

Изследвания на повърхностните характеристики на синтетични зеолити като адсорбенти в пасивните системи за защита на АЕЦ

Виктория Томова
e-mail: vitomova7@abv.bg

Резюме

Необходимостта от обновяване и изграждане на нови пасивни системи за защита в АЕЦ е продиктувана от тежката ядрена авария във Фукушима през 2011 г. Изследванията са проведени върху синтетични зеолити от вида FAU и MFI, приложими като потенциални адсорбенти на газообразни радиоактивни продукти. Построени са експериментални изотерми на адсорбция и десорбция на изследваните образци. Чрез прилагане на модела Brunauer-Emmett-Teller (BET) е изчислена специфичната им повърхност - за FAU в интервала 780-792 m²/g, а за MFI - 303 m²/g. Чрез прилагане на ВЈН-метод е определено разпределението на порите по размер за изследваните материали. Големият дял на микропорите в структурата FAU (0.33 cm³/g) и средният им диаметър от 14.22 Å са предпоставка за приложимостта на изследваната структура като молекулно сито за сепарацията на газови молекули на радиоактивни изотопи.

Ключови думи: пасивни системи, зеолити, адсорбция, повърхност

Въведение

През 2011г. земетресение в Япония с магнитуд 9 по Рихтер и предизвиканите от него вълни цунами са причина за възникването на тежка авария в АЕЦ Фукушима 1 [1]. След пълна загуба на всички източници на електрозахранване, охлаждането на активната зона става невъзможно. Това довежда до повишаване на температурата и оголване на топлоотделящите елементи (ТОЕ). Радиоактивните продукти от повредените ТОЕ, парата и отделеният водород се изхвърлят в обема на контейнмънта. Настъпват поредица от взривове в блокове 1, 2 и 3, а по-късно възниква и пожар в блок 4. Сградите на реакторите са сериозно повредени, а горивото е частично стопено [2]. Международната скала за ядрени и радиационни събития (INES) оценява аварията с максимално ниво 7- голямо изпускане на радиоактивен материал с обширни последствия за здравето и околната среда.

След аварията във Фукушима, Международната агенция за атомна енергия препоръчва проверка и обновяване на пасивните системи за защита, които предотвратяват аварии и ограничават последиците от тях. Пасивните защити са системи за безопасност, които действат независимо от външни източници. Пример за пасивна система е системата УТ, предназначена за бързо подаване на разтвор на борна киселина в реактора за заливане и охлаждане на активната зона при авария със загуба на

топлоносител, когато налягането в първи контур падне под 5.9 МРа. Друг пример за съоръжение, работещо на пасивен принцип, е Вентури-скруберът. Той е предназначен, както за почистване на газ от примеси, така и за понижаване на налягането в хермозоната. При повишено налягане в хермозоната паро-газовата смес преминава през скрубера, налягането се понижава и сместа напуска херметичния обем. Не се създава риск от разпространение на вредни вещества, тъй като скруберът изпълнява функцията на филтър. Друг пример за пасивна защита, налична в работещи АЕЦ, е системата с рекомбинатор. Тя е изградена от платинени пластини, които играят ролята на катализатор. При авария в херметичния обем с отделяне на водород е възможно възникване на взрив. Водородните рекомбинатори позволяват окисление на водорода на повърхността на платината, при което се образува водна пара, а концентрацията на водород се понижава до нива, изключващи вероятността от взрив.

Според техническата обосновка на безопасността (ТОБ), източниците на активност, които ще бъдат изхвърлени в херметичния обем, а от там и в околната среда при най-тежката възможна авария - разкъсване на главен циркуляционен тръбопровод Ду850 и байпас на херметичния обем по данни от АЕЦ Козлодуй, са показани в Таблица 1.

Таблица 1. Източници на активност при най-тежката възможна авария- АЕЦ Козлодуй.

