запуск программы управления измерительной системой испытательного стенда, обеспечивающей автоматическую регистрацию и вывод данных с регуляторов расхода газов, датчиков давления и температуры на монитор компьютера;

4) с помощью крана тонкой регулировки устанавливали скорость циркуляции парогазовой смеси в газовом контуре испытательного стенда ($9,0 \pm 0,3$) $\text{дм}^3/\text{мин}$, а с помощью регуляторов расхода газов устанавливали скорости поступления в газосмесительный контейнер водорода ($0,335 \text{ дм}^3/\text{мин}$) и кислорода ($0,165 \text{ дм}^3/\text{мин}$), при этом водород и кислород пропускали (барботировали) через МТР;

5) отбор проб газовой среды до и после каталитического блока осуществляли через заданные временные интервалы (15, 180, 240 и 360 мин) и выполняли их исследование методом газовой хроматографии на приборе GC-2014 «Shimadzu», оснащенном детектором по теплопроводности по аттестованной методике измерений (Свидетельство об аттестации № 3005/0041М-(RA.RU.311769-2016)-2016 от 2016 года). Методика позволяла проводить определение объемных долей водорода (от 0,001 до 50 %) и кислорода (от 0,09 до 31 %) при их разделении на насадочной колонке, наполненной молекулярными ситами 5А-2, с относительной суммарной погрешностью ± 9 и ± 7 % соответственно.

Суммарная продолжительность экспериментов с каждым МТР составляла не менее 54 часов. В процессе экспериментов на палладиевом катализаторе было окислено 1085 дм^3 водорода, барботированного через МТР-1; 1568 дм^3 водорода – через МТР-2 и 4824 дм^3 водорода – через МТР-3. Для каждого эксперимента использовали новый гранулированный палладиевый катализатор и новый МТР. В табл. 4 представлено сравнение основных параметров макета СКР и проектных параметров СКР ИЯР ВИР-3.

Таблица 4

Основные параметры макета СКР
и проектные параметры СКР ИЯР ВИР-3

Параметр	Макет СКР	СКР ИЯР ВИР-3
Скорость выделения водорода, $\text{дм}^3/\text{мин}$	0,335	5,8
Скорость циркуляции парогазовой смеси в газовом контуре, $\text{дм}^3/\text{мин}$	9,0	330
Масса катализатора К-ПГ в каталитическом блоке, г	20	3 000
Удельная нагрузка на катализатор К-ПГ по окислению водорода, $\text{см}^3/(\text{мин}\cdot\text{г})$	16,75	1,95
Удельная нагрузка на катализатор К-ПГ газодинамического воздействия парогазовой смеси, $\text{см}^3/(\text{мин}\cdot\text{г})$	450	110

Из табл. 4 видно, что в макете СКР удельная нагрузка на палладиевый катализатор К-ПГ (на единицу массы катализатора) по водороду и удельная нагрузка газодинамического воздействия парогазовой смеси были в 8,5 и 4,0 раза больше, чем предполагаемые для катализатора в СКР ИЯР ВИР-3. При этом допускали, что при одинаковой температуре и вязкости МТР (ТР) выход йода пропорционален объему газа, проходящего через МТР (ТР).

Находили, что в каталитический блок макета СКР поступает в ~ 4 раза больше йода, чем будет поступать в каталитический блок СКР ИЯР ВИР-3. Следовательно, в макете СКР удельная «нагрузка на катализатор по йоду» в 360 раз больше, чем будет в СКР ИЯР ВИР-3.

3. Результаты экспериментов и их обсуждение

3.1. Динамика изменения давления в газовом контуре макета СКР

Динамика изменения давления в газовом контуре макета СКР при окислении водорода, поступающего через МТР, представлена на рис. 3.

Из рис. 3 видно, что давление в газовом контуре испытательного стенда составляло $(103,2 \pm 1,0)$ кПа и практически не зависело от типа МТР, через который поступали водород и кислород. Данные результаты свидетельствовали о высокой точности поддержания стехиометрического состава водорода и кислорода (2:1), поступающих в газосмесительный контейнер (т. е. со временем не происходило накопления в макете «избыточного» водорода или кислорода), и близости степени конверсии водорода в каталитическом блоке к 100 %.

