

УДК 621.039.73+542.97:547

ИССЛЕДОВАНИЕ ПЕРЕРАБОТКИ СМЕШАННЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ ОТХОДОВ, СОДЕРЖАЩИХ РАДИОНУКЛИДЫ, В КАТАЛИТИЧЕСКИ АКТИВНЫХ РАСПЛАВАХ

З.Р. Исмагилов^{1,2*}, М.А. Керженцев¹, С.Р. Хайрулин¹

¹ Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия

² Институт углекислотной и химического материаловедения ФИЦ УУХ СО РАН, Кемерово Россия

*e-mail: zinfer1@mail.ru

Одной из актуальных проблем в области обращения с радиоактивными отходами является разработка процессов переработки смешанных органических отходов, загрязненных радионуклидами урана, плутония и продуктов деления. Отходы этого класса представляют повышенную угрозу загрязнения окружающей среды радионуклидами из-за возможности возгорания под действием различных факторов.

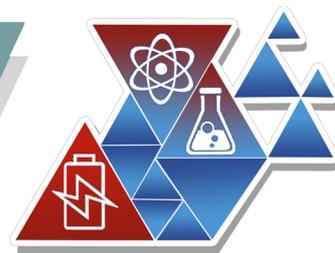
Институтом катализа СО РАН совместно с рядом предприятий Росатома разработана технология экологически безопасного обезвреживания жидких органических отходов производства ТВЭЛов – масел, загрязненных изотопами урана, в псевдооживленном слое катализатора с последующей эффективной очисткой отходящих газов от газообразных и твердых примесей [1, 2]. Пилотные испытания показали высокую эффективность процесса обезвреживания отходов масел с подавлением выброса токсичных веществ и радионуклидов в атмосферу.

Развитием этих работ является разработка процесса переработки смешанных органических отходов радиохимического и химико-металлургического производств, содержащих уран, изотопы плутония и радиоактивные продукты деления.

В [3] описаны исследования окисления органических соединений в расплавах солей. Показано, что этот процесс является перспективным для переработки смешанных органических отходов, содержащих радионуклиды. Важным преимуществом катализаторов в виде расплавов является меньшая чувствительность к каталитическим ядам – соединениям, содержащим хлор и фосфор, постепенно отравляющим обычные твердые катализаторы.

В настоящем сообщении приводятся основные результаты экспериментальных исследований ИК СО РАН по переработке модельных органических отходов в расплавах.

Эксперименты по окислению индивидуальных органических соединений и органических компонентов смешанных отходов проводились на лабораторной установке, состоящей из системы подачи реагентов, реактора с расплавом и ГХ системы анализа продуктов реакции.



Использовался цилиндрический реактор из нержавеющей стали внутренним диаметром 50 мм. В реактор загружалась смесь Li_2CO_3 и K_2CO_3 в соотношении 1:1 по весу, что соответствовало эвтектическому составу. Общая загрузка смеси карбонатов была 400 г, высота слоя расплава 100 мм. Исследуемый интервал температур составлял 680–900 °С. Суммарная скорость подачи воздуха поддерживалась равной 110 л/ч. Модельные отходы подавались плунжерным насосом или с помощью сатуратора. Скорость подачи окисляемых веществ составляла 5–10 мл/час. Коэффициент избытка воздуха α составлял 1–2,5.

Результаты сравнительного исследования окисления различных индивидуальных органических соединений и компонентов смешанных отходов: гексана, декана, керосина, вакуумного масла ВМ-1 и трибутилфосфата в расплаве $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{K}_2\text{CO}_3$ показаны на рисунке 1. В области низких температур (до 800 °С) и степеней превращения $\leq 99\%$ изученные соединения различаются достаточно заметно по реакционной способности. Наиболее устойчив к окислению пара-ксилол. Наименее стоек к окислению ТБФ.

