

УДК 544.47: 662.611: 66.097: 523.47

DOI: 10.15372/ChUR2021306

Каталитические процессы для обезвреживания смешанных органических отходов, содержащих радионуклиды

З. Р. ИСМАГИЛОВ^{1,2}, М. А. КЕРЖЕНЦЕВ¹, Н. В. ШИКИНА¹, С. Р. ХАЙРУЛИН¹¹Институт катализа СО РАН,
Новосибирск (Россия)

E-mail: zinfer1@mail.ru

²Федеральный исследовательский центр угля и углехимии СО РАН,
Кемерово (Россия)

(Поступила 01.02.21; после доработки 09.04.21)

Аннотация

Обзор посвящен исследованиям Института катализа СО РАН в области применения каталитических процессов для обезвреживания смешанных органических отходов, содержащих радионуклиды. Для экологически безопасного обезвреживания смешанных органических отходов, содержащих радионуклиды U, Pu и продукты деления, предложена экологически безопасная технология, основанная на беспламенном низкотемпературном окислении органической составляющей отходов в псевдооживленном слое катализатора и переводе радионуклидов в компактную твердую фазу для последующей переработки или захоронения. Технологическая схема включает каталитический реактор для сжигания отходов и систему очистки дымовых газов. Процесс исследован на опытных установках при каталитическом сжигании модельных смесей и реальных радиоактивных отходов производства тепловыделяющих элементов, содержащих уран. Отработаны режимы каталитического сжигания смешанных отходов и процессов газоочистки. На основании проведенных исследований разработаны технологическая схема и технический проект демонстрационной опытно-промышленной установки переработки смешанных органических отходов; установка изготовлена на Новосибирском заводе химконцентратов. Для обезвреживания отходов экстрагентов, содержащих радионуклиды, исследован процесс окисления в каталитически активных расплавах. Изучено влияние состава расплава, концентрации кислорода, нагрузки и температуры на эффективность процесса. Установлены оптимальные параметры проведения процесса. На основании этих результатов на Сибирском химическом комбинате разработана и изготовлена опытная установка для переработки в расплавах солей реальных жидких органических отходов (отработанных экстрагентов), содержащих радионуклиды U и Pu. Испытания установки показали высокую эффективность окисления органических компонентов отходов и полное поглощение фосфора и радионуклидов U и Pu расплавом.

Ключевые слова: каталитическое обезвреживание, псевдооживленный слой, смешанные органические радиоактивные отходы, окисление в расплавах солей

ВВЕДЕНИЕ

Ядерная энергия считается экологически чистой, потому что атомные электростанции не производят загрязнителей атмосферы, таких как оксиды серы, оксиды азота и другие вредные выбросы, в отличие от электростанций, сжигаю-

щих ископаемое топливо. С другой стороны, производство ядерного топлива и ядерной энергии сопровождается образованием значительного количества радиоактивных отходов, что создает серьезные проблемы с их безопасным обращением и захоронением. Отходы образуются при добыче и переработке урановой руды, производ-

стве ядерного топлива для электростанций, переработке отработанного топлива, производстве ядерного оружия, дезактивации оборудования и восстановления ядерных объектов – практически во всех отраслях и процессах атомной промышленности; а их количество достигает миллионов кубических метров [1, 2].

Актуальность проблем ядерных отходов возросла в течение последних десятилетий в связи с разоружением, сопровождавшимся демонтажем боеголовок, переработкой оружейного урана и плутония в топливо для электростанций, а также необходимостью перевода, вывода из эксплуатации, дезактивации и утилизации многочисленных бывших оружейных объектов, загрязненных радионуклидами и опасными материалами [2].

Катализ можно использовать как мощный инструмент для решения экологических проблем хранения, переработки и захоронения ядерных отходов.

Радиоактивные отходы классифицируются по их происхождению – из оборонных или коммерческих источников, уровню активности – высокоактивные и низкоактивные отходы, и по типу материала – отработанное ядерное топливо, трансурановые отходы, смешанные органические отходы и т. д. [1].

Значительную долю ядерных отходов составляют так называемые смешанные отходы, содержащие органические соединения и радионуклиды. Эти отходы представлены сложными смесями опасных органических соединений и радионуклидов U, Pu и продуктов их деления. Смешанные отходы представляют угрозу для окружающей среды при их хранении и транспортировке из-за сочетания воспламеняемости, взрывоопасности, токсичности и радиоактивности, и перед утилизацией их необходимо подвергать определенной обработке. Наиболее распространенным методом переработки горючих опасных отходов является сжигание в пламени. Хотя сжигание – эффективный метод, его главный недостаток заключается в образовании атмосферных загрязнителей: NO_x , CO, углеводородов и аэрозольных радиоактивных частиц [3, 4]. Как будет показано далее, катализ можно использовать как мощный инструмент для эффективной обработки жидких и твердых отходов в новых альтернативных процессах, например каталитическом уничтожении отходов в псевдооживленном слое или переработке отходов в каталитически активных расплавленных солях.

В данной статье представлены результаты исследований Института катализа СО РАН (ИК СО РАН) по решению проблем переработки отходов атомной промышленности с применением следующих технологий: 1) обезвреживание смешанных органических отходов в псевдооживленном слое катализатора; 2) окисление отходов в каталитических расплавленных солях.

ОБЕЗВРЕЖИВАНИЕ СМЕШАННЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ ОТХОДОВ В ПСЕВДООЖИВЛЕННОМ СЛОЕ КАТАЛИЗАТОРА

Одной из наиболее актуальных проблем в области обращения с ядерными отходами является экологически безопасная переработка и захоронение смешанных органических отходов, содержащих U, Pu и продукты их деления. В их состав входят смазочные и гидравлические жидкости, экстрагенты, растворители и разбавители, фильтры, ионообменные смолы, упаковки, пластиковые контейнеры, рабочая одежда и другие органические материалы [1, 5, 6]. Большое значение имеет разработка экологически чистых технологий уничтожения этих отходов. Метод сжигания высокотемпературным пламенем (или плазмой) опасен для окружающей среды, поскольку приводит к вторичным потокам отходов, например, к разрушению огнеупоров и образованию загрязнителей воздуха, таких как оксиды азота и субмикронные радиоактивные частицы, выбрасываемые в атмосферу [3–5, 7].

Нами предложена новая технология экологически чистой переработки смешанных органических радиоактивных отходов, основанная на процессе каталитического сжигания органических топлив [8–14]. При каталитическом сжигании топливо полностью окисляется в результате реакций на поверхности катализатора при низких температурах без образования пламени, и этот процесс принципиально отличается от обычного пламенного горения, протекающего при высоких температурах посредством радикально-цепных реакций. Это приводит к полному превращению топлива в продукты полного окисления (CO_2 и H_2O) и предотвращает образование оксидов азота.