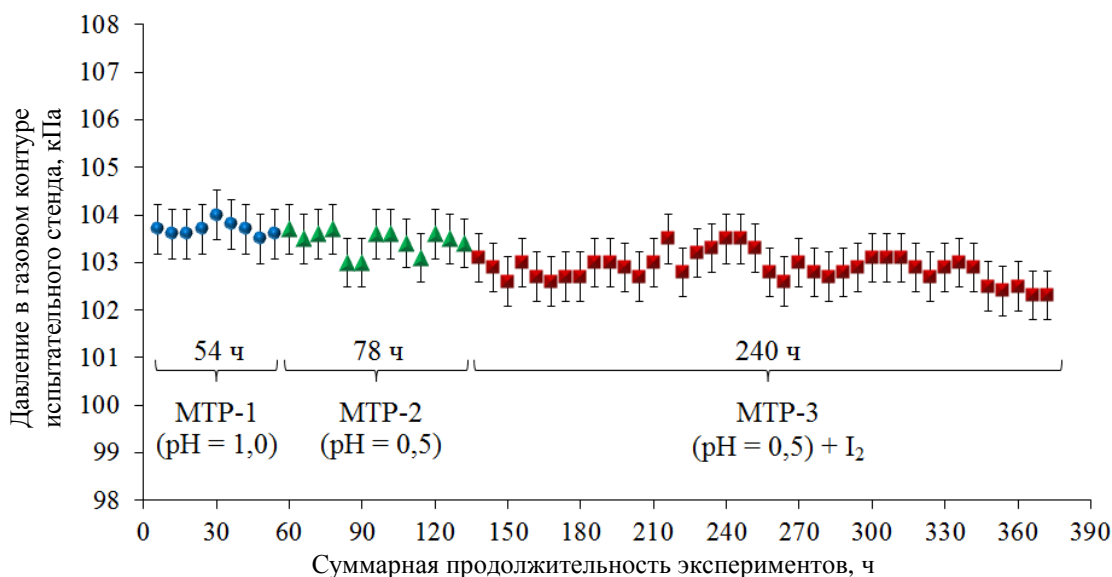


Рис. 3. Динамика изменения давления в газовом контуре испытательного стенда

3.2. Динамика изменения температуры каталитических элементов

Динамика изменения температуры гранулированного палладиевого катализатора в каталитическом блоке представлена на рис. 4.

В результате проведенных экспериментов установлено, что при барботировании водорода и кислорода через:

– МТР-1 (рН = 1,0) и МТР-2 (рН = 0,5) температура катализатора составляла $(182 \pm 5)^\circ\text{C}$ без тенденции к изменению. Изменение рН МТР с 1,0 до 0,5 практически не оказывало влияния на активные центры палладиевого катализатора;

– МТР-3 (рН = 0,5, $m(\text{I}) = 65 \text{ мг}$, $C(\text{I}) = 32,5 \text{ мг/дм}^3$) температура катализатора за 240 часов работы увеличивалась на $\sim 10^\circ\text{C}$, от (182 ± 3) до $(192 \pm 3)^\circ\text{C}$. Повышение температуры катализатора, вероятно, было обусловлено увеличением тепловой нагрузки на каждый активный центр из-за уменьшения их количества в результате каталитического «отравления» йодом.

3.3. Динамика изменения концентрации водорода в макете СКР

Динамика изменения объемной доли водорода до и после каталитического блока, а также степени его каталитической конверсии представлены на рис. 5 и 6 (штриховая линия

на рис. 5 соответствует объемной доле водорода, равной нижнему пределу взрывобезопасности 4 %).

Степень каталитической конверсии водорода α (%) рассчитывали по формуле

$$\alpha = \frac{C_{\text{вх}} - C_{\text{вых}}}{C_{\text{вх}}} \cdot 100 \%, \quad (2)$$

где $C_{\text{вх}}$ – объемная доля водорода на входе в каталитический блок; $C_{\text{вых}}$ – объемная доля водорода на выходе из каталитического блока.

