

СОТОВАЯ КЕРАМИКА КАК НОСИТЕЛЬ КАТАЛИЗАТОРА ДЛЯ УСТРОЙСТВ РЕКОМБИНАЦИИ РАДИОЛИТИЧЕСКИХ ГАЗОВ

© И. М. Яснев, А. Н. Мельниченко, В. С. Гурский*

Научно-исследовательский технологический институт им. А. П. Александрова,
188540, Ленинградская обл., г. Сосновый Бор, Копорское шоссе, д. 72

* E-mail: gurskyvs@yandex.ru

Поступила в Редакцию 15 ноября 2019 г.

После доработки 10 марта 2020 г.

Принята к публикации 5 апреля 2020 г.

Изучен процесс каталитической рекомбинации радиолизных газов водорода и кислорода с использованием в качестве носителя катализатора керамических блоков сотовой структуры. Проведено сравнение характеристик полученных образцов катализатора с применяемым в настоящее время гранулированным катализатором РК-102-12 (ОПК-2). Для предотвращения перехода каталитической рекомбинации водорода и кислорода в режим пламенного горения апробирован вариант создания катализатора с «градиентной» активностью. Полученные результаты подтверждают перспективность использования сотовой керамики как носителя катализатора пассивных рекомбинаторов водорода для обеспечения водородной безопасности на атомных электростанциях.

Ключевые слова: радиолиз; рекомбинатор водорода и кислорода; платиновый катализатор; сотовая керамика

DOI: 10.31857/S0044461820060171

Проблема обеспечения водородной безопасности является актуальной для объектов ядерной энергетики. Прежде всего речь идет об устройствах, обеспечивающих удаление взрывоопасных смесей водорода и кислорода, образующихся в результате радиолиза водного теплоносителя. Особое внимание уделяется системам, обеспечивающим эффективную рекомбинацию водорода в случаях возникновения нештатных ситуаций, сопровождающихся интенсивным выделением водорода. Согласно действующим требованиям безопасности, внутри первичной оболочки российских АЭС должны быть размещены рекомбинаторы водорода, исключающие рост концентрации водорода до опасных пределов и функционирующие в пассивном режиме, т. е. без подвода энергии и управляющих сигналов. В обзоре [1] сформулированы наиболее актуальные научные и технологические проблемы водородной взрывобезопасности, решение которых необходимо для повышения уровня безопасности на АЭС. К ним относится прежде всего проблема возникновения локального разогрева катализатора, что в критических ситуациях может привести к возникновению пламенного горения.

В устройствах для удаления радиолитических газов, образующихся в штатном режиме работы отечественных АЭС, используется гранулированный платиновый катализатор на основе оксида алюминия РК-102-12. К недостаткам гранулированных катализаторов следует отнести достаточно высокое пневмосопротивление потоку газа, а также его истирание в процессе длительной эксплуатации. Последнее может приводить к загрязнению высокочистых технологических сред атомных электростанций.

Поиск оптимального носителя катализатора с целью разработки новых систем рекомбинации радиолитических газов позволил предложить вариант применения керамических блоков с сотовой структурой (сотовой керамики), широко используемых для приготовления катализаторов очистки газовых выбросов двигателей внутреннего сгорания [2]. Сотовая структура каталитических блоков обеспечивает низкое сопротивление потоку среды при сохранении достаточно большой геометрической площади поверхности. При использовании сотовой керамики отсутствует эффект «истирания» катализатора, приводящий во многих случаях к недопустимому загрязнению очи-

щаемого потока среды. Дополнительным преимуществом использования керамических блоков сотовой структуры является возможность целенаправленной модификации составных блоков контактного аппарата для создания рекомбинатора радиолитических газов с заданными характеристиками.

Целью настоящей работы являлось определение характеристик платинового катализатора на основе сотовой керамики, их сравнение с характеристиками промышленного гранулированного катализатора РК-102-12, а также определение принципиальной возможности влиять на распределение температуры по длине контактного аппарата путем направленной модификации отдельных каталитических элементов.