Процессы каталитического сжигания получили интенсивное развитие в основном из-за возможности существенно снизить токсичные выбросы CO, несгоревших углеводородов и оксидов азота [10–19]. Для обработки смешанных органических отходов использовался метод бес-

пламенного сжигания органических топлив и отходов в псевдооживленном слое катализатора, разработанный в ИК СО РАН [14–20]. Уникальной особенностью этого метода сжигания топлива и отходов является возможность полного окисления органических соединений кислородом почти в стехиометрическом соотношении при низких температурах (600–750 °С) с предотвращением образования вторичных загрязнителей, таких как NO_x , CO , полиароматические соединения, углеводороды, диоксины и т. д. Это достигается за счет использования высокоактивных катализаторов в псевдооживленном слое, что также позволяет эффективно отводить и использовать тепло реакции. Эта экологически безопасная технология успешно апробирована на пилотных и промышленных установках при сжигании различных видов топлива и отходов [19–23].

Исследования по разработке технологии каталитического обезвреживания смешанных органических отходов, содержащих радионуклиды, в псевдооживленном слое проводились ИК СО РАН в сотрудничестве с рядом предприятий Росатома. Процесс основан на полном окислении органических компонентов отходов в псевдооживленном слое катализатора и переходе радионуклидов в компактную твердую фазу для дальнейшей обработки или утилизации [7–9, 20].

При разработке данной технологии решались следующие задачи:

- выбор подходящих активных, термически стабильных и механически прочных катализаторов;
- исследование полноты сгорания органических компонентов и состава отходящих газов после каталитического реактора и установок очистки отходящих газов;
- определение состава и размера частиц после каталитического реактора и после установок обработки отходящих газов;
- судьба радионуклидов;
- исследование влияния накопления радионуклидов в катализаторе на его свойства;
- оптимизация параметров процессов каталитического сжигания и очистки отходящих газов.

Конечная цель данной работы состояла в демонстрации технологии на опытно-промышленной установке, созданной на Новосибирском заводе химконцентратов (НЗХК), где производятся тепловыделяющие элементы (ТВЭЛы). Установка предназначена для переработки 50 т жидких органических смешанных отходов в год, представленных в основном смазочными

материалами и маслами для вакуумных насосов, загрязненными изотопами урана.

Для исследования процесса каталитической переработки смешанных органических отходов были спроектированы, изготовлены и смонтированы две опытные установки производительностью 1 кг/ч [7, 20].

Первая установка (рис. 1, 2) была специально разработана для исследования процессов каталитического сжигания модельных отходов и процессов очистки отходящих газов от частиц суррогатных нерадиоактивных оксидов металлов и кислых газов. Установка (см. рис. 1) содержит: цилиндрический каталитический реактор с псевдооживленным слоем катализатора диаметром 120 мм (1) со встроенным в его верхней части водяным теплообменником (2) и пусковым электронагревателем в виде обмотки из нихромовой проволоки в нижней части для нагрева катализатора до температуры зажигания (300–400 °С); выносной электронагреватель (11) для подогрева воздуха при запуске реактора; циклон (3); струйный скруббер (5); два абсорбера-конденсатора (6) и аэрозольный фильтр (7). Установка работает следующим образом. Сжатый воздух подается в реактор компрессором (12) в количестве, достаточном для псевдооживления и полного сжигания отходов при температуре слоя 600–780 °С. Отходы из резервуара (10) подаются в реактор насосом (8) и распыляются в слое катализатора через сопло. Тепло реакции окисления отходов отводится теплообменником (2), погруженным в слой катализатора, и температура отходящих газов может быть снижена до 250–300 °С. Отработанный газ из реактора поступает в циклон (3), где отделяются частицы большого размера и температура газа снижается до 200–250 °С. Следы несгоревших органических соединений и CO удаляются в каталитическом нейтрализаторе (4), содержащем блочный сотовый катализатор окисления. Затем газ проходит через пенно-струйный скруббер (5), который действует как уловитель газа и твердых частиц, а также как регенеративный теплообменник. Он удаляет частицы среднего размера (>5 мкм) и большую часть кислотных примесей, таких как оксиды серы и фосфора. Температура газа снижается до 70–90 °С. Подача промывочного раствора осуществляется насосом (9/1). После струйного скруббера насыщенный водяным паром газ поступает в абсорберы-конденсаторы (6), где в конденсационном режиме происходит его очистка от мелкодисперсных частиц с окончательным удалением

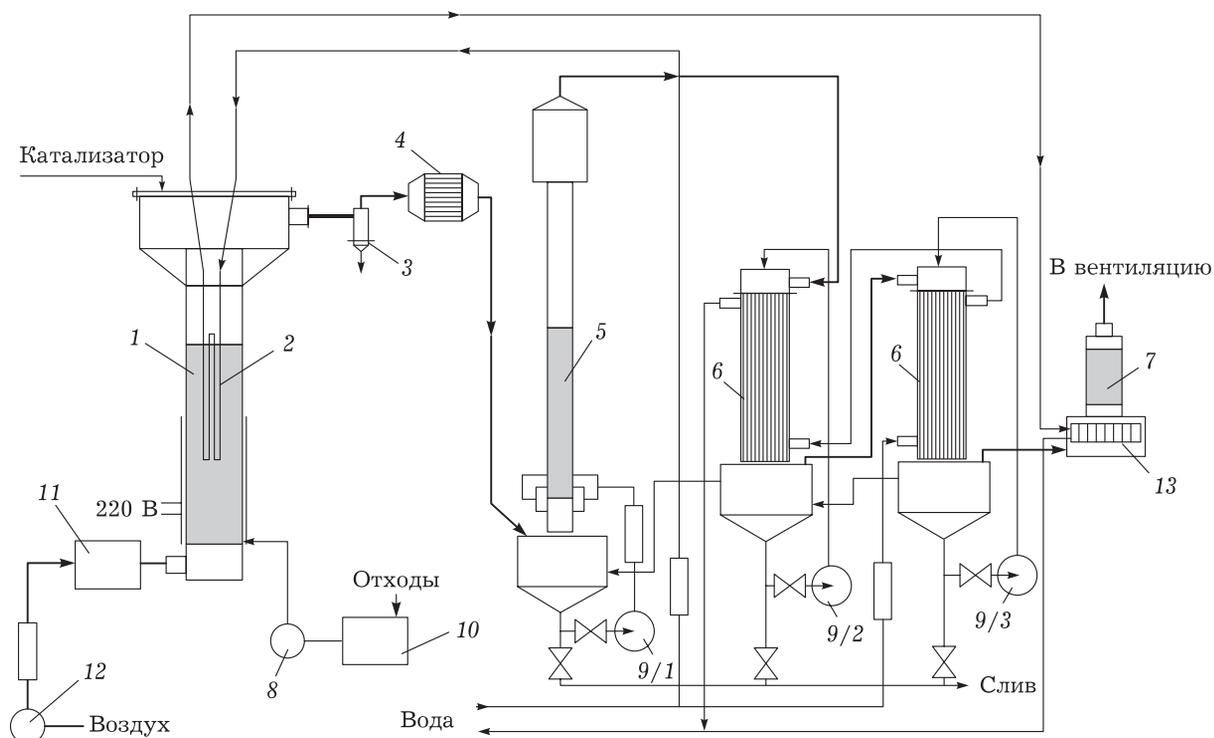


Рис. 1. Схема опытной установки: 1 – каталитический реактор; 2 – теплообменник; 3 – циклон; 4 – дожигатель СО с сотовым катализатором; 5 – струйный скруббер; 6 – абсорберы-конденсаторы; 7 – фильтр; 8 – насос подачи отходов; 9 – циркуляционные насосы; 10 – бак с отходами; 11 – выносной электронагреватель; 12 – газодувка; 13 – теплообменник подогрева фильтра.

