

УЛАВЛИВАНИЕ ИНЕРТНЫХ РАДИОАКТИВНЫХ ГАЗОВ И ПРОДУКТОВ ИХ РАСПАДА В СТАТИЧЕСКИХ И ДИНАМИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ ВЫСОКОПОРИСТЫМИ МАТЕРИАЛАМИ

Э. П. Магомедбеков, А. О. Меркушкин, А. В. Обручиков, В. С. Покальчук

Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, Москва

Статья поступила в редакцию 01 ноября 2021 г.

Подготовлена по материалам доклада на Третьей международной научно-практической конференции «Охрана окружающей среды и обращение с радиоактивными отходами научно-промышленных центров», ФГУП «РАДОН», 22–23 сентября 2021 г.

В работе получены изотермы адсорбции аргона, криптона и ксенона на активированном угле марки ВСК-5 в статических и динамических условиях. Предложены методы описания полученных зависимостей для расчета констант Генри. При импульсной подаче инертного газа в динамических условиях определение этих значений проводится в соответствии с основным уравнением идеальной газовой хроматографии после обработки выходных кривых. Найдены подходы для определения эффективности улавливания радона из воздуха хранилищ РАО.

Ключевые слова: радиоактивные отходы, радиоактивные инертные газы, сорбция, адсорбенты, эффективность улавливания, коэффициент адсорбции.

При эксплуатации объектов, вовлеченных в сферу обращения с радиоактивными веществами, особое внимание должно уделяться газообразным радионуклидам и их выбросам, как наименее контролируемым. В отдельную группу следует выделить инертные радиоактивные газы, которые можно условно разделить на искусственные и природные.

Согласно рекомендации МАГАТЭ [1], при эксплуатации атомных станций важным фактором воздействия на окружающую среду следует считать радиоактивные изотопы инертных газов: аргона, криптона и ксенона. Изотопы криптона и ксенона образуются при делении ядерного топлива; радиоактивный изотоп ^{41}Ar образуется при активации нейтронами стабильного изотопа ^{40}Ar , содержащегося в воздухе и технологических потоках ядерных реакторов.

Одновременно с этим нельзя не учитывать тот факт, что основной вклад в дозу облучения населения при воздействии природных источников ионизирующего излучения вносят радон и дочерние продукты его распада [2]. Установлено, что он способен накапливаться в помещениях, создавая в них значительные концентрации, длительное воздействие которых вызывает негативные последствия для здоровья человека. Изотопы радона поступают в атмосферу из верхних слоев земной поверхности вследствие распада дочерних продуктов урана и тория, которые присутствуют в различных породах земной коры [3], например в гранитах, фосфоритах и т. п. Другой путь поступления радона в атмосферу помещений связан с эксхалацией его из строительных материалов, которые содержат повышенные концентрации радия [3].

Для эффективного удаления радиоактивных инертных газов из технологических потоков предприятий атомной отрасли применяются активированные угли различных марок. Согласно действующему в России отраслевому стандарту [4] определение сорбционной способности активированного угля по отношению к криптону и ксенону проводится в статических условиях. Для этого определяют коэффициент адсорбции (константу Генри). В данной работе с помощью автоматического анализатора Quadrasorb были получены изотермы адсорбции аргона, криптона и ксенона на активированном угле марки ВСК-5 при разных температурах. Расчет коэффициента адсорбции проводили по нескольким точкам изотермы по уравнениям Генри или Ленгмюра. Однако расчетное значение коэффициента адсорбции по модели Генри существенно зависит от количества обрабатываемых точек (рис. 1а). На графике представлено математическое описание данных с применением уравнения Ленгмюра, которое является предпочтительным для описания начального участка изотермы.