Экспериментальная часть

При проведении работ использовались следующие реактивы: щавелевая кислота (х.ч., ГОСТ 22180–76), алюминий азотнокислый 9-водный («чистый», ГОСТ 3757–75), карбамид (марка А, высший сорт, ГОСТ 2081–2010), платинохлористоводородная кислота («чистый», ТУ 2612-034-00205067–2003).

Катализатор РК-102-12 (производство ЗАО «Редкинский катализаторный завод») представляет собой носитель из оксида алюминия в виде гранул сферической формы диаметром 3.5–5.0 мм, на поверхность которых нанесен каталитический слой платины. Этот катализатор применяется на всех российских АЭС с водо-водяными реакторами в штатных системах дожигания водорода, выделяющегося из продувочной воды первого контура.

В качестве носителя сотового типа была выбрана керамика из кордиерита $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{MgO} \cdot 5\text{SiO}_2$, выпускаемая фирмой Rauschert (Германия) и представляющая собой керамические блоки диаметром 25.6 мм, высотой 20 мм с каналами квадратного сечения 1×1 мм с толщиной стенок 0.2 мм. Эта керамика отличается низким коэффициентом термического

расширения, что обеспечивает ее высокую механическую устойчивость при нагревании.

Для увеличения удельной площади кордиеритового носителя на его поверхность, как правило, наносится тонкий слой γ -оксида алюминия [3–5]. Для нанесения слоя оксида алюминия была выбрана методика, описанная в работе [4]. Исходная керамика погружалась на 6 ч в 50%-ный раствор щавелевой кислоты при температуре 100°C . После отмывки водой керамику помещали на 6 ч в 3 М раствор нитрата алюминия, стабилизированный карбамидом ($330 \text{ г} \cdot \text{дм}^{-3}$) с последующими сушкой при 110°C и прокаливанием при 500°C . Для приготовления каталитических блоков использовались образцы керамики без покрытия (СК0), с одним (СК1) и пятью (СК5) нанесенными слоями оксида алюминия (табл. 1). Нанесение платины на все образцы сотовой керамики осуществляли путем пропитки образцов платинохлористоводородной кислотой с последующим ее восстановлением в токе водорода при температуре 500°C по методике, описанной в работе [6]. Содержание платины в приготовленных каталитических блоках определяли анализом растворов (методом атомно-абсорбционной спектроскопии), полученных после растворения платины из навески керамики. Было установлено, что содержание платины в образце СК составило $1.35 \pm 0.27 \text{ мг} \cdot \text{г}^{-1}$, что сопоставимо с содержанием платины в катализаторе РК-102-12 ($1.8\text{--}2.0 \text{ мг} \cdot \text{г}^{-1}$).

Для исследования процесса рекомбинации в газовой фазе использовался стенд (рис. 1), в состав которого входил контактный аппарат, представляющий собой трубку из нержавеющей стали внутренним диаметром 25.8 мм с толщиной стенок 3.5 мм и длиной 600 мм, оснащенную штуцерами для подвода и отвода газовой смеси. В верхней и нижней частях контактного аппарата помещались сетки из нержавеющей стали. В контактный аппарат загружались исследуемые катализаторы. Подача газовой смеси осуществлялась в верхнюю часть аппарата. С по-

Таблица 1
Характеристики исследованных катализаторов

Показатель	Тип катализатора			
	РК-102-12 (ОПК-2) ТУ 2178-040-14648393–2010	СК0	СК1	СК5
Вид	Гранулы	Сотовая керамика		
Носитель	Al_2O_3	Кордиерит	Кордиерит + 1 слой Al_2O_3	Кордиерит + 5 слоев Al_2O_3
Удельная поверхность, $\text{м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$	90–150	0.4–0.5 [4]	Не измерялась	Не измерялась