В результате проведенных экспериментов установлено:

– при барботировании водорода и кислорода через МТР-1 (рН = 1,0) и МТР-2 (рН = 0,5) их объемные доли до и после каталитического блока, а также степень каталитической конверсии водорода практически не изменялись во времени и составляли $(3,13 \pm 0,29)$, $(0,077 \pm 0,007)$ и $(98 \pm 1) \%$ соответственно. Следовательно, барботирование водорода через подкисленные МТР без йода практически не оказывало влияния на каталитические характеристики палладиевого катализатора;

– при барботировании водорода и кислорода через МТР-3 (рН = 0,5, $m(\text{I}) = 65 \text{ мг}$, $C(\text{I}) = 32,5 \text{ мг/дм}^3$) в течение 240 часов эксперимента наблюдался монотонный рост объем-

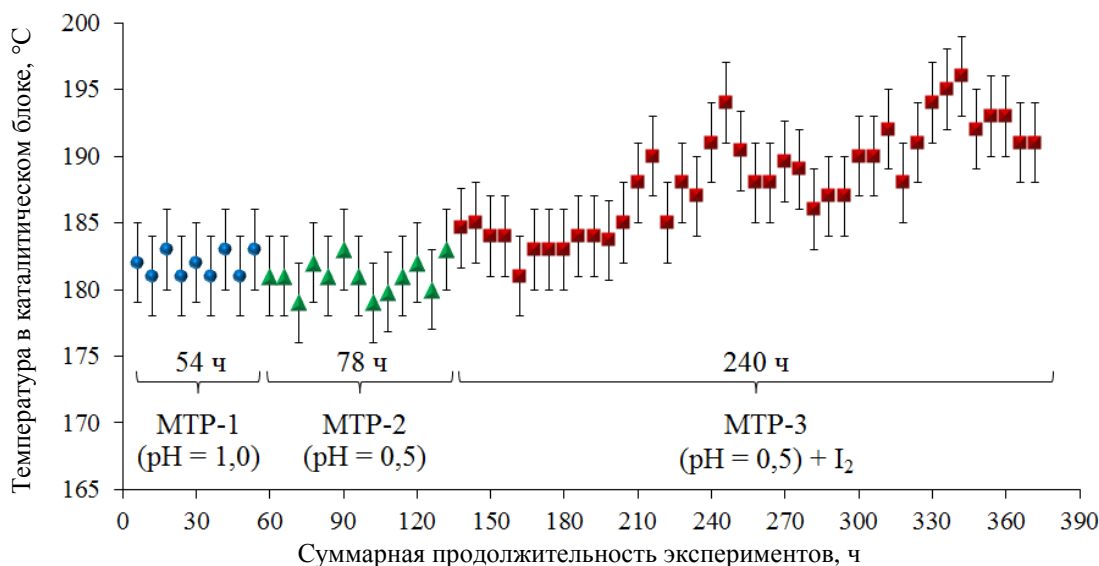


Рис. 4. Динамика изменения максимальной температуры палладиевого гранулированного катализатора в каталитическом блоке