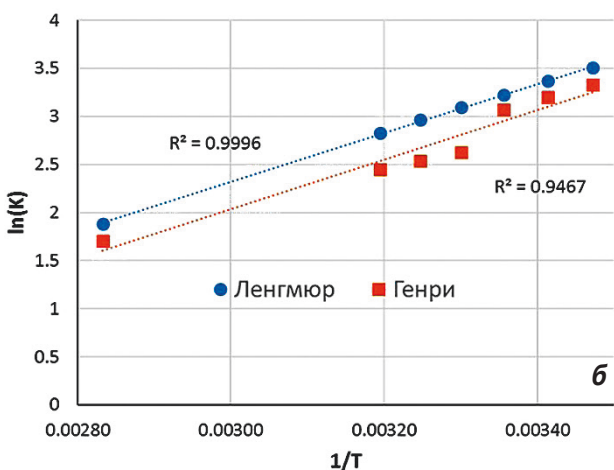
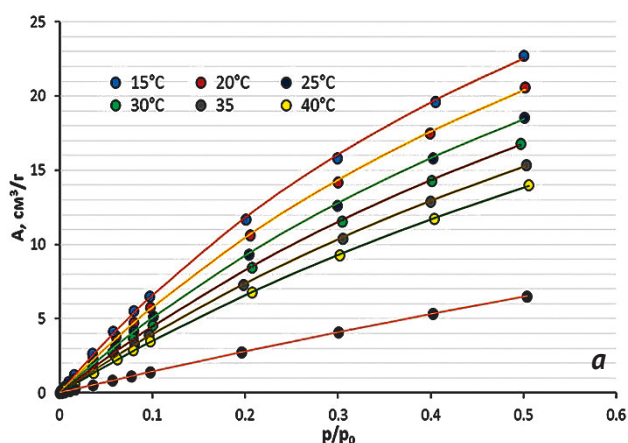


Рис. 1. Описание данных изотерм адсорбции криптона на активированном угле ВСК-5 (а); зависимость логарифма константы Генри от обратной температуры (б)

Это можно проиллюстрировать, построив зависимости полученных констант от обратной температуры в полулогарифмических координатах (рис. 1б). Из представленных графиков видно, что точки, найденные по модели Генри, не лежат на прямой линии, а их значения несколько занижены.

Несмотря на достаточно воспроизводимые данные, полученные в статических условиях, очевидно, что в условиях динамических, тем более в среде газа-носителя воздуха, константы Генри будут отличаться от значений, полученных при адсорбции из среды чистого адсорбтива, что может привести к последующим неверным технологическим расчетам.

Для исследования адсорбции инертных газов в динамических условиях был создан стенд, принципиальная схема которого показана на рис. 2. Основные узлы установки — это термостатируемая колонна с сорбентом (1), а также масс-спектрометрический газоанализатор OmniStar Pfeiffer Vacuum (4).

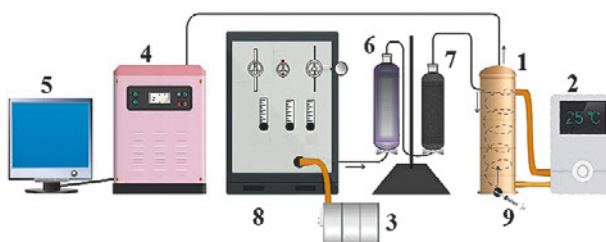


Рис. 2. Принципиальная схема стенда для изучения адсорбции инертных газов в динамических условиях: 1 — адсорбционная колонка; 2 — термостат; 3 — компрессор; 4 — газоанализатор; 5 — персональный компьютер; 6 — колонка с силикагелем; 7 — колонка с углем; 8 — стенд с регуляторами расхода газа-носителя; 9 — ввод смеси инертных газов

На представленном стенде получали выходные кривые динамической адсорбции во фронтальном режиме, как временные зависимости относительной концентрации инертного газа.

В этом случае для расчета коэффициента адсорбции для малых концентраций инертного газа (участок Генри) было использовано уравнение (1), вытекающее из условия материального баланса адсорбционной колонны и учитывающее количество поданного инертного газа за вычетом его количества, прошедшего через колонну, и количества, оставшегося во всех полостях адсорбционной колонны, включая межзерновое пространство и макропоры сорбента:

$$K_r = \frac{\rho_k}{m} \cdot \left[v \cdot \left(t_0 - \int_0^{t_0} C_r(t) dt \right) - \left(V_0 + \frac{m}{\rho_H} \cdot \varepsilon + V_{\Pi} \cdot m \right) \right], \quad (1)$$

где K_r — константа Генри; ρ_k — плотность частиц адсорбента (кажущаяся плотность), г/см³; ρ_n — насыпная плотность адсорбента, г/см³; m — масса адсорбента, г; v — объемная скорость газовой смеси на входе в слой угля, мл/мин; t_0 — продолжительность подачи адсорбтива, мин; V_0 — свободный объем колонны, см³; ε — доля свободного объема в слое угля; V_n — удельный объем открытых пор, см³/г; $C_r(t)$ — функция концентрации адсорбтива на выходе из колонки в момент времени t .