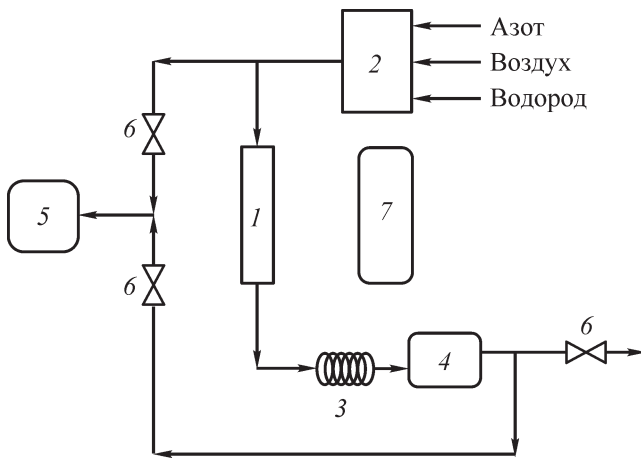


Рис. 1. Схема стэнда для исследования процесса рекомбинации в газовой фазе.

1 — контактный аппарат, 2 — многоканальный регулятор расхода газов, 3 — теплообменник, 4 — влагоотделитель, 5 — газовый хроматограф, 6 — вентили регулировочные, 7 — тепловизор.

мощью формирователя газовых потоков (из состава газового хроматографа Кристалл-2000М) создавалась смесь азота, водорода и кислорода с заданной концентрацией компонентов и подавалась на вход в контактный аппарат. На выходе из контактного аппарата были установлены теплообменник и влагоотделитель. Концентрации кислорода и водорода на входе и выходе из контактного аппарата определялись с помощью газового хроматографа Кристалл-2000М. Во время экспериментов измерялась температура внешней стенки контактного аппарата с помощью тепловизора Fluke Ti300. Программное обеспечение тепловизора позволяло контролировать и фиксировать во времени изменение температуры по длине корпуса контактного аппарата.

Обсуждение результатов

При проведении экспериментальных исследований в контактный аппарат помещали последовательно один или несколько каталитических блоков сотовой керамики или катализатор ОПК-2 в объеме, равном объему загружаемых каталитических блоков.

В предварительных экспериментах было определено пневматическое сопротивление для колонки с 50 см³ катализатора РК-102-12, а также колонки с пятью керамическими блоками (суммарный объем 50 см³). При расходе азота 1.40 м³·ч⁻¹ пневматическое сопротивление слоя катализатора РК-102-12 составило 240 Па, сотовой керамики — 130 Па. Двукратное снижение пневматического сопротивления сотовой

керамики хорошо согласуется с соотношением рассчитанных просветностей соответствующих носителей катализатора (71% для сотовой керамики и 35% для РК-102-12).

Согласно техническим условиям (ТУ 2178-040-14648393–2010), катализатор РК-102-12 должен обеспечивать рекомбинацию (конверсию) водорода не менее 97%. При этом нагрузка по газу (отношение расхода газа, пропускаемого через катализатор, к его объему) должна составлять не менее 24 000–26 000 ч⁻¹. В настоящей работе было выполнено определение указанных характеристик катализатора РК-102-12 и изготовленных каталитических блоков в диапазоне расходов смеси воздуха и водорода 500–1000 дм³·ч⁻¹ при концентрации на входе в контактный аппарат водорода 2 об%, кислорода — 1 об% (условия, регламентируемые ТУ на катализатор РК-102-12). Результаты приведены в табл. 2. Объем катализатора во всех случаях составлял 10 см³.

Максимальная допустимая нагрузка по газу (при конверсии водорода более 97%) для катализатора РК-102-12 составила величину порядка 70 000 ч⁻¹, что существенно больше нормативных требований (24 000 ч⁻¹). При дальнейшем увеличении расхода водородсодержащей смеси для катализатора РК-102-12 конверсия по водороду уменьшается. Похожие результаты были получены для сотовой керамики без нанесения слоя оксида алюминия (СК0). Максимальная нагрузка по газу для керамических блоков с нанесенным слоем оксида алюминия (СК1, СК5) составила не менее 100 000 ч⁻¹. Таким образом, характеристики изготовленного на основе сотовой керамики катализатора не уступают, а в некоторых случаях (нанесение слоя оксида алюминия) превышают характеристики промышленного катализатора РК-102-12.