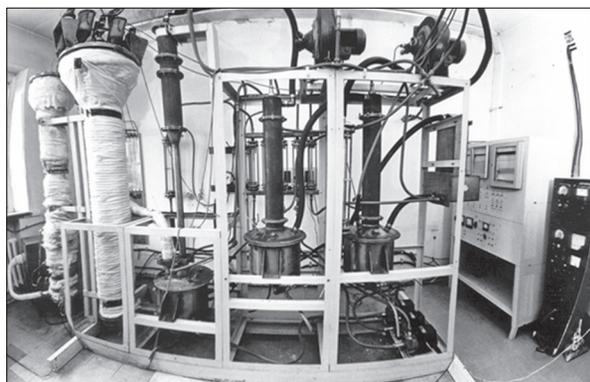


Рис. 2. Фотография опытной установки № 1.

следовых количеств кислых газов и охлаждением газа до 20–25 °С. Промывные растворы подаются в форсунки абсорберов-конденсаторов насосами (9/2, 9/3). Окончательная очистка газа осуществляется на аэрозольном фильтре (7). Чтобы исключить конденсацию воды на фильтре, газ нагревается до 35–40 °С водяным теплообменником (13) за счет тепла, выделяемого при сгорании отходов.



Рис. 3. Фотография опытной установки № 2.

Вторая установка была смонтирована на НЗЖК для экспериментов с радиоактивными отходами завода по изучению эффективности катализаторов при переработке реальных радиоактивных материалов (рис. 3). Она включает каталитический реактор диаметром 120 мм и циклон, системы подачи воздуха и отходов, систему измерения и контроля. В этой установке отсутствуют узлы очистки отходящих газов,

которые направляются в централизованную газоочистную систему завода.

В ИК СО РАН были разработаны эффективные катализаторы для сжигания органических отходов в псевдооживленном слое, и партии катализаторов в необходимом объеме были разработаны для испытаний на опытных установках.

В реакторе с псевдооживленным слоем катализатор подвергается следующим совместным серьезным воздействиям: механическим ударам и истиранию; высокой температуре; химическому воздействию стехиометрических топливовоздушных смесей; отравляющему воздействию серы, щелочных металлов и других элементов при сжигании органических отходов.

Следовательно, должны быть обеспечены требования высокой термостойкости катализатора, сохранения достаточной активности при длительной работе в средах с низкой концентрацией кислорода, устойчивости к каталитическим ядам, высокой механической прочности, а также требование сферической формы гранул для уменьшения истирания катализатора в ходе эксплуатации.

Одной из наиболее важных проблем, возникающих при проведении процессов в псевдооживленном слое, является истирание катализатора. Для решения этой проблемы были разработаны специальные механически прочные (прочность на раздавливание до 50 МПа) катализаторы [23]. Катализаторы получают путем нанесения оксидов Fe, Cr, Mg, Cu и других металлов на прочные сферические гранулы γ - Al_2O_3 с высокой удельной поверхностью. Сферическая форма приводит к меньшему истиранию частиц катализатора при работе в псевдооживленном слое. Методика пропитки, используемая для приготовления катализаторов, обеспечивает равномерное распределение активного компонента по глубине гранулы и гарантирует, что истирание катализатора не влияет на его каталитическую активность.

Изучение дезактивации и разрушения катализатора при работе в псевдооживленном слое [15, 24–27] привело к формулировке принципов выбора катализатора:

- активный компонент не должен оказывать на носитель минерализующего действия;
- катализаторы должны сохранять высокую механическую прочность после термообработки при 700–1200 °С;
- взаимодействие активного компонента с носителем должно приводить к упрочнению гранул;

– продукты взаимодействия активного компонента с носителем должны обладать достаточной каталитической активностью для полного окисления органических соединений.

На основе этих принципов и результатов комплексного исследования взаимодействия оксидных соединений переходных металлов с различными алюмооксидными носителями была разработана серия катализаторов горения с высокой механической и термической стойкостью, отличающихся особыми каталитическими свойствами [23, 28–30].

Наиболее оптимальными эксплуатационными свойствами обладают катализаторы на основе хромита магния: ИК-12-72 (20 % $\text{MgCr}_2\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) и ИК-12-73 (20 % $\text{Cu}_x\text{Mg}_{1-x}\text{Cr}_2\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$). Эти катализаторы представляют собой сферические гранулы диаметром 1.4–2.0 мм. Катализаторы сохраняют высокую активность при длительной эксплуатации при 600–780 °С, устойчивы к отравлению серой и обладают высокой механической прочностью, обеспечивающей низкий износ катализатора – менее 0.5 % в сутки.

Эксперименты по каталитическому сжиганию органических компонентов смешанных отходов проводились на обеих опытных установках с использованием различных масел и растворителей, поставляемых с заводов Росатома, участвующих в проекте. Эксперименты показали, что во всех случаях достигается высокая эффективность преобразования органических веществ. Анализ общего содержания органических веществ, проведенный с помощью хроматографического детектора ПИД, показал, что содержание органических соединений ниже 10 мг/м³. Типичный состав отходящего газа после реактора с каталитическим псевдооживленным слоем: продукты сгорания CO_2 и H_2O , небольшие количества CO (30–400 м. д.), NO_x (10–60 м. д.), SO_2 (3–30 м. д.) и твердые частицы (50–200 мг/м³), образующиеся из золы отходов и в результате истирания катализатора [7, 9, 20].