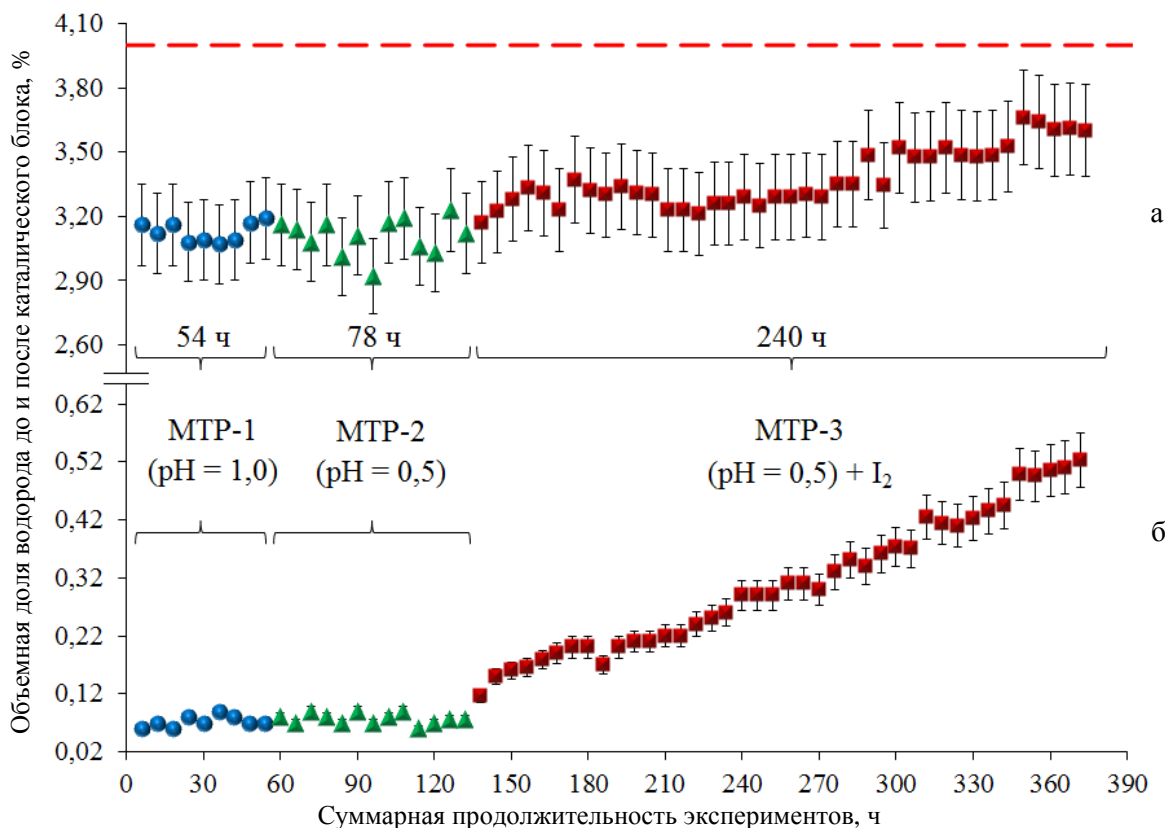


Рис. 5. Динамика изменения концентрации водорода в макете СКР до (а) и после (б) каталитического блока