Изучение рекомбинации при более низких концентрациях водорода в газовой фазе (0.2 об%) показало наличие существенных различий в поведении исследуемых каталитических систем (рис. 2).

При концентрации водорода 0.2 об% катализатор РК-102-12 и керамический блок без активного слоя оксида алюминия (СК0) в условиях эксперимента не обеспечивают высокой степени удаления радиолитических газов. Степень конверсии с момента подачи газовой смеси увеличивается достаточно медленно, достигая максимального значения (55%) в течение 60 мин. Иная картина наблюдается при использовании керамических блоков с активным слоем оксида алюминия (СК1 и СК5). Уже через 1 мин после начала подачи газовой смеси степень конверсии превышает 90%, а время достижения максимального значения (97%) составляет 20 мин. При этом увеличение числа

Таблица 2

Зависимость конверсии водорода от суммарного расхода водородсодержащей смеси для различных катализаторов

Катализатор	Расход газовой смеси, $\text{дм}^3 \cdot \text{ч}^{-1}$	Концентрация водорода на входе, об%	Конверсия водорода, %
РК-102-12	500	1.83	>99.0
	600	1.90	97.7
	700	2.03	96.4
	800	1.96	95.2
СК0	500	1.96	>99.9
	600	1.92	>99.9
	800	1.98	99.8
	1000	1.95	97.2
СК1	500	1.83	>99.9
	600	1.90	>99.9
	800	1.90	>99.9
	1000	1.88	>99.9
СК5	500	1.85	>99.9
	600	1.91	>99.9
	800	1.97	>99.9
	1000	1.96	>99.9

слоев осажденного на поверхность кордиеритового носителя оксида алюминия с одного (СК1) до пяти (СК5) практически не влияет на характеристики процесса рекомбинации.

Результаты экспериментов свидетельствуют о преимуществах катализатора на основе сотовой керамики с активным слоем перед катализатором с грану-

лированным носителем РК-102-12 — керамические блоки при низких концентрациях радиолитических газов в исходной газовой смеси раньше «включаются в работу», обеспечивают большую конверсию водорода при практически двукратном снижении пневматического сопротивления.

Одной из не решенных до конца проблем современных рекомбинаторов водорода является предотвращение локального перегрева катализатора при залповом выбросе радиолитических газов в нештатных аварийных ситуациях. В этом случае температура каталитического элемента в лобовой части контактного аппарата, на которую поступает газ с наибольшей концентрацией водорода, может достичь весьма высокого уровня. Саморазогрев катализатора до температур выше 500°C влечет за собой риск поджига водородо-воздушной газовой смеси.

Для безопасной работы контактного аппарата необходимо обеспечить равномерное или заранее заданное распределение тепловой нагрузки по высоте аппарата. Предлагаемые решения в большинстве случаев связаны с применением достаточно сложных технических решений — с созданием специальных дроссельных слоев на лобовом слое катализатора [7], использованием каталитических элементов со ступенчато уменьшающимся поперечным сечением [8].

Применение сотовой керамики достаточно просто и эффективно решает проблему возможного локального перегрева катализатора. Это реализуется при

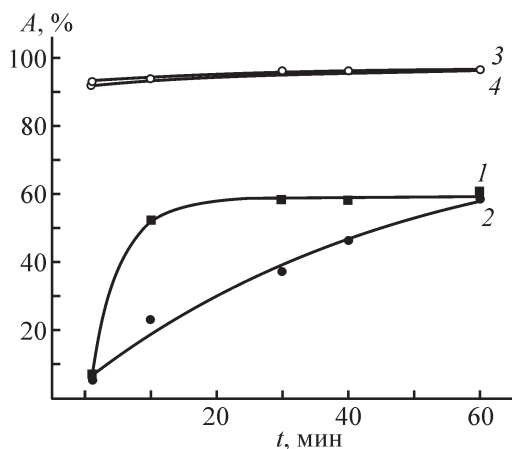


Рис. 2. Зависимость конверсии водорода от времени при низком содержании водорода для различных катализаторов.

