



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21), (22) Заявка: 2007106920/06, 26.02.2007

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
26.02.2007

(43) Дата публикации заявки: 10.09.2008

(45) Опубликовано: 10.02.2009 Бюл. № 4

(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: Т.SAKURAI and A.TAKAHASHI. *J. of
nuclear science and technology*, Vol.31, №1,
1994, с.86-87. RU 2174722 C2, 10.10.2001. RU
2161338 C2, 27.12.2000. RU 2032460 C1,
10.04.1995. RU 2262758 C2, 10.05.2005.

Адрес для переписки:

119991, Москва, Ленинский пр-кт, 31, корп.4,
Институт физической химии и электрохимии им.
А.Н. Фрумкина РАН, патентный отдел, Г.Н.
Кормановской

(72) Автор(ы):

Кулюхин Сергей Алексеевич (RU),
Михеев Николай Борисович (RU),
Каменская Алла Николаевна (RU),
Коновалова Наталья Андреевна (RU),
Румер Игорь Андреевич (RU),
Мизина Любовь Владимировна (RU),
Танащук Нина Васильевна (RU),
Красавина Елена Петровна (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Институт физической химии и электрохимии им.
А.Н. Фрумкина РАН (RU),
Кулюхин Сергей Алексеевич (RU)

(54) СОРБЕНТ ДЛЯ УЛАВЛИВАНИЯ ЛЕТУЧИХ ФОРМ РАДИОАКТИВНОГО ИОДА НА ОСНОВЕ СИЛИКАГЕЛЯ

(57) Реферат:

Изобретение относится к производству сорбентов для улавливания летучих форм радиоактивного иода и предназначено для предотвращения выброса этого радионуклида в окружающую среду при эксплуатационных режимах работы атомных электростанций (АЭС), а также при авариях на АЭС. Помимо этого сорбент может быть использован для очистки паровоздушных потоков от летучих соединений радиоактивного иода в технологических схемах по переработке отработавшего ядерного топлива. Гранулированный неорганический сорбент приготовлен на основе крупнопористого силикагеля, который импрегнирован серебром путем обработки его водным раствором азотнокислой соли серебра. Общее содержание

серебра в сорбенте составляет 3-7 мас.%. 30-70% серебра восстановлено до металла азотсодержащими основаниями. В качестве азотсодержащего основания могут быть использованы: гидразин гидрат или его соли, гидросиламин или его соли, а также аммиак. Преимуществами разработанного сорбента являются: высокая эффективность сорбции летучих соединений формы радиоактивного иода, включая йодистый метил, из паровоздушных потоков, т.е. надежность локализации; термостойкость до температуры 300°C; сохранение сорбционной способности после контакта с водной фазой; использование промышленно выпускаемого и широко применяемого для создания различных сорбентов и катализаторов крупнодисперсного силикагеля марки КСКГ. 2 табл.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,
PATENTS AND TRADEMARKS

(51) Int. Cl.

G21F 9/02 (2006.01)*B01J 20/22* (2006.01)(12) **ABSTRACT OF INVENTION**(21), (22) Application: **2007106920/06, 26.02.2007**(24) Effective date for property rights: **26.02.2007**(43) Application published: **10.09.2008**(45) Date of publication: **10.02.2009 Bull. 4**

Mail address:

**119991, Moskva, Leninskij pr-kt, 31, korp.4,
Institut fizicheskoy khimii i ehlektrokhimii
im. A.N. Frumkina RAN, patentnyj otdel, G.N.
Kormanovskoj**

(72) Inventor(s):

**Kuljukhin Sergej Alekseevich (RU),
Mikheev Nikolaj Borisovich (RU),
Kamenskaja Alla Nikolaevna (RU),
Konovalova Natal'ja Andreevna (RU),
Rumer Igor' Andreevich (RU),
Mizina Ljubov' Vladimirovna (RU),
Tanashchuk Nina Vasil'evna (RU),
Krasavina Elena Petrovna (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Institut fizicheskoy khimii i ehlektrokhimii
im. A.N. Frumkina RAN (RU),
Kuljukhin Sergej Alekseevich (RU)**

(54) **SILICA GEL-BASED SORBING AGENT FOR RADIOIODINE RECOVERY**

(57) Abstract:

FIELD: physics; nuclear physics.

SUBSTANCE: invention relates to production of sorbing agents for volatile radioiodine recovery and is designed to prevent the radionuclide release into environment during normal operation of nuclear power plants, as well as in case of nuclear accidents. Also, sorbing agent may be used to remove volatile radioiodine compounds from steam-air streams in spent nuclear fuel reprocessing. Granulated inorganic absorbent is prepared from macroporous silica gel silver-impregnated by treating it with silver nitrate aqueous solution. Total silver content in absorbent is 3-7 wt %. 30-70% of silver is reduced to metal by nitrogen-containing bases. The following reagents may be used as nitrogen-containing bases: hydrazine hydrate, hydroxyl

amine or salts thereof, ammonia. Advantages of the absorbent are as follows: highly efficient sorption of volatile radioiodine compounds, including methyl iodide, from steam-air streams, i.e. reliable containment; heat resistance up to 300°C; sorption properties retained after contact with water; utilisation of commercially available coarse silica gel "KCKГ", which is widely used for various sorbing agents and catalysts production.