Для удаления из отходящих газов каталитического реактора с псевдооживленным слоем следов органических веществ и CO было предложено установить платиновый блочный катализатор (дожигатель CO) после циклона. Такие платиносодержащие катализаторы на блочных алюмосиликатных носителях сотовой структуры были специально разработаны для удаления CO из запыленных газов [31]. Катализатор представляет собой прямоугольный блок (72 × 72 × 75 мм) с большим количеством параллельных каналов квадратного сечения (2 × 2 мм), разделенных тонкими

ТАБЛИЦА 1

Результаты анализа отходящих газов (м. д.) при каталитическом сжигании отходов индустриального масла на катализаторе $MgCr_2O_4/Al_2O_3$

Температура в каталитическом реакторе, °С	Место отбора проб	CO	NO	NO ₂
780	Циклон	24	58	1
	Дожигатель CO	0	54	4
	Струйный скруббер	0	55	2
	Абсорбер-конденсатор-1	0	56	1
	Абсорбер-конденсатор-2	0	49	0
710	Циклон	98	18	1
	Дожигатель CO	0	17	4
	Струйный скруббер	0	17	3
	Абсорбер-конденсатор-1	0	16	1
	Абсорбер-конденсатор-2	0	16	0

ТАБЛИЦА 2

Результаты исследования улавливания пыли аппаратами газоочистки при каталитическом сжигании масла И-50А

Аппарат	Доля удаленных частиц в аппарате, %	Размер удаленных частиц, мкм	Улавливание, % (от исходного количества)
Реактор			–
Циклон	77.9	28–160	77.93
Струйный скруббер	16.9	3–28	94.85
Абсорбер-конденсатор-1	3.8	<3	98.67
Абсорбер-конденсатор-2	≥0.9	<3	> 99.5

стенками, на которые нанесен активный компонент. Дожигатель CO был установлен между циклоном и струйным скруббером.

Концентрация CO в дымовых газах при каталитическом сжигании масел составляла 50–400 м. д. для катализатора $MgCr_2O_4/\gamma-Al_2O_3$ и 30–40 м. д. для катализатора $CuMgCr_2O_4/\gamma-Al_2O_3$. Дожигатель CO обеспечивал удаление CO более чем на 95 %, тем самым снижая концентрацию CO ниже 16 м. д. (20 мг/м³) – ПДК в воздухе производственных помещений [9, 20].

Исследованы различные режимы каталитического окисления органических компонентов отходов и работы узлов газоочистки. В табл. 1 [7, 20] показано, каким образом можно контролировать состав вредных выбросов с помощью оптимизации условий процесса на примере каталитического обезвреживания отходов масел. Трехкратное снижение выбросов NO_x достигается за счет снижения температуры сжигания с 780 до 710 °С. Возрастание при этом концентрации CO незначительно, так как CO удаётся практически полностью окислить до безвредного CO₂ в каталитическом дожигателе. В оптимальных режимах концентрации в отходящих

газах составляли, м. д.: NO_x 5–30, CO 1–15, SO₂ 1–10; концентрация пыли – ниже предела обнаружения (1 мг/м³).

Пыль в составе отходящих газов каталитического реактора образуется из неорганических компонентов отходов (золы) и в результате истирания катализатора. Обычные значения содержания пыли составляют 50–200 мг/м³. Данные по содержанию пыли и эффективности ее удаления отдельными узлами газоочистки приведены в табл. 2 [7, 20]. Результаты показывают, что разработанная система газоочистки эффективно улавливает твердые частицы. После абсорберов-конденсаторов пыль в газе практически отсутствует в пределах чувствительности используемого метода анализа (<1 мг/м³).

Эксперименты на опытных установках выявили накопление радионуклидов в катализаторе. Проведена серия экспериментов с модельными отходами, содержащими добавки соединений W и Th, имитирующих примеси урана в реальных отходах. Сначала было изучено каталитическое сжигание отдельного органического компонента (смазочного масла), затем в масло добавляли вольфрамат натрия до концентраций

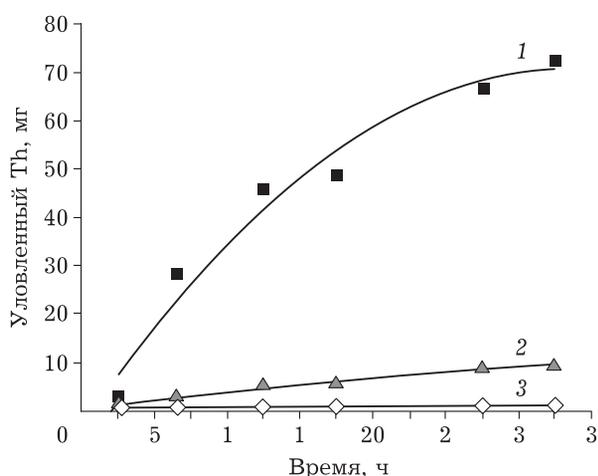


Рис. 4. Накопление тория в гранулах катализатора (1), струйном скруббере (2) и катализаторной пыли в циклоне (3).

W 112 и 1673 мг/л или нитрат тория до концентраций Th 40 и 200 мг/л, полученную суспензию подавали в реактор с псевдоожиженным слоем [7, 20].

Анализ результатов, полученных при исследовании каталитического сжигания модельных отходов, показал постепенное накопление неорганических примесей в гранулах катализатора, в уловленной циклоном пыли катализатора и промывных жидкостях газоочистных установок (рис. 4) [7, 20]. Большая часть (>50 %) неорганических примесей остается в гранулах катализатора. Установки очистки газа эффективно удаляют оставшуюся часть W или Th из газового потока. Распределение оксида металла по газоочистным установкам показывает, что более 80–90 % металла удаляется из газового потока в струйном скруббере, а оставшаяся часть улавливается в абсорберах-конденсаторах.

Распределение металла из отходов в гранулах катализатора исследовали рентгеновским микронзондовым методом. Гранулы помещали в эпоксидную смолу, разрезали ступенчато, каждую секцию сканировали с помощью рентгеновского микронзондового анализатора, получая данные о локальной концентрации металла. Полученные результаты показали, что металлы в основном сконцентрированы на внешней поверхности гранул катализатора. Это объясняет более высокие концентрации металлов в пыли, захваченной циклоном, образующейся в результате истирания катализатора (рис. 5) [20].

Основные характеристики катализатора: механическая прочность, удельная поверхность и активность – в ходе экспериментов поддерживались на уровне, достаточном для стабильного

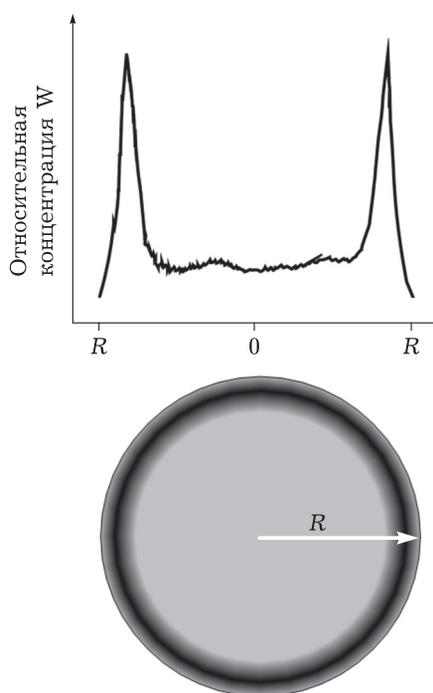


Рис. 5. Распределение W по глубине гранулы катализатора.