Условия: начальная температура — комнатная; объем катализатора — 10 см^3 ; расход азотно-водородно-кислородной смеси — $100 \text{ дм}^3 \cdot \text{ч}^{-1}$; объемная концентрация в смеси: водорода — 0.2, кислорода — 0.1 об%.

1 — РК-102-12, 2 — СК0, 3 — СК1, 4 — СК5.

использовании сотовой керамики в виде регулярной системы блоков со сравнительно короткими каналами с разрывом между ними. Варьируя каталитическую активность отдельных блоков (нанесение активного слоя оксида алюминия, изменение концентрации платины в катализаторе, «мозаичное» нанесение каталитического слоя и т. д.), можно добиться изменений распределения температуры по длине каталитической колонки, что будет препятствовать локальному перегреву и снижать вероятность самопроизвольного воспламенения. При этом пневматическое сопротивление катализатора остается предельно низким.

Для подтверждения этого факта было проведено исследование распределения температур по длине контактного аппарата с различными нагрузками при постоянном общем расходе азотно-водородно-кислородной смеси ($700 \text{ дм}^3 \cdot \text{ч}^{-1}$) и увеличении содержания водорода и кислорода в ней. Было проведено экспериментальное сравнение трех вариантов загрузки контактного аппарата: катализатором РК-102-12 и катализатором на основе сотовой керамики с различными по эффективности керамическими блоками (два варианта расположения блоков). Для всех режимов работы различных загрузок степень конверсии водорода превышала 99%.

На рис. 3 представлено распределение температуры по внешней поверхности стенки контактного аппарата при его загрузке штатным катализатором РК-102-12. Повышение расхода подаваемых водорода и кислорода закономерно ведет к увеличению температуры стенки. При малых концентрациях радиоли-

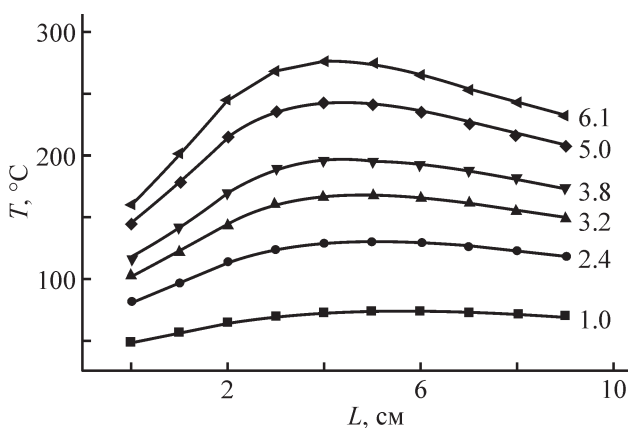


Рис. 3. Катализатор РК-102-12: зависимость температуры внешней стенки контактного аппарата от расстояния (от точки подачи смеси) при постоянном общем расходе азотно-водородно-кислородной смеси $700 \text{ дм}^3 \cdot \text{ч}^{-1}$ для различных содержаний водорода (цифры у кривых соответствуют объемной концентрации водорода).

тических газов (до 3 об% по водороду) распределение температуры относительно равномерное, но с выраженным эффектом более холодного лобового слоя. При увеличении концентрации становится заметен эффект более сильного разогрева центральной части контактного аппарата.

На рис. 4 представлены аналогичные данные для контактного аппарата из пяти блоков сотовой керамики со следующим расположением (со стороны входа газа), сборка № 1: пассивный слой (блок без катализатора)–активный слой (два блока с катализатором на подложке оксида алюминия)–малоактивный слой (два блока с катализатором без подложки оксида алюминия). Как следует из представленных данных, распределение температуры практически идентично полученному ранее для катализатора РК-102-12.