EFFECT: highly efficient sorption of volatile radioiodine compounds, including methyl iodide, from steam-air streams, ie reliable containment; heat resistance up to 300°C; sorption properties retained after contact with water; utilisation of commercially available coarse silica gel "KCKГ", which is widely used for various sorbing agents and catalysts production.

2 tbl

Изобретение относится к производству сорбентов для улавливания летучих форм радиоактивного иода и может быть использовано для предотвращения выброса этого радионуклида в окружающую среду при эксплуатационных режимах работы атомных электростанций (АЭС), а также при авариях на АЭС. Помимо этого данный сорбент может
5 быть использован для очистки паровоздушных потоков от летучих соединений радиоактивного иода в технологических схемах по переработке отработавшего ядерного топлива.

Известен сорбент на основе цеолитов [Патент РФ №2104085, 10.02.98, бюл. №4], модифицированных ионами серебра или меди для поглощения радиоактивного иода и/или
10 радиоактивного цезия из паровоздушной среды. Недостатком этого сорбента является то, что он представляет собой мелкодисперсный порошок с размерами частиц 2 мкм, вследствие чего фильтр на его основе обладает большим гидравлическим сопротивлением. При прохождении паровоздушной смеси с большим содержанием пара (более 50 об.%) через слой сорбента на основе цеолита возможно слипание частиц между
15 собой и образование каналов в слое сорбента, что нарушает его однородность и снижает эффективность улавливания летучих форм радиоактивного иода. Кроме того, для приготовления такого сорбента, имеющего высокую эффективность сорбции органической формы радиоактивного иода - йодистого метила, требуется значительное количество серебра (от 30 до 60 мас.%), что сильно увеличивает стоимость сорбента.

Наиболее близким по технической сущности к заявляемому решению является гранулированный неорганический сорбент марки AC6120 [T.Sakurai and A.Takahashi. J. of Nuclear Science and Technology, Vol.31, №1, pp.86-87 (January 1994)]. Сорбент AC6120
20 представляет собой мелкопористый силикагель, импрегнированный азотнокислым серебром. Содержание серебра в данном сорбенте составляет 12 мас.%. Недостатком сорбента AC6120 является тот факт, что серебро в нем находится в форме азотнокислой соли, хорошо растворимой в воде. Поэтому при прохождении через слой такого сорбента паровоздушной смеси, в которой присутствует капельная влага, особенно в условиях аварии, азотнокислое серебро может быть смыто водой и сорбент потеряет свою
25 эффективность. Поэтому сорбент должен быть всегда нагрет до температуры выше 130°C. Кроме того, использование мелкопористого силикагеля в качестве основы создает затруднения при доступе летучих соединений радиоактивного иода к активным центрам сорбента, особенно в условиях прохождения паровоздушных потоков с большим содержанием пара.

Целью предлагаемого изобретения является получение гранулированного
35 неорганического сорбента, обладающего высокими сорбционными характеристиками по отношению к летучим формам радиоактивного иода и достаточной устойчивостью в условиях образования капельной влаги.

Поставленная цель достигается тем, что предложен гранулированный сорбент "Физхимин" для улавливания летучих форм радиоактивного иода на основе
40 крупнопористого силикагеля, импрегнированного серебром, в котором 30-70% серебра находится в виде металла, восстановленного азотсодержащими основаниями, а общее содержание серебра в сорбенте составляет 3-7 мас.%.

Для экспериментальной проверки заявляемого сорбента "Физхимин" были приготовлены образцы на основе промышленно выпускаемого и широко применяемого для очистки
45 радиоактивных отходов крупнопористого силикагеля марки КСКГ (ГОСТ 3956-76). Заявляемый сорбент "Физхимин" получали путем обработки силикагеля марки КСКГ водным раствором азотнокислой соли Ag^+ с концентрацией, соответствующей содержанию серебра в сорбенте 3-7 мас.%. Затем производили нагрев обработанного силикагеля до полного удаления влаги. После охлаждения осуществляли восстановление ионов серебра
50 раствором азотсодержащего основания: гидразин гидратом или его солями; гидроксиламином или его солями; аммиаком. Концентрацию азотсодержащего основания подбирали с расчетом восстановления 30-70% серебра до металла. После перемешивания сорбент высушивали до полного удаления влаги.

Для определения общего содержания серебра сорбент "Физхимин" обрабатывали концентрированной азотной кислотой в течение 2 ч. Отделяли от него маточный раствор, промывали водой и затем проводили определение серебра в растворах титрованием по методу Фольгарда.

5 Количество не восстановленного серебра в сорбенте "Физхимин" определяли путем титрования по методу Фольгарда раствора, который получали в результате обработки сорбента дистиллированной водой в течение 24 ч. Количество восстановленного серебра в сорбенте рассчитывали по разнице между общим содержанием серебра и количеством невосстановленного серебра.