Другим способом получения данных о коэффициентах адсорбции является вариант импульсной подачи смеси инертных газов в колонну (вытеснительный режим). В этом режиме появляется возможность получения выходных кривых сразу нескольких компонентов смеси одновременно (рис. 3). При импульсной подаче инертного газа определение константы Генри вытекает из основного уравнения идеальной газовой хроматографии [5], из которого следует, что константа Генри прямо пропорциональна времени удерживания адсорбтива и связана с ним соотношением (2):

$$K_r = \frac{\tau \cdot v}{m / \rho_k} \quad (2)$$

где τ — исправленное время выхода адсорбтива, учитывающее поправку на скорость перемещения газа-носителя через свободный объем и представляющее собой разность между временем выхода (максимумом пика) адсорбтива и временем выхода гелия.

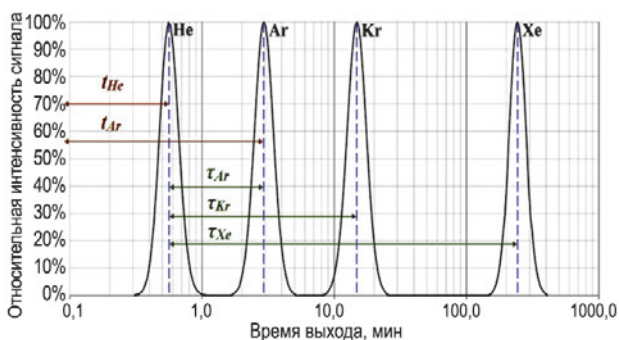


Рис. 3. Выходные кривые для инертных газов, полученные при динамической адсорбции на ВСК-5 при 20 °С

Результаты, полученные обоими способами, совпадают в пределах погрешности.

Полученные экспериментальные данные показывают корреляцию значений константы Генри, полученных при различных температурах, и температуры кипения адсорбтива. Таким образом, первый путь для нахождения

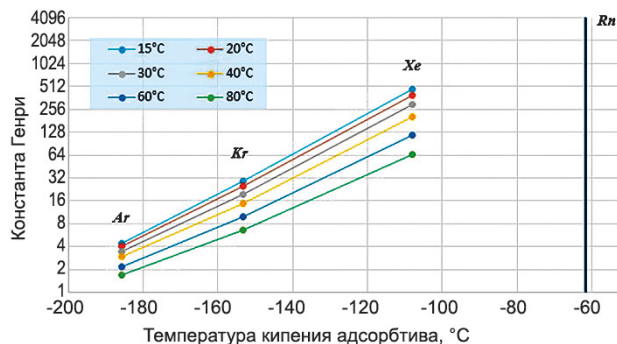


Рис. 4. Логарифмическая зависимость констант Генри от температуры кипения адсорбтива

коэффициентов адсорбции для радона — это экстраполяция полученных зависимостей на точку кипения радона (рис. 4).

Другой путь — это непосредственное экспериментальное определение сорбционной способности пористых материалов по отношению к радону в динамических условиях. Такие эксперименты удобно проводить с использованием торона (радона-220), являющегося продуктом распада тория-228. Связано это в первую очередь с тем, что установление радиоактивного равновесия происходит значительно быстрее, чем в случае радона-222. Вторая причина — это удобство радиометрии. Примерно через 10–15 минут после окончания эксперимента активность уловленного радона-220 определяется свинцом-212, который, в свою очередь, имеет достаточный для надежного измерения период полураспада и две характеристические линии гамма-спектра 77 и 239 кэВ. Радиометрию проводили на гамма-рентгеновском спектрометре Мультирад Гамма в одинаковой геометрии. По полученным данным строили зависимость удельной активности от высоты сорбционного слоя. Как видно из графиков (рис. 5), в достаточно широком диапазоне скоростей подачи газа эта зависимость линейна. Тогда для перехода к расчету коэффициентов

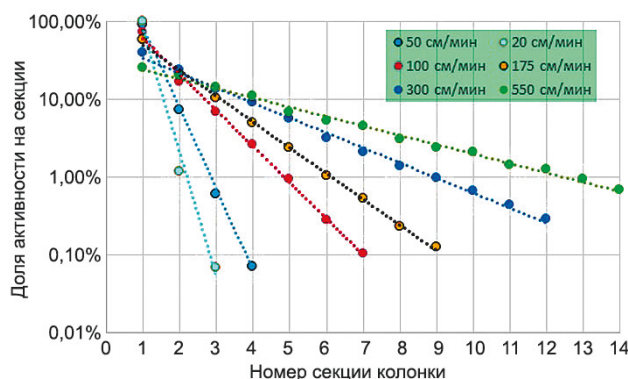


Рис. 5. Распределение активности радона -220 вдоль слоя активированного угля ВСК-5