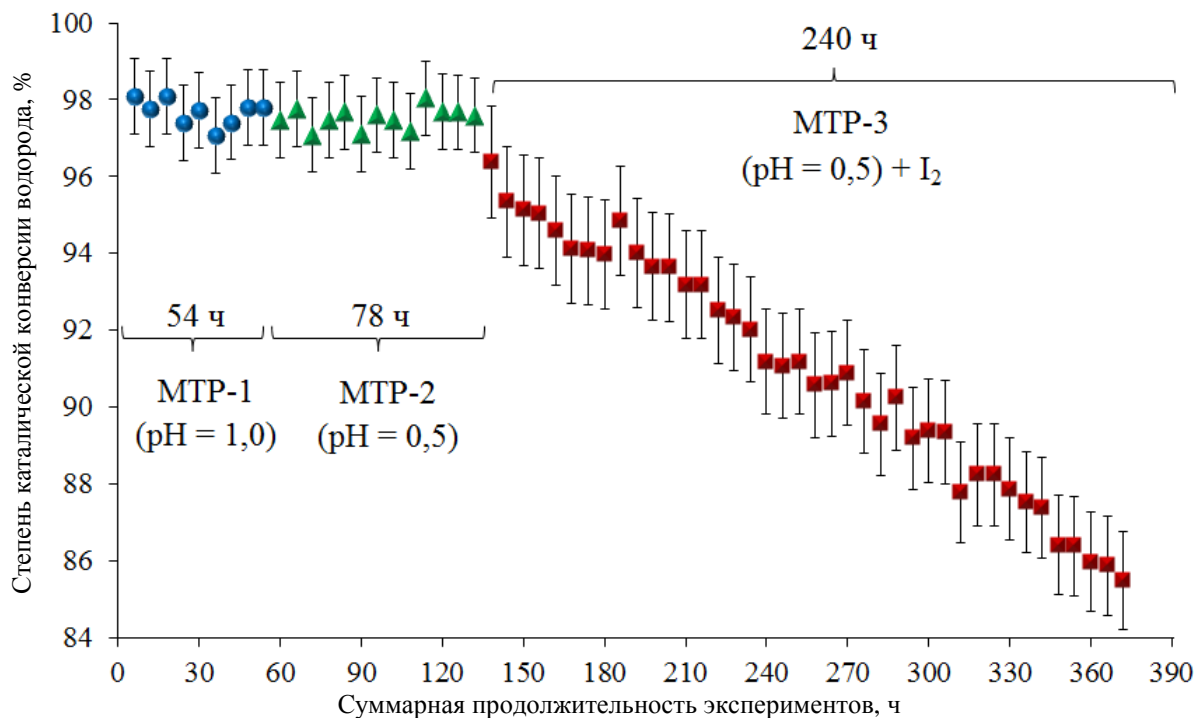


Рис. 6. Динамика изменения степени каталитической конверсии водорода в каталитическом блоке макета СКР

ных долей водорода после каталитического блока от $(0,077 \pm 0,007)$ до $(0,522 \pm 0,047)$ % соответственно. За это время степень каталитической конверсии водорода снизилась на ~ 13 %, от $(98,0 \pm 1,0)$ до $(85,5 \pm 1,0)$ %, т. е. происходило постепенное «отравление» катализатора йодом;

– для условий проведения экспериментов с МТР-3 скорость снижения степени каталитической конверсии водорода на гранулированном палладиевом катализаторе составила $1,3 \text{ \%} \cdot \text{сут}^{-1}$.

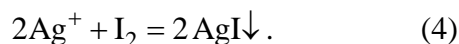
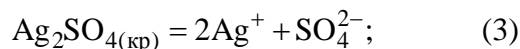
Учитывая, что при аналогичных условиях удельное поступление йода в каталитический блок СКР ИЯР ВИР-3 будет в 360 раз ниже, чем показано в настоящей работе, получаем, что скорость снижения α для СКР составит около $3,61 \cdot 10^{-3} \text{ \%} \cdot \text{сут}^{-1}$. В предположении, что каталитический блок должен заменяться при снижении степени конверсии водорода на 10 %, определили его ресурс – около 7,5 лет непрерывной работы (учтен только процесс «отравления» катализатора йодом). Необходимо отметить, что полученное значение ресурса каталитического блока СКР ИЯР ВИР-3 является сугубо оценочным и не учитывает эффектов «выгорания» активных центров катализатора и механического разрушения гранул катализатора при воздействии водородсодержащей парогазовой смеси и повышенных температур.

4. Увеличение ресурса работы палладиевого катализатора в СКР ИЯР ВИР-3

Оцененный ресурс работы каталитического блока СКР ИЯР ВИР-3 составил около 7,5 лет (исходя из предположения, что ресурс ограничен исключительно процессом «отравления» палладиевого катализатора йодом). Для повышения его ресурса предложено два варианта химической нейтрализации йода серебро-содержащими компонентами: в ТР ИЯР и парогазовой фазе радиолитического газа в каталитическом блоке СКР.

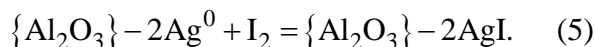
Для нейтрализации йода в ТР предлагается использовать малорастворимое соединение –

сульфат серебра, – основная часть которого будет находиться на дне корпуса в виде осадка $\text{Ag}_2\text{SO}_{4(\text{кр})}$ и не окажет влияния на нейтронно-физические параметры ИЯР, при этом часть сульфата серебра перейдет в ионное состояние:



Изотопы йода в ТР взаимодействуют с ионами серебра с образованием более труднорастворимого соединения – йодида серебра, также осаждающегося на дно ИЯР (4). Восполнение ионов Ag^+ в ТР будет происходить за счет диссоциации оставшегося $\text{Ag}_2\text{SO}_{4(\text{кр})}$ (3).

Для нейтрализации йода в парогазовой смеси предлагается оснастить каталитический блок СКР дополнительным сегментом с керамическими гранулами, на поверхность которых нанесено восстановленное серебро. Изотопы йода, увлекаемые с парогазовой смесью из АЗ ИЯР в каталитический блок СКР, будут взаимодействовать на поверхности керамических гранул с восстановленным серебром,



Очищенная от изотопов йода парогазовая смесь поступает в палладиевые сегменты каталитического блока, не вызывая их «отравления».