10 В таблице 1 представлены физико-химические характеристики полученного гранулированного сорбента "Физхимин".

Если содержание серебра в заявляемом сорбенте "Физхимин" менее 3 мас.%, то эффективность улавливания иода из паровоздушной смеси уменьшается в 2-3 раза, при этом фактор очистки DF паровоздушного потока от радиоактивного иода снижается более чем на порядок. Увеличение содержания серебра в сорбенте более 7 мас.%
15 нецелесообразно, т.к. эффективность поглощения летучих соединений радиоактивного иода, включая йодистый метил, из паровоздушной смеси в этом случае практически не увеличивается, уже достигнув максимальной величины 99,99%.

20 Таблица 1.
Физико-химические характеристики гранулированного сорбента для улавливания летучих форм радиоактивного иода на основе силикагеля марки КСКГ.

NN	Параметр	Значение	
1	Исходный материал для приготовления сорбентов	силикагель КСКГ (ГОСТ 3956-76)	
2	Цвет	Темно-серый	
3	Форма	Гранулы	
4	Теплоемкость, Дж.кг ⁻¹ .К ⁻¹	≥795,5	
5	Теплопроводность, Вт.м ⁻¹ .К ⁻¹	≥1,4	
6	Насыпной вес, кг/м ³	580±100	
7	Свободный объем, %	60±80	
8	Размер гранул, мм	0,50±6,00	
9	Удельная поверхность, м ² /г	310±20	
10	Средний радиус пор, Å	55±10	
11	Суммарный объем пор, см ³ /г	1,4±0,2	
12	Концентрация металла в сорбенте, вес. %	3±7	
13	Сорбционная емкость, г/кг (г поглощенного вещества / кг сорбента)	СН ₃ I -	0,5±6,0
35		I ₂ -	2,0±15
14	Эффективность поглощения из паровоздушного потока, %	СН ₃ I -	≥99,0%
35		I ₂ -	≥99,9%
15	Температура эффективной работы сорбента, °С	30±300	
40	16	Температура начала десорбции радиоактивного иода, °С	600

Устойчивость сорбента "Физхимин" характеризуется сохранением его сорбционной способности после контакта с водной фазой. Для этой цели сорбент "Физхимин", а также силикагель, импрегнированный азотнокислым серебром (аналог сорбента АС6120),
45 обрабатывали в течение 20 ч водой, высушивали при температуре 110°С и после этого определяли их сорбционную эффективность по отношению к наиболее трудно локализуемой форме летучих соединений радиоактивного иода - йодистому метилу.

В таблице 2 приведены результаты сорбции йодистого метила на образцах заявляемого сорбента "Физхимин" и сорбенте, имитирующем материал АС6120, до и после их контакта с
50 водой.

Таблица 2. Сорбция СН₃¹³¹I из паровоздушного потока на гранулированных сорбентах, обработанных водой в течение 20 ч и высушенных при 110°С на воздухе после отделения жидкой фазы.

($m_{\text{sorb}}=50$ г, $T_{\text{sorb}}=20^{\circ}\text{C}$, $T_{\text{gas}}=20^{\circ}\text{C}$, $S_{\text{колонки}}=5,96$ см², $m(\text{CH}_3^{131}\text{I})=100$ мг, $\text{RH}=3\div 4$ об.%, $t=5$ ч; $\varnothing=3,00\div 6,00$ мм, $v=2.38$ см/с, $\tau=6,00$ сек, $h=14,00$ см)

№ опыта	Марка сорбента	Степень поглощения CH_3I , %%
1	Силикагель - AgNO_3 (7 мас.%)	31,78
2	"Физхимин" - 7Ag-м	99,99

Обозначения: h - суммарная высота слоя сорбента в колонке; T_{sorb} - температура сорбента; T_{gas} - температура паровоздушного потока; v - линейная скорость паровоздушного потока в колонке; τ - время контакта "сорбент - паровоздушный поток" (для суммарного слоя сорбента); $S_{\text{кол}}$ - площадь поперечного сечения колонки; RH - содержание пара в паровоздушном потоке; t - время эксперимента, включая время подачи $\text{CH}_3^{131}\text{I}$; \varnothing - размер частиц сорбента; m - суммарная масса сорбента; 7Ag-м - сорбент, содержащий 7 мас.% серебра.

- Преимуществами разработанного сорбента "Физхимин" являются: высокая эффективность сорбции летучих соединений формы радиоактивного йода, включая йодистый метил, из паровоздушных потоков, т.е. надежность локализации; термостойкость до температуры 300°C ; сохранение сорбционной способности после контакта с водной фазой; использование промышленно выпускаемого и широко применяемого для создания различных сорбентов и катализаторов крупнодисперсного силикагеля марки КСКГ.

Формула изобретения

- Сорбент для улавливания летучих форм радиоактивного йода на основе силикагеля, импрегнированного азотно-кислым серебром, отличающийся тем, что 30-70% серебра находится в виде металла, полученного восстановлением ионов серебра азотсодержащими основаниями, а общее содержание серебра в сорбенте составляет 3-7 мас.%.
 25
 30
 35
 40
 45
 50