и эффективного каталитического обезвреживания отходов.

Накопление U в гранулах катализатора при каталитической обработке отработанных масел и экстрагентов производства ТВЭЛов с содержанием урана 120 мг/л и 10 г/л соответственно изучалось на пилотной установке НЗЖК. Проведенные эксперименты подтвердили высокую эффективность предложенного способа переработки смешанных промышленных отходов, содержащих уран. Результаты показали, что соотношение между ураном, захваченным в слое катализатора и удаленным из слоя потоком продуктов реакции, зависит от типа отходов и содержания урана, и до 70 % урана остается в гранулах катализатора. Это позволяет снизить нагрузку на систему очистки отходящих газов и повысить ее эффективность. Радионуклиды могут быть извлечены из отработанного катализатора обычными методами, например растворением отработанного катализатора в азотной кислоте и последующей экстракцией трибутилфосфатом.

Экспериментальные результаты, полученные на опытных установках, показали, что технология каталитического сжигания в псевдоожиженном слое эффективна для экологически безопасной переработки жидких органических отходов, содержащих радионуклиды. На основании этих исследований подготовлены техно-



Рис. 6. Фотография каталитического реактора демонстрационной установки.

логическая схема и конструкторская документация опытно-демонстрационной установки по переработке смешанных жидких органических отходов НЗХК, образующихся при производстве ТВЭЛов, мощностью 50 т/год. Установка призвана решить одну из актуальных экологических проблем Новосибирской области за счет сокращения объема смешанных радиоактивных отходов в 100 раз и перевода их в компактные формы, которые безопасно удаляются с помощью существующих технологий. Установка была смонтирована и запущена на НЗХК (рис. 6) [20].

На данном этапе разработанная технология апробирована только на жидких отходах, но может быть применена и ко многим видам твердых смешанных отходов. Для этого потребуется только модификация узлов подготовки и подачи отходов.

ОКИСЛЕНИЕ СМШАННЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ ОТХОДОВ В РАСПЛАВЛЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

В обычном процессе окисления в расплавах солей (ОРС) твердые, жидкие или газообразные горючие отходы вводят с избытком воздуха или кислорода в массу расплавленной соли, обычно карбоната натрия, отдельно или в смеси с сульфатами или другими солями. Рабочая температура поддерживается постоянной – от 900 до 1000 °С [32, 33]. Отходящие газы охлаждаются и фильтруются для удаления твердых частиц. Поскольку все потенциальные кислоты в отхо-

дящих газах адсорбируются щелочным расплавом, установка кислотных скрубберов, производящих большое количество сточных вод, не требуется, что является привлекательной особенностью метода ОРС.

В США процесс ОРС считается перспективной технологией уничтожения смешанных отходов. В Ливерморской национальной лаборатории Лоуренса (LLNL) была разработана и изготовлена интегрированная пилотная система переработки отходов методом ОРС, в которой проводились испытания и демонстрация процесса в контролируемых условиях. Основная цель этих экспериментов – определить наиболее подходящие потоки и типы отходов для обработки методом ОРС [34].

Важно отметить, что полное разрушение органических соединений в расплавленном карбонате натрия происходит при довольно высокой температуре (примерно 950 °С), и известно, что расплавленные соли, в частности карбонаты, коррозионно агрессивны при этих температурах [35]. В этих условиях при окислении отходов образуются NO_x , особенно если в обрабатываемых отходах присутствуют азотсодержащие соединения.

В ИК СО РАН были выполнены исследования по повышению производительности процесса и снижению рабочих температур с использованием расплавов с каталитическими свойствами. Альтернативная технология переработки органических отходов с помощью окисления в каталитически активных расплавах солей была исследована на модельных соединениях: C_3H_8 , СО, CCl_4 , хлорбензол и др., – в щелочных или карбонатных расплавах с добавками оксидов переходных металлов и в каталитически активной системе $\text{K}_2\text{O}-\text{V}_2\text{O}_5$ [36–38].

Были изучены следующие системы: $\text{NaOH}-\text{KOH}$; $\text{LiCl}-\text{KCl}$, $\text{Li}_2\text{SO}_4-\text{Na}_2\text{SO}_4$, $\text{Li}_2\text{CO}_3-\text{K}_2\text{CO}_3$; карбонаты с добавками оксидов переходных металлов (Fe_2O_3 , Cr_2O_3 , Co_3O_4 , MnO_2) и каталитически активная система $\text{K}_2\text{O}-\text{V}_2\text{O}_5$ (чистая и с добавлением CuO). Исследовано влияние состава расплава, концентрации кислорода, объемной скорости и температуры на эффективность окисления. Эксперименты проводились в реакторе из нержавеющей стали барботажного типа, анализ реакционных смесей выполнялся методом газовой хроматографии.

Сравнение окисления СО и метана в расплавах сульфатов, хлоридов и карбонатов показало, что окисление как в сульфатных, так и в хлоридных расплавах сопровождается образо-

ванием продуктов пиролиза и неполного окисления. В расплаве и на стенках реактора образовывалась сажа, а в продуктах реакции обнаружены CO и H_2 . В карбонатных расплавах наблюдались только продукты полного окисления, и следующую серию экспериментов проводили с карбонатными расплавами – как с чистыми, так и с добавлением оксидов переходных металлов.

Окисление CO в $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{--K}_2\text{CO}_3$ изучали на солевом составе с 65 мол. % Li_2CO_3 (50 мас. %), близком к эвтектическому. Температура кристаллизации этого расплава (515 °C) достаточно низкая, что позволяет исследовать процесс в широком диапазоне температур. Данные по окислению CO в расплаве $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{--K}_2\text{CO}_3$ показывают, что существенная конверсия CO происходит в интервале 700–850 °C, а температура половинной конверсии ($T_{50\%}$) – 780 °C. При окислении CO в карбонатах с добавками оксидов металлов наблюдалось снижение $T_{50\%}$ на 20–30 °C. Следовательно, добавление 5 мас. % оксидов металлов в карбонатный расплав увеличивает его активность в окислении CO .

Взаимодействие карбонатов щелочных металлов с V_2O_5 сопровождается выделением CO_2 и образованием каталитически активной расплавленной системы $\text{K}_2\text{O--V}_2\text{O}_5$. Максимальная активность обнаружена для расплавленного катализатора состава $\text{K}_3\text{V}_5\text{O}_{14}$ с уменьшением $T_{50\%}$ до 640 °C (рис. 7).