очистки для другого изотопа радона (222) можно воспользоваться уравнением стационарной хроматографии радиоактивных газов [6]. В этом случае высота сорбционного слоя (x) для радона-222 при требуемом коэффициенте очистки будет легко вычисляться из следующего отношения:

$$\frac{x_{222}}{x_{220}} \approx \frac{\lambda_{222} \cdot u_{222}}{\lambda_{220} \cdot u_{220}}, \quad (3)$$

где λ — постоянная распада для данного изотопа, u — линейная скорость газового потока.

Таким образом, были предложены подходы к определению сорбционных характеристик различных материалов по отношению к инертным газам, и в частности радону. Планируется серия исследований, подтверждающих корреляцию коэффициентов адсорбции в ряду аргон-криптон-ксенон-радон для других высокопористых материалов. При этом будет расширен диапазон температур до -40°C . Изучение сорбционных свойств таких материалов, как активированные угли, силикагели, цеолиты и другие перспективные материалы по отношению к радону, с последующим выбором наиболее эффективного и подходящего для решения задач газоочистки. Разработанные подходы позволят в конечном итоге рассчитать необходимое количество сорбента при требуемой кратности воздухообмена для очистки воздуха от радиоактивных изотопов инертных газов, включая радон из воздуха хранилищ РАО, до нормируемых уровней.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского химико-технологического университета им. Д. И. Менделеева (проект № 2020-008).

Литература

1. INPRO Methodology for Sustainability Assessment of Nuclear Energy Systems: Environmental Impact, IAEA, Vienna, IAEA Nuclear Energy Series № NG-T-3.15, 2016. P. 40—44.
2. Карпин В. А. Современные экологические аспекты естественной эманации изотопов радона: обзор литературы // Экология человека. 2020. № 6. С. 34—40.
3. Киселёв С. М., Стамат И. П., Маренный А. М., Ильин Л. А. Обеспечение защиты населения от облучения радоном. Проблемы и пути решения // Гигиена и санитария. 2018. Т. 97. № 2. С. 101—110.
4. Определение допустимого количества фильтроциклов и оценка остаточного срока службы фильтрующего элемента фильтров-адсорберов системы спецгазоочистки : Стандарт организации / АО «Концерн Росэнергоатом», СТО 1.1.1.03.004.1633-2019. Москва, 2019.
5. Матвейкин В. Г., Погонин В. А., Путин С. Б., Скворцов С. А. Математическое моделирование и управление процессом короткоциклового безнагревной адсорбции. — М. : Машиностроение-1, 2007. 140 с.
6. Полуэктов П. П., Растунов Л. Н. Нестационарная хроматография радиоактивных газов // Атомная энергия. 1996. Т. 81. № 3. С. 184—186.

Информация об авторах

Магомедбеков Эльдар Парпачевич, кандидат химических наук, доцент, заведующий кафедрой химии высоких энергий и радиоэкологии, Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева (125047, Москва, Миусская пл., д. 9), e-mail: eldar@muctr.ru.

Меркушкин Алексей Олегович, кандидат химических наук, доцент кафедры химии высоких энергий и радиоэкологии, Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева (125047, Москва, Миусская пл., д. 9), e-mail: polaz@mail.ru.

Обручиков Александр Валерьевич, кандидат технических наук, доцент кафедры химии высоких энергий и радиоэкологии, Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева (125047, Москва, Миусская пл., д. 9), e-mail: alexobruch@mail.ru.

Покальчук Вероника Сергеевна, аспирант, ассистент кафедры химии высоких энергий и радиоэкологии, Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева (125047, Москва, Миусская пл., д. 9), e-mail: pokalchuk@muctr.ru.

Библиографическое описание статьи

Магомедбеков Э. П., Меркушкин А. О., Обручиков А. В., Покальчук В. С. Улавливание инертных радиоактивных газов и продуктов их распада в статических и динамических условиях высокопористыми материалами // Радиоактивные отходы. 2021. № 4 (17). С. 33—37. DOI: 10.25283/2587-9707-2021-4-33-37.

TRAPPING OF NOBLE RADIOACTIVE GASES AND THEIR DECAY PRODUCTS UNDER STATIC AND DYNAMIC CONDITIONS BY HIGHLY POROUS MATERIALS

Magomedbekov E. P., Merkushev A. O., Obruchikov A. V., Pokalchuk V. S.