Изотоп	T½, [s]	Активност, [Bq]	Изотоп	T½, [s]	Активност, [Bq]
Kr-85	337 750 560	1,44E+15	I-132	8 280	7,95E+16
Kr-85m	16 128	2,62E+16	I-133	74 880	1,11E+17
Rb-86	1 612 224	1,47E+14	Xe-133	457 056	2,23E+17
Kr-87	4 560	4,96E+16	Xe-133m	189 216	7,00E+15
Kr-88	10 224	6,95E+16	I-134	3 156	1,22E+17
Rb-88	1 068	3,55E+16	Cs-134	64 964 160	1,34E+16
Kr-89	186	8,40E+16	I-135	23 796	1,04E+17
Rb-89	909	4,53E+16	Xe-135	32 688	5,50E+16
Kr-90	33	8,30E+16	Xe-135m	936	4,45E+16
Rb-90	153	4,37E+16	Cs-136	1 131 840	3,66E+15
I-129	50 795 035	2,47E+09	Cs-137	952 387 200	8,20E+15
I-131	694 656	5,55E+16	Xe-138	840	1,80E+17
Xe-131m	1 016 928	1,40E+15	Cs-138	2 004	1,00E+17

В литературата са налични данни за прилагането на пасивни защитни системи за улавяне на генерираните газообразни замърсители при надпроектна авария, базиращи се на принципа на физичната адсорбция [3]. Процесът на физична адсорбция се основава на

задържането с Ван-дер-Ваалсови сили на газови молекули върху повърхността на твърдофазни вещества. Основно изискване към даден материал, за да бъде добър адсорбент, е да има добре развита повърхност. Широко приложение като адсорбенти в практиката са намерили материали като: активен въглен, мезопорести силикати, зеолити и др.

За постигане на висок адсорбционен капацитет се прилагат вещества с голяма специфична повърхност и микро- и мезопорозна структура с дефиниран размер на порите, надвишаващ диаметъра на молекулите и адсорбата. В зависимост от диаметъра на порите веществата се класифицират като макро- >50 nm, мезо- 2-50 nm и микропорозни < 2 nm, като най-перспективни за адсорбция на молекули от газова фаза се считат материалите със смесена микро-мезопорозна структура, каквито са зеолитите.

Зеолитите представляват алуминосиликатни минерали с тримерна структурна мрежа, изградена от $[\text{SiO}_4/2]$ и $[\text{AlO}_4/2]$ - тетраедри, свързани помежду си в ъглите от техните споделени кислородни атоми. Тази пространствена мрежа оформя множество пори и кухини, създаващи огромна „вътрешна повърхност“ и „вътрешен обем“, което от своя страна обуславя спецификата на адсорбционните свойства на зеолитите. Характерна особеност е и лесната обмяна на „подвижните“ металните катиони от структурата на зеолита с други катиони от заобикалящата среда, което обуславя и йонообменните свойства на тези материали [4].

Познати са над 40 природни и над 220 синтетични структури. Синтетичните зеолити, получени от чисти изходни компоненти, тип А и X имат специфична повърхност до $900 \text{ m}^2/\text{g}$ и пори с размери от 0.5 \AA до 7.5 \AA . Зеолитите са приложими към сепарацията на газови потоци в технологични схеми на адсорбция/десорбция, управляеми чрез налягането (PSA, VSA) или температурата (TSA) на газовите потоци [5].

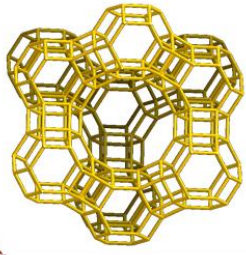
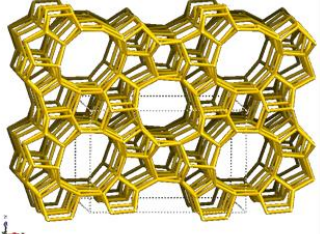
Зеолитите вече са намерили приложение при експлоатацията на АЕЦ. Те са част от системата за специализирана очистка TS20, която е предназначена за намаляване на изхвърлянията на радиоактивни инертни газове, радиоактивен йод и аерозолите от системата за продувка на първи контур. Зеолитните филтри в системата се използват за дълбоко изсушаване на газа [6].

Целта на настоящето проучване е да се определят чрез експериментални и моделни изследвания повърхностните характеристики на синтетични зеолитни материали, получени от чисти суровини, като потенциални адсорбенти на радиоактивни изотопи в пасивните системи за защита на I контур.

Материали и методи

На изследване са подложени комерсиални зеолити X и ZSM-5. В Таблица 2 са показани характерните особености на двата типа структури [7]. Изследвани са два зеолита X от различни производители - образец X 1 и образец X 2 и един зеолит ZSM-5- образец ZSM-5. Всички материали са в прахообразно състояние.

Таблица 2. Структури FAU и MFI.