Введение в систему $\text{K}_2\text{O--V}_2\text{O}_5$ добавок оксидов переходных металлов, в частности оксида меди(II), дополнительно увеличивает активность расплава в окислительных реакциях. Так, наблюдалось существенное уменьшение $T_{50\%}$ более чем на 100 °C при окислении CO в расплаве $\text{K}_3\text{V}_5\text{O}_{14}$, когда в этот расплав добавляли

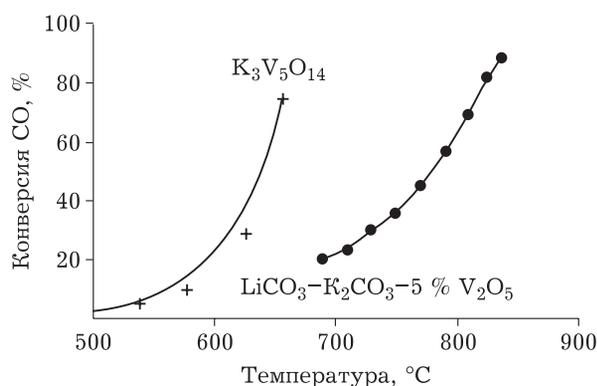


Рис. 7. Конверсия CO (1 об. % в воздухе) в зависимости от температуры в расплаве $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{--K}_2\text{CO}_3 + 5$ мас. % V_2O_5 и $\text{K}_3\text{V}_5\text{O}_{14}$.

2,3 мас. % CuO . Этот эффект объясняется образованием нестехиометрических соединений, так называемых бронз, обеспечивающих высокую скорость диффузии кислорода в кристаллической решетке [36].

Окисление хлорбензола (0,1 об. %) в воздухе в карбонатных системах характеризуется величиной $T_{50\%} = 700$ °C. Добавление 5 мас. % оксидов Cr , Mn и Fe не оказывает заметного влияния на это значение. Добавление в расплав большего количества (10 мас. %) Cr_2O_3 и MnO_2 или добавление 5 мас. % Co_3O_4 приводит к снижению температуры окисления на 40–70 °C.

При окислении хлорбензола с более высокой концентрацией (3 об. %) в расплаве NaOH--KOH образование сажи на стенках реактора и барботера указывает на пиролиз хлорбензола, и активность расплава со временем снижалась из-за образования хлоридов и, как следствие, снижения концентрации гидроксидов металлов. При добавлении 10 мас. % V_2O_5 к щелочному расплаву уменьшение активности со временем менее выражено. Но и в этом случае образуется некоторое количество сажи. Дальнейшее увеличение содержания V_2O_5 в расплаве (как и в случае карбонатов) приводит к переходу к каталитически активной системе $\text{K}_2\text{O--V}_2\text{O}_5$. Полная конверсия хлорбензола в расплаве $\text{K}_3\text{V}_5\text{O}_{14}$ в продукты реакции (CO_2 , CO , H_2O и HCl) происходит при достаточно низких температурах – 500–600 °C, т. е. на 400 °C меньше, по сравнению с базовой технологией ОРС в расплаве карбоната натрия.

Количество CO в отходящих газах уменьшается с повышением температуры (рис. 8). Показано, что добавление 15 мол. % CuO к расплаву $\text{K}_3\text{V}_5\text{O}_{14}$ значительно улучшает его активность и селективность в окислении хлорбензола до CO_2 . Например, при объемной скорости 80 ч^{-1}

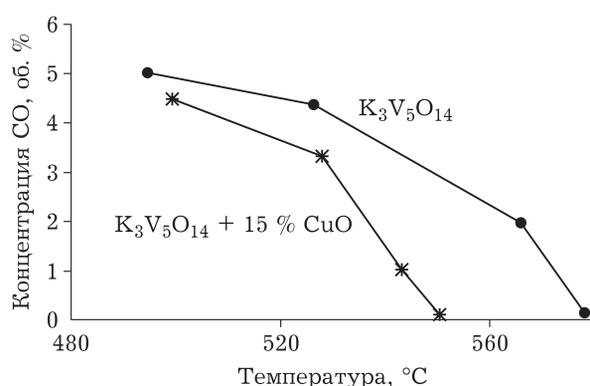


Рис. 8. Зависимость концентрации CO от температуры при окислении $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ (10 об. % в O_2) в расплавах: $\text{K}_3\text{V}_5\text{O}_{14}$ и $\text{K}_3\text{V}_5\text{O}_{14} + \text{CuO}$, $V = 80$ ч^{-1} .

температура, при которой селективность по CO_2 достигает 100 %, составляет 580 °С для чистого $\text{K}_3\text{V}_5\text{O}_{14}$ и 550 °С для катализатора, модифицированного CuO [36, 37] (см. рис. 8).

Таким образом, технология окисления отходов в каталитически активных расплавах представляется перспективной для уничтожения опасных органических отходов, в том числе смешанных органических отходов.

По сравнению с обычным термическим ОРС применение каталитически активных расплавов для обработки смешанных органических отходов увеличивает эффективность окисления и снижает рабочие температуры на сотни градусов, что обеспечивает следующие преимущества:

- подавляется образование летучих органических соединений;
- сведен к минимуму выброс NO_x ;
- уменьшается коррозия стенок реактора.

Для специальной области – переработки смешанных органических отходов производства плутония – благодаря применению каталитического процесса ОРС в щелочных расплавах устраняется необходимость мокрой очистки отходящих газов, поскольку большая часть радионуклидов и токсичных кислых газов, таких как HCl , HF , SO_2 , поглощаются расплавом.

Для проведения исследований на Сибирском химическом комбинате (СХК, г. Северск (Томск-7)) была разработана и изготовлена опытная установка исследования переработки в расплавах модельных и реальных смешанных отходов – экстрагентов, содержащих уран и плутоний, производительностью 0.1 л/ч [39].

Эксперименты по окислению смешанных органических отходов в расплавах проводились с использованием модельных экстрагентов, представляющих собой 30 % раствор трибутилфосфата (ТБФ) в углеводородном растворителе, содержащий уран (от 300 мг/л до 1 г/л) в виде нитрата уранила или плутоний (10 мг/л) в виде нитрата плутония 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 варьировала от 50 до 100 мл/ч. Скорость подачи воздуха составляла 1–4 м³/ч. Расход воздуха поддерживали на уровне, обеспечивающем коэффициент избытка воздуха (α), равный 2.5–2.0. Температура расплава составляла 800 °С. В ходе опытов контролировали содержание монооксида углерода и оксидов азота в газовой фазе и проводили анализы конденсата на содержание ТБФ, урана,

фосфатов и углеводородов. При проведении экспериментов были выполнены анализы отходящих газов и расплава, которые показали высокую полноту окисления компонентов экстрагента в зоне реактора и высокую эффективность поглощения оксида фосфора и радионуклидов в расплаве карбонатов при переработке экстрагентов, содержащих уран и плутоний.

Результаты анализов состава расплава показали, что количество фосфора и радионуклидов в расплаве соответствует количествам этих компонентов, поданным в расплав, а это подтверждает выводы о высокой эффективности окисления компонентов экстрагента и полноте поглощения расплавом продуктов окисления и примесей радионуклидов.