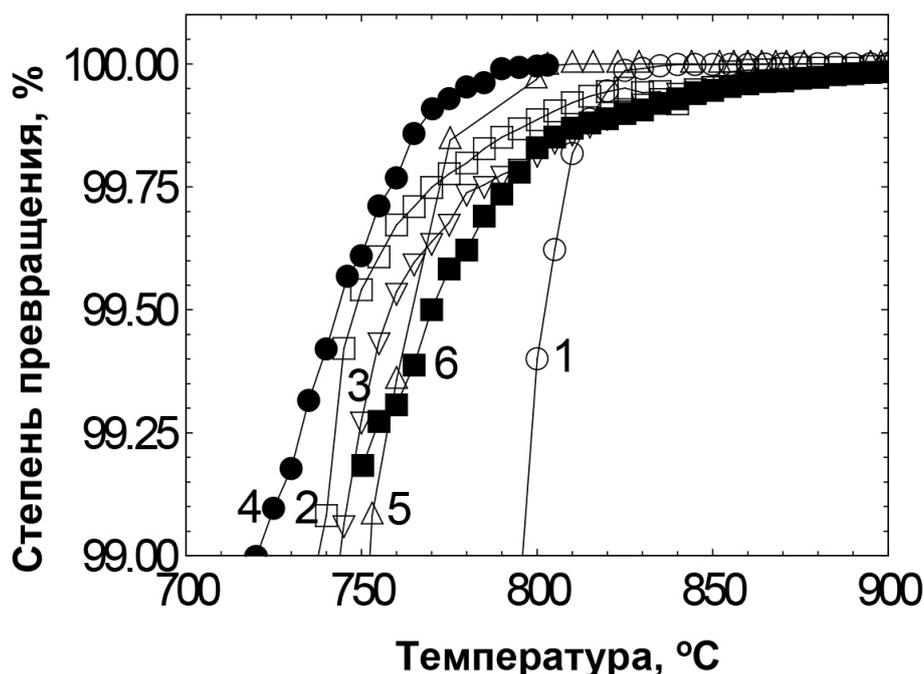


Рисунок 1. Температурная зависимость степени превращения в расплаве K_2CO_3 - Li_2CO_3 : 1 - п-ксилол, 2 - вакуумное масло ВМ-1, 3- декан, 4 - трибутилфосфат, 5 - гексан, 6- керосин.

В области температур 850–900 °С при степени превращения выше 99,99 % различия между полной окисления соединений различных классов практически исчезают. Это указывает на принципиальную возможность разработки технологии, предполагающей близкие режимы для проведения процессов переработки отходов различной природы.



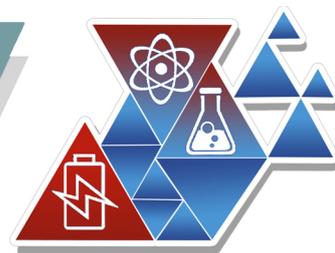
Для установления возможного влияния добавок в расплав оксидов переходных металлов проведено сравнение эффективности окисления гептана в расплаве $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{K}_2\text{CO}_3$ в чистом виде и с добавками оксидов переходных металлов – Cr_2O_3 и MnO_2 (5 масс.%). Исследования показали, что добавки этих оксидов не приводят к заметному изменению степени превращения вещества в расплаве. По-видимому, основной путь окисления органических веществ в карбонатных системах определяется каталитическим действием пероксидных ионов, образующихся в расплавах карбонатов в присутствии кислорода при высокой температуре [4].

Проведено исследование влияния различных параметров процесса – времени контакта реакционной смеси с расплавом, температуры и коэффициента избытка воздуха (α) на полноту окисления органических соединений в расплаве карбонатов щелочных металлов.

На основании полученных результатов на Сибирском химическом комбинате (СХК) была изготовлена лабораторная установка для исследования переработки в расплавах модельных и реальных смешанных отходов - масел и экстрагентов, содержащих уран и плутоний [1, 2]. Установка включает следующие основные узлы: насос для подачи отходов, реактор с расплавом, содержащий в верхней части расширитель для уменьшения брызгоуноса; теплообменник, предназначенный для охлаждения парогазовой смеси, выходящей из реактора до температуры 40°C , с линией слива сконденсированной воды и отбора проб на анализ; дожигатель, снабженный блочным катализатором и предназначенный для каталитического низкотемпературного дожигания следов органических соединений и СО в отходящих газах; панель управления.