Изменение расположения каталитических блоков с последовательным увеличением каталитической активности, сборка № 2: пассивный слой (блок без катализатора)–малоактивный слой (два блока с катализатором без подложки оксида алюминия)–активный слой (два блока с катализатором на подложке оксида алюминия) — привело к принципиальному изменению распределения температуры по высоте контактного аппарата (рис. 5). Вследствие установки самых активных блоков в нижнюю часть контактного аппарата наблюдается ее активный разогрев с сохранением низких температур в лобовой части контактного аппарата.

Такая ситуация наблюдается вследствие того, что часть водорода рекомбинирует на первых (со стороны

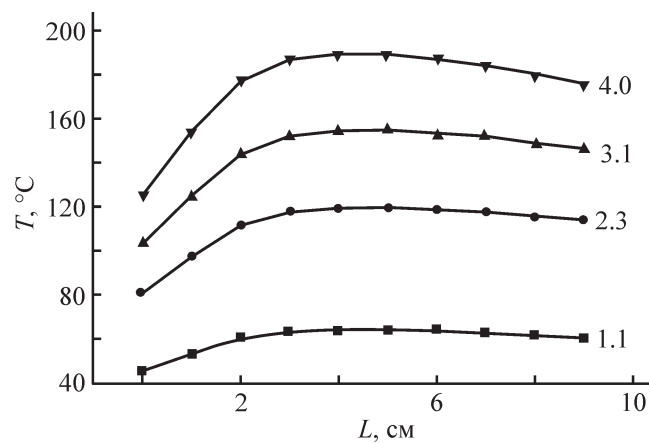


Рис. 4. Сборка № 1 из керамических блоков: зависимость температуры внешней стенки контактного аппарата от расстояния (от точки подачи смеси) при постоянном общем расходе азотно-водородно-кислородной смеси $700 \text{ дм}^3 \cdot \text{ч}^{-1}$ для различных содержаний водорода (цифры у кривых соответствуют объемной концентрации водорода).

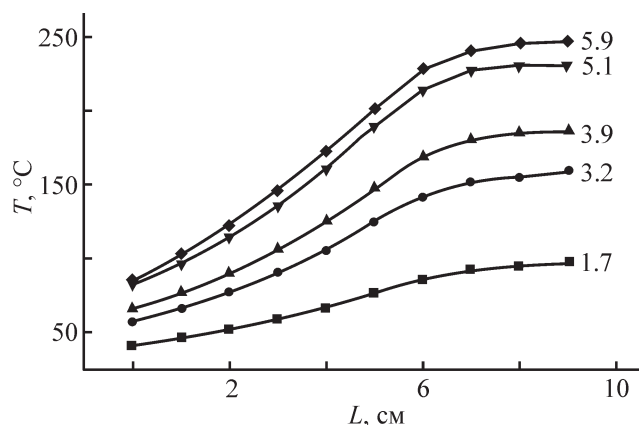


Рис. 5. Сборка № 2 из керамических блоков: зависимость температуры внешней стенки контактного аппарата от расстояния (от точки подачи смеси) при постоянном общем расходе азотно-водородно-кислородной смеси ($700 \text{ дм}^3 \cdot \text{ч}^{-1}$) для различных содержаний водорода (цифры у кривых соответствуют объемной концентрации водорода).

подачи смеси) керамических блоках, и на самый активный блок поступает смесь с более низким содержанием водорода. Таким образом, реализуется механизм повышения взрывобезопасности, аналогичный описанным в работах [7, 8], но за счет варьирования каталитических характеристик отдельных блоков сборки.

Следует отметить, что целью данной работы не являлось нахождение оптимального распределения температуры по длине контактного аппарата. Полученные экспериментальные данные подтверждают возможность целенаправленного управления протеканием реакции рекомбинации водорода и кислорода за счет изменения характеристик отдельных каталитических элементов контактного аппарата. Такие изменения могут быть организованы путем использования в контактном аппарате набора последовательно расположенных керамических элементов с различной каталитической активностью или с мозаичным распределением катализатора на поверхности сотовых блоков.