На основании проведенных работ разработаны технологическая схема и концептуальный проект опытно-промышленной установки переработки смешанных отходов СХК в расплавах солей мощностью 50 т/год.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В сотрудничестве с предприятиями Росатома было проведено исследование различных каталитических процессов на предмет эффективности в конкретных применениях переработки отходов ядерной промышленности. Некоторые из процессов, например каталитическое обезвреживание смешанных органических отходов в псевдооживленном слое, показали высокую эффективность и готовы к внедрению. Остальные считаются перспективными и требуют дальнейшего изучения с конкретными потоками отходов ядерной промышленности. Ниже приведены наиболее перспективные направления исследований и полученные результаты.

1. Разработан экологически безопасный процесс каталитического обезвреживания смешанных органических отходов в псевдооживленном слое и создана демонстрационная установка по переработке отходов, содержащих изотопы урана.

2. Изучено окисление органических соединений в каталитически активных расплавах и показано, что эта технология перспективна для обращения со смешанными отходами.

В целом, перечисленные достижения показывают, что катализ можно использовать как мощный инструмент повышения эффективности и экологической безопасности переработки отходов атомной промышленности.

Исследования проводились при поддержке Международного научно-технического центра – проекты 110, 896 в сотрудничестве с предприятиями Росатома: Новосибирский государственный проектно-исследовательский институт “ВНИПИЭТ” (Новосибирск), Новосибирский завод химконцентратов (НЗХК), Сибирский химический комбинат (СХК, Томск-7), Горнохимический комбинат (ГХК, Красноярск-26), Электрохимический завод (ЭХЗ, Красноярск-45), Ангарский электролизный химический комбинат.

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 Integrated Data Base Report – 1993: U.S. Spent Nuclear Fuel and Radioactive Waste Inventories, Projections and Characteristics. Report DOE/RW-0006, Rev. 10, Oak Ridge National Laboratory, December Oak Ridge, Tennessee, 1994. URL: https://inis.iaea.org/collection/NCLCollectionStore/_Public/26/050/26050391.pdf?r=1&r=1 (дата обращения: 25.02.2021).
- 2 Bradley D. J., Franck C. W., Mikerin Y. Radioactive contamination in Siberia; Contamination nucleaire en Sibirie // La Recherche (Paris). 1997. Issue 304. P. 56–59.
- 3 Options for the Treatment and Solidification of Organic Radioactive Wastes, Technical Report Series. 1989. No. 294. International Atomic Energy Agency, Vienna, P. 1–75. URL: <https://www.iaea.org/publications/1397/options-for-the-treatment-and-solidification-of-organic-radioactive-wastes> (дата обращения: 25.02.2021).
- 4 Treatment of Off-Gas from Radioactive Waste Incinerators, Technical Report Series. 1989. No. 302. International Atomic Energy Agency, Vienna. P. 1–229. URL: https://inis.iaea.org/collection/NCLCollectionStore/_Public/21/015/21015341.pdf (дата обращения: 25.02.2021).
- 5 Ismagilov Z. R., Heywood A. C., Adamson M. G., Kerzhentsev M. A. New possibilities of catalysis for treatment of hazardous mixed waste from nuclear materials processing plants // U.S.-Russia Workshop on Environmental Catalysis, January 14–16, Wilmington, Delaware, 1994. P. 31–35.
- 6 Ismagilov Z. R. Boreskov Institute of Catalysis initiates an international science and technology center project for the treatment of radioactive waste in mixed organic media // Appl. Catal. A. 1995. Vol. 121. P. N2–N3.
- 7 Ismagilov Z. R., Kerzhentsev M. A., Ostrovskii Yu. V., Lunyushkin B. I., Afanasiev V. L., Kostin A. L. Development of new treatment technology for mixed organic radioactive wastes // International Symposium on Radiation Safety Management, Taejon, Korea, 6–7 Nov. 1997. P. 346–355.
- 8 Ismagilov Z. R., Kerzhentsev M. A. Fluidized bed catalytic combustion // Abstracts, Third International Workshop on Catalytic Combustion, Sept. 23–25, Amsterdam, 1996. S. 4.2.
- 9 Исмагилов З. Р., Керженцев М. А., Островский Ю. В., Луношкин Б. И., Афанасьев В. Л., Костин А. Л. Разработка метода каталитического сжигания в кипящем слое для уничтожения смешанных органических радиоактивных отходов предприятий ядерного цикла // Вопросы материаловедения. 1997. Вып. 5. С. 34–39.
- 10 Trimm D. L. Catalytic combustion (Review) // Appl. Catal. 1983. Vol. 7. P. 249–282.
- 11 Prasad R., Kennedy L. A., Ruckenstein E. Catalytic combustion // Catal. Rev. Sci. Eng. 1984. Vol. 26. P. 1–58.
- 12 Kesselring J. P. Catalytic combustion / Advances in Combustion Methods. Academic Press, London, 1986. P. 238–275.
- 13 Pfefferle L. D., Pfefferle W. C. Catalysis in combustion // Catal. Rev. Sci. Eng. 1987. Vol. 29. P. 219–267.
- 14 Ismagilov Z. R. Catalytic combustion for heat production and environmental protection // Eurasian ChemTech Journal. 2001. Vol. 3. P. 241–255.
- 15 Боресков Г. К., Левицкий Э. А., Исмагилов З. Р. Сжигание топлив и каталитические генераторы тепла // Рос. хим. журн. (Журн. Рос. хим. о-ва им. Д. И. Менделеева). 1984. Т. 29. С. 379–385.
- 16 Исмагилов З. Р., Керженцев М. А. Экологически чистое сжигание топлива и каталитическая очистка дымовых газов ТЭС от оксидов азота: состояние и перспективы // Рос. хим. журн. (Журн. Рос. хим. о-ва им. Д. И. Менделеева). 1990. Т. 35. С. 43–54.
- 17 Исмагилов З. Р., Керженцев М. А., Сушарина Т. Л. Каталитические методы снижения выбросов оксидов азота при сжигании топлива // Успехи химии. 1990. Т. 59, Вып. 10. С. 1676–1699.
- 18 Parmon V. N., Ismagilov Z. R., Kerzhentsev M. A. Catalysis in energy production / Perspectives in Catalysis, a “Chemistry for 21st Century monograph”, J. M. Thomas, K. I. Zamaraev (Eds.). Blackwell Scientific Publication, 1992. P. 337–357.
- 19 Ismagilov Z. R., Kerzhentsev M. A. Fluidized bed catalytic combustion // Catal. Today. 1999. Vol. 47. P. 339–346.
- 20 Ismagilov Z. R., Kerzhentsev M. A., Shkrabina R. A., Tsikozza L. T., Lunyushkin B. I., Ostrovskii Yu. V., Kostin A. L., Abroskin I. Ye., Malyi Ye. N., Matyukha V. A., Adamson M. G., Heywood A. C., Zundelovich Yu., Ismagilov I. Z., Babko-Malyi S., Battleson D. M. A role of catalysis for the destruction of wastes from the Nuclear Industry // Catalysis Today. 2000. Vol. 55, No. 1. P. 23–43.
- 21 Ismagilov Z. R., Shkrabina R. A., Kerzhentsev M. A., Baranik G. B. New catalysts and catalytical processes for environmental protection // React. Kin. Cat. Lett. 1995. Vol. 55. P. 489–492.
- 22 Исмагилов З. Р., Керженцев М. А. Катализаторы и процессы каталитического горения // Хим. пром-сть. 1996. № 3. С. 197–214.
- 23 Исмагилов З. Р., Шкрабина Р. А., Баранник Г. Б., Добрынкин Н. М., Сазонов В. А., Керженцев М. А., Кириченко О. А., Александров В. Ю. Новые катализаторы и каталитические процессы для охраны окружающей среды // Рос. хим. журн. 1993. Т. 37, Вып. 4. С. 48–55.
- 24 Арендарский Д. А., Исмагилов З. Р., Баранник Г. Б., Рогов В. А., Паукштис Е. А. Исследование реакций и катализаторов сжигания топлив. VI. Роль элементов активного компонента алюмомеднохромового катализатора в реакции окисления СО // Кинетика и катализ. 1990. Т. 31, № 5. С. 1193–1198.
- 25 Kirichenko O. A., Ushakov V. A., Moroz E. M., Ismagilov Z. R. Thermal stability of supported Al-Cu-Cr catalysts // React. Kinet. Catal. Lett. 1989. Vol. 38, No. 2. P. 307–312.
- 26 Исмагилов З. Р., Арендарский Д. А., Кириченко О. А., Баранник Г. Б., Мороз Э. М., Ушаков В. А., Малахов В. В., Болдырева Н. Н. Генезис фазового состава нанесенных оксидных алюмомеднохромовых катализаторов // Кинетика и катализ. 1989. Т. 30, № 4. С. 918–926.
- 27 Арендарский Д. А., Исмагилов З. Р., Баранник Г. Б., Овсянникова И. А., Гольденберг Г. И., Рогов В. А., Пашис А. В. Исследование реакций и катализаторов сжигания топлив. V. Распределение активного компонента оксидного нанесенного алюмомеднохромового катализатора // Кинетика и катализ. 1990. Т. 31, № 5. С. 1186–1192.
- 28 Кириченко О. А., Ушаков В. А., Мороз Э. М., Воробьева М. П. Влияние соединений меди, железа и хрома на