Опыты по окислению смешанных органических отходов в расплавах проводились с использованием модельного экстрагента, представляющего собой 30 % раствор ТБФ в углеводородном растворителе, содержащий уран 300 мг/л в виде уранил-нитрата с использованием в качестве расплава карбонатной эвтектики $\text{Li}_2\text{CO}_3 - \text{K}_2\text{CO}_3$ (1:1 по массе). В реактор загружалось 2,5 кг смеси солей, высота слоя расплава составляла ≈ 250 мм. Скорость подачи экстрагента варьировали от 50 до 200 мл/ч. Скорость подачи воздуха составляла 1–4 м³/час. Расход воздуха поддерживали на уровне, обеспечивающим коэффициент избытка воздуха (α) равный 2,5–2,0. Температура расплава составляла 800°C . В ходе опытов контролировали содержание монооксида углерода и оксидов азота в газовой фазе (таблица 1) и проводили анализы конденсата на содержание ТБФ, урана, фосфатов и углеводов.

Анализ конденсата на содержание углеводов и ТБФ показал, что их содержание находится ниже предела обнаружения газохроматографического метода (≤ 10 мг/л для углеводов и ≤ 5 мг/л для ТБФ). Содержание неорганического фосфора и урана в конденсате также не превышало нижнего предела обнаружения



(≤ 1 мг/л). Анализ отработанного расплава на содержание фосфатов показал полноту поглощения образующихся в результате разложения ТБФ оксида фосфора (расчетное значение 13,7 г/кг расплава, найдено – 13,0 г/кг расплава. Анализ расплава на содержание урана показал, что практически весь уран задерживается в расплаве (найдено 115 ± 7 мг/кг, расчетное содержание 120 мг/кг расплава).

Таблица 1. Результаты анализов отходящих газов при окислении экстрагента, содержащего уран, в расплаве $\text{Li}_2\text{CO}_3 - \text{K}_2\text{CO}_3$.

Объем переработанной органической фазы, мл	100	200	300	400	500	600	800	1000
Содержание CO, об. %	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Содержание NO _x , ppm	30	30	30	30	30	35	30	25

Эти данные, а также относительно невысокие концентрации CO в газовой фазе свидетельствуют о высокой полноте окисления экстрагента и высокой эффективности поглощения оксида фосфора и урана в расплаве карбонатов.

Исследования проводились при поддержке Международного научно-технического центра (проект № 896) в сотрудничестве с предприятиями Росатома: Новосибирский проектно-изыскательский институт ВНИПИЭТ, г. Новосибирск, ОАО «Новосибирский завод химконцентратов», Сибирский химический комбинат (СХК, Томск-7). Авторы выражают благодарность д.т.н. Ю.В.Островскому (Новосибирский филиал АО «ГСПИ») и Dr. Ann Heywood (Lawrence Livermore National Laboratory, Livermore, USA) за активную помощь в выполнении исследований.

Список литературы

1. Ismagilov Z.R., Kerzhentsev M.A., Shkrabina R.A., Tsikoza L.T., Lunyushkin B.I., Ostrovski Yu.V., Kostin A.L., Abroskin I.Ye., Malyi Ye.N., Matyukha V.A., Adamson M.G., Heywood A.C., Zundeleovich Yu., Ismagilov I.Z., Babko-Malyi S., Battleson D.M. // Catalysis Today. 2000. V. 55. P. 23–43.
2. Исмагилов З.Р., Керженцев М.А., Шикина Н.В. Хайрулин С.Р. // Химия уст. разв. 2021. Т. 29, № 3. С. 287–298.
3. Adamson M.G., Hsu P.C., Hipple D.H., Foster K.G., Hopper R.W., Ford T.D., Proceedings of the European Research Conference on Molten Salts, June 27-July 3, 1998, Porquerolles Island, France, Editor M.Gaune-Escard, New York, Begell House Inc., 1999, P. 1–22.
4. Tashjian, V., Cassir M., Devynck J., Rummel W. // Appl. Catal. (A). 1994. V. 108. P. 157–169.