Заключение

Рассчитано накопление изотопов йода в ТР АЗ ИЯР ВИР-3. Показано, что за 30 лет эксплуатации ИЯР при энерговыделении в АЗ 900 ГДж суммарная масса изотопов йода в ТР не превысит 60 мг, а концентрация – $0,36 \text{ мг/дм}^3$.

Исследовано влияние йода (массой 65 мг) на ресурсные характеристики гранулированного палладиевого катализатора в макете СКР. Установлено, что в результате газового барботирования МТР водородом и кислородом происходит достаточно интенсивный вынос йода из МТР. Йод, поступающий в каталитический блок, приводит к «отравлению» актив-

ных центров палладиевого катализатора и, как следствие, снижению степени каталитической конверсии водорода. Если учитывать только процесс «отравления» катализатора йодом, ресурс катализатора в каталитическом блоке СКР ИЯР ВИР-3 составит около 7,5 лет непрерывной работы.

Предложены два способа повышения ресурса работы гранулированного палладиевого катализатора, в которых использован эффект химической нейтрализации йода серебростержащими компонентами: в ТР ИЯР и парогазовой фазе радиолитического газа в каталитическом блоке СКР.

Нейтрализация йода позволит повысить ресурс работы палладиевого катализатора и, как следствие, ресурс СКР ИЯР ВИР-3.

Список литературы

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. Вып. 3. С. 3–15.

2. Колесов В. Ф. Аперiodические импульсные реакторы: Монография в 2 т. – Саров: ФГУП «РФЯЦ-ВНИИЭФ», 2007. Т. 1. 149 с.

3. Бяков В. М., Ничипоров Ф. Г. Радиолитиз воды в ядерных реакторах. – Москва: Энергоатомиздат, 1990. 176 с.

4. International Atomic Energy Agency (IAEA), Mitigation of hydrogen hazards in water cooled power reactors, IAEA-TECDOC-1196. – Vienna, 2001.

5. Солдатов Г. Е., Голоднова О. С. О путях снижения риска пожаров в машинных залах АЭС // Атомкон. 2009. № 2.

6. Kempself I. D. et al. Hydrogen Explosions – an Example of Hazard Avoidance and Control, IChemE, Symp. Series N 148, 523–539, 2001.

7. Афанасьев Н. М., Беневоленский А. М., Венцель О. В. и др. Реактор «Аргус» для лабораторных ядерно-физических методов анализа и контроля // Атомная энергия. 1986. Т. 61. Вып. 1. С. 7–9.

8. Пикулев А. А., Волгутов В. Ю., Шлячков Н. А. и др. Разработка и испытания макета системы каталитической рекомбинации радиолитического газа, образующегося в топливном растворе исследовательских ядерных реакторов // ВАНТ. Сер. Физика ядерных реакторов. 2020. Вып. 4. С. 4–16.

9. Григорук Д. Г., Келлер В. Д., Христенко Е. Б., Церцвадзе Э. Н. Пассивный каталитический рекомбинатор водорода с двухъярусным корпусом // Электрические станции. 2013. № 5. С. 10–12.

10. Passive Autocatalytic Recombiner – Mode of access: www.us.areva.com. – Date of access: 11.08.2016.

11. <http://retech.ru/sistemyi-udaleniya-vodoroda/pkrv>.

12. Пат. 2069582 РФ, МПК № 92016320/26. Устройство для рекомбинации водорода и кислорода / Райнхард Хек, Карл-Хайнц Швенк // Изобретения. 1996. № 33.

13. Пат. 2499305 РФ, МПК № 2012143367/07. Пассивный каталитический рекомбинатор водорода и кислорода с равномерной нагрузкой на площадь каталитического элемента / Д. Е. Кошманов, В. А. Шепелин // Изобретения. Полезные модели. 2013. № 32.

14. Кулакова И. И., Лисичкин Г. В. Каталитическая химия. Курс лекций. – Москва: МГУ. 2014. 112 с.

Контактная информация –

Волгутов Валерий Юрьевич,
начальник лаборатории ИЯРФ,
РФЯЦ-ВНИИЭФ,
e-mail: otd4@exped.vniief.ru

Вопросы атомной науки и техники. Сер. Физика ядерных реакторов, 2021, вып. 4, с. 45–55.