Выводы

Установлено, что при больших содержаниях водорода в газовой смеси (2 об%) в случае ее принудительной подачи на контактный аппарат все исследуемые образцы катализаторов обеспечивают высокую эффективность процесса рекомбинации радиолитических газов. Максимальная нагрузка на катализатор для РК-102-12 (при содержании водорода в газовой смеси 2 об%) составила 70 000 ч^{-1} . Лучшие результа-

ты показали керамические блоки, модифицированные оксидом алюминия, — около 100 000 ч^{-1} .

При низких содержаниях водорода и кислорода в исходной газовой смеси (0.2 об%) немодифицированные керамические блоки (без активного слоя оксида алюминия) обладают примерно такими же характеристиками, что и РК-102-12. Модифицированные керамические блоки включаются в работу в течение 1–2 мин с более быстрым достижением максимальной степени конверсии (20 вместо 60 мин для РК-102-12). Это является несомненным достоинством сотовой керамики.

В случае использования сотовой керамики в контактных аппаратах появляется возможность оптимизации распределения температуры по длине каталитической колонки с целью исключения локальных перегревов. Это можно осуществить путем направленной модификации отдельных керамических блоков (нанесение активных слоев оксида алюминия, варьирование концентрации платины в каждом отдельном блоке). Низкое пневматическое сопротивление является решающим фактором при разработке «пассивных» рекомбинаторов, в которых процесс рекомбинации радиолитических газов протекает без активного побуждения движения газового потока через катализатор.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация об авторах

Яснев Иван Михайлович, к.х.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0879-9457>

Мельниченко Артем Николаевич, к.т.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0958-8942>

Гурский Владимир Сергеевич, д.т.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4359-7727>

Список литературы

- [1] Кириллов И. А., Харитонов Н. Л., Шарафутдинов Р. Б., Хренников Н. Н. Обеспечение водородной безопасности на атомных электростанциях с водоохлаждаемыми реакторными установками. Современное состояние проблемы // Ядерная и радиационная безопасность. 2017. № 2 (84). С. 26–37.
- [2] Соловьев С. А., Орлик С. Н. Структурно-функциональный дизайн катализаторов очистки газовых выбросов двигателей внутреннего сгорания //

- Кинетика и катализ. 2009. Т. 50. № 5. С. 734–744 [Solovev S. A., Orlik S. N. Structural and functional design of catalytic converters for emissions from internal combustion engines // Kinet. Catal. 2009. V. 50. N 5. P. 705–714. [https://doi.org/10.1134.S0023158409050127](https://doi.org/10.1134/S0023158409050127)].
- [3] Govender S., Friedrich H. B. Monoliths: A review of the basics, preparation methods and their relevance to oxidation // Catalysts. 2017. V. 7. N 2. P. 62–67. <https://doi.org/10.3390/catal7020062>
- [4] Su J., Liu Q., Liu Z., Huang Z. Honeycomb CuO/Al₂O₃/Cordierite catalyst for selective catalytic reduction of NO by NH₃ — effect of Al₂O₃ coating // Ind. Eng. Chem. Res. 2008. V. 47. N 13. P. 4295–4301. <https://doi.org/10.1021/ie800105p>
- [5] Trueba M., Trasatti S. P. γ -Alumina as a support for catalysts: A review of fundamental aspects // Eur. J. Inorg. Chem. 2005. N 17. P. 3393–3403 <https://doi.org/10.1002/ejic.200500348>
- [6] Пахомов Н. А. Научные основы приготовления катализаторов. Введение в теорию и практику. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2011. С. 208–214.
- [7] Пат. РФ 2222060 (опубл. 2004). Рекомбинационное устройство и способ каталитической рекомбинации водорода и/или монооксида углерода с кислородом в газовой смеси.
- [8] Пат. РФ 2461900 (опубл. 2012). Пассивный автокаталитический рекомбинатор водорода и кислорода со ступенчато увеличивающейся в направлении газового потока скоростью каталитической реакции.
-