- термостабильность алюмооксидных носителей // Кинетика и катализ. 1993. Т. 34, № 4. С. 739–741.
- 29 Шкрабина Р. А., Корябкина Н. А., Ушаков В. А., Лаусберг М., Мороз Э. М., Исмагилов З. Р. Исследование реакций и катализаторов сжигания топлив. XIV. Термостабильность системы $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ // Кинетика и катализ. 1996. Т. 37. С. 124–129.
- 30 Ушаков В. А., Кириченко О. А., Шкрабина Р. А., Корябкина Н. А., Лаусберг М., Мороз Э. М., Исмагилов З. Р. Исследование реакций и катализаторов сжигания топлив. XVI. Термостабильность систем $(\text{Cu-Cr})/(\text{La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3)$ и $(\text{Cu-Cr})/(\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3)$ // Кинетика и катализ. 1996. Т. 37, № 1. С. 130–133.
- 31 Исмагилов З. Р., Шкрабина Р. А., Керженцев М. А., Ушаков В. А., Шикина Н. В., Арндарский Д. А., Овсянникова И. А., Рудина Н. А., Островский Ю. В., Заборцев Г. М. Приготовление и исследование блочных катализаторов со вторичным термостабильным покрытием для очистки отходящих газов от СО и органических соединений // Кинетика и катализ. 1998. Т. 39, № 5. С. 653–656.
- 32 Hsu P. C., Hipple D. L., Squire D. V., von Holtz E. H., Hopper R. W., Adamson M. G. Integrated Demonstration of Molten Salt Oxidation with Salt Recycle for Mixed Waste Treatment // Paper prepared for Waste Management '98 Meeting Tucson, AZ, March 1–5, 1998. URL: <https://www.osti.gov/servlets/purl/16596> (дата обращения: 25.02.2021).
- 33 Mixed-Waste Treatment – What About the Residuals. A Comparative Analysis of MSO and Incineration. DOE/ID/12584-132. GJPO-114 June 1993. URL: https://inis.iaea.org/collection/NCLCollectionStore/_Public/27/042/27042141.pdf (дата обращения: 25.02.2021).
- 34 Adamson M. G., Hsu P. C., Hipple D. L., Foster K. G., Hopper R. W., Ford T. D. Organic waste processing using molten salt oxidation, in: Advances in Molten Salts: From Structural Aspects to Waste Processing // Proceedings of the European Research Conference on Molten Salts, June 27–July 3, 1998, Porqueerolles, M. Gaune-Escard (Ed.), 1998.
- 35 Vossen J. P. T., Plomp L., de Wit J. H. W., Rietveld G. Corrosion behavior of stainless steel and nickel-base alloys in molten carbonate // J. Electrochem. Soc. 1995. Vol. 142. P. 3327–3337.
- 36 Шакиров И. В., Чекрышкин Ю. С., Абанин В. И. Корреляции между химическим составом расплавов на основе V_2O_5 , десорбцией кислорода и каталитической активностью // Кинетика и катализ. 1985. Т. 26, № 2. С. 356–362.
- 37 Ismagilov Z. R., Kerzhentsev M. A., Adamson M. Oxidation in molten salts and catalysts: Treatability study of model compounds and melts // Nato ASI Series. 1996. Vol. 6 Scientific Advances in Alternative Demilitarization Technologies. P. 29–48.
- 38 Kerzhentsev M. A., Adamson M. G., Ismagilov Z. R., Chekryshkin Yu. S. Oxidation of organic compounds and carbon monoxide in some molten salts and catalysts // Proceedings of the European Research Conference on Advances in Molten Salts “From Structural Aspect to Waste Processing”, M. Gaune-Escard (Ed.), Porqueerolles Island, France, June 1998. P. 279–299.
- 39 Исмагилов З. Р., Керженцев М. А., Рогов В. А., Мальный Е. Н., Матюха В. А. Балахонов В. Г. Исследование обезвреживания смешанных органических отходов, содержащих радионуклиды, в каталитически активных расплавах // Сб. трудов 6-й Научно-технической конференции Сибирского химического комбината. 17–20 октября 2000 г., Северск, 2001. Ч. 3. С. 177–183.