D. I. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

Article received on November 01, 2021

Prepared on materials of the Report for the Third International Scientific and Practical Conference on the Environmental Protection and the Management of Radioactive Waste from Scientific and Industrial Centers, FSUE RADON, September 22–23, 2021.

The paper presents the adsorption isotherms for noble gases, in particular, argon, krypton, xenon, calculated assuming static and dynamic conditions based on the VSK-5 charcoal. It proposes methods to describe the obtained dependences that can be further used to calculate Henry's constants. In case of pulse-mode supply of the noble gas under dynamic conditions, relevant calculations are reduced to the Shilov equation that is solved after the adsorptive output curves are fitted. The paper presents the approaches developed to measure the radon trapping efficiency from the air of RW storage facilities.

Keywords: radioactive waste, radioactive noble gases, sorption, adsorbents, trapping efficiency, adsorption coefficient.

References

1. INPRO Methodology for Sustainability Assessment of Nuclear Energy Systems: Environmental Impact, IAEA, Vienna, IAEA Nuclear Energy Series N° NG-T-3.15, 2016. P. 40–44.
2. Karpin V. A. Sovremennyye ekologicheskiye aspekty yestestvennoy emanatsii izotopov radona: obzor literatury [Modern Ecological Aspects of Natural Radon Isotope Emanation: Literature Review]. *Ekologiya cheloveka — Human Ecology*, 2020, no. 6, pp. 34–40.
3. Kiselev S. M., Stamat I. P., Marenniy A. M., Ilyin L. A. Obespecheniye zashchity naseleniya ot oblucheniya radonom. Problemy i puti resheniya [Protection of the Population Against Radon Exposure. Problems and the Ways to Address Them]. *Gigiyena i sanitariya — Hygiene and Sanitation*, 2018, vol. 97, no. 2, pp. 101–110.
4. *Opredeleniye dopustimogo kolichestva fil'trotsiklov i otsenka ostatochnogo sroka sluzhby fil'truyushchego elementa fil'trov adsorberov sistemy spetsgazoochistki* [Evaluating the permissible number of filter cycles and the assessment of the residual service life of filter elements adsorbers of a special gas treatment system], JSC Rosenergoatom Concern, Standard of Organization STO 1.1.1.03.004.1633-2019. Moscow, 2019.
5. Matveykin V. G., Pogonin V. A., Putin S. B., Skvortsov S. A. *Matematicheskoye modelirovaniye i upravleniye protsessom korotkotsiklovoy beznagrevnoy adsorbtsii* [Mathematical Modeling and Control Over the Pressure Swing Adsorption Process]. Moscow, Mashinostroenie-1 Publ., 2007. 140 p.
6. Poluektov P. P., Rastunov L. N. Nestatsionarnaya khromatografiya radioaktivnykh gazov [Nonstationary Chromatography of Radioactive Gases]. *Atomnaya energiya — Atomic Energy*, 1996, vol. 81, no. 3, pp. 184–186.

Information about the authors

Magomedbekov Eldar Parpachevich, PhD in Chemistry, Docent, Head of the Department of High Energy Chemistry and Radioecology, D. I. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia (9, Miusskaya square, Moscow, 125047, Russia), e-mail: eldar@muctr.ru.

Merkushkin Aleksey Olegovich, PhD in Chemistry, Associate Professor of the Department of High Energy Chemistry and Radioecology, D. I. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia (9, Miusskaya square, Moscow, 125047, Russia), e-mail: polaz@mail.ru.

Obruchikov Alexander Valerievich, PhD in Technical Sciences, Associate Professor of the Department of High Energy Chemistry and Radioecology, D. I. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia (9, Miusskaya square, Moscow, 125047, Russia), e-mail: alexobruch@mail.ru.

Pokalchuk Veronika Sergeevna, postgraduate student, Assistant of the Department of High Energy Chemistry and Radioecology, D. I. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia (9, Miusskaya square, Moscow, 125047, Russia), e-mail: pokalchuk@muctr.ru.

Bibliographic description

Magomedbekov E. P., Merkushev A. O., Obruchikov A. V., Pokalchuk V. S. Trapping of Noble Radioactive Gases and their Decay Products under Static and Dynamic Conditions by Highly Porous Materials. *Radioactive Waste*, 2021, no. 4 (17), pp. 33–37. DOI: 10.25283/2587-9707-2021-4-33-37. (In Russian).