Търговско име	Структура	Химична формула	Код според JCPDS	Идеализирана структура
X	FAU	$\text{NaAlSi}_{1.23}\text{O}_{4.4} \cdot 3.07\text{H}_2\text{O}$	39-0218	
ZSM-5	MFI	$[\text{Na}^+_n (\text{H}_2\text{O})_{16}] [\text{Al}_n\text{Si}_{96-n} \text{O}_{192}]$, $n < 27$	44-0002	

За целите на настоящото изследване е използвана система за измерване на повърхностните характеристики на твърди материали TriSTAR II 3020, Micromeritics, инсталирана в лабораторията по „Системи и устройства за опазване на околната среда в топлоенергийни обекти“ при ТУ-София.

Като работни газове са използвани N_2 и He с аналитична чистота (5N). Изследваните образци се зареждат в аналитични съдове и се дегазират при температура $260\text{ }^\circ\text{C}$ от хигроскопична влага и атмосферни компоненти в продължение на 2 h под непрекъснат поток от He в апарат FlowPrep 60, Micromeritics. Претеглят се на аналитична везна с точност $\pm 0.0002\text{ g}$ преди и след дегазацията и се зареждат за анализ в системата TriSTAR II 3020.

Вакуумират се до остатъчно налягане 10^{-3} mmHg , осигурено от вакуум помпа Edwards, след което се термостатират при температура 77 K , осигурена от течен азот чрез потапянето им в дюаровия съд на апарата.

Принципът на измерване на повърхностните характеристики на твърдофазни вещества чрез физична адсорбция в статични условия е демонстриран на Фигура 1.

Последователността на измерването включва следните етапи:

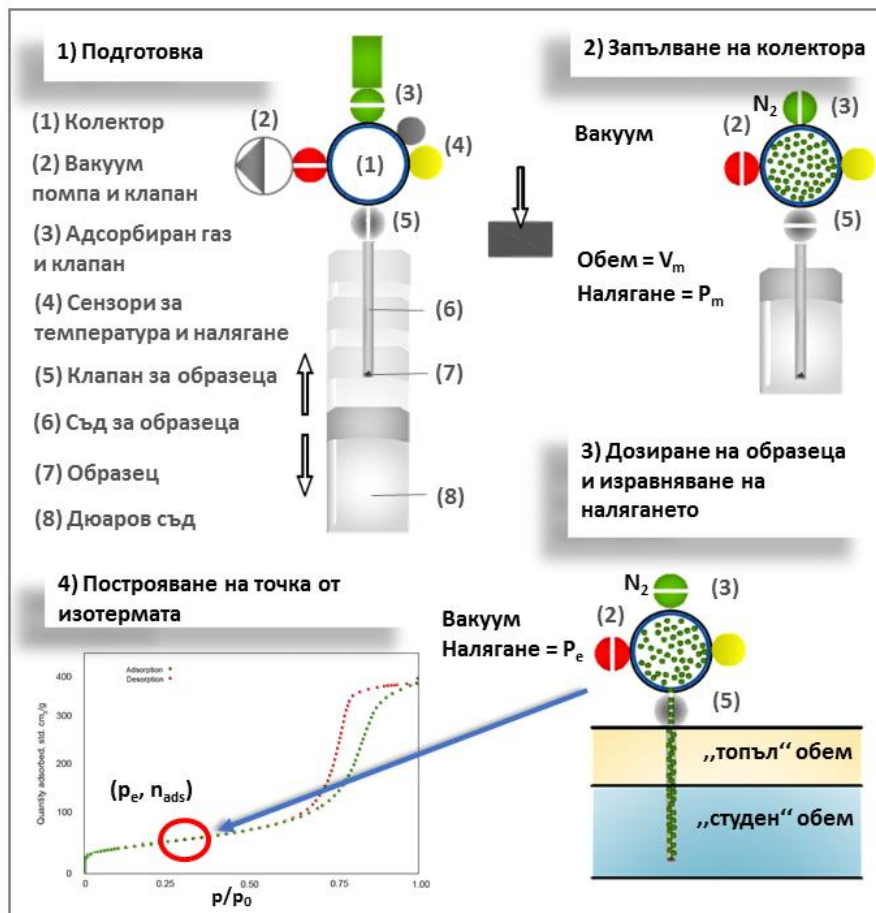
Етап 1: Подготовка на апарата за експеримент- вакуумиране на образеца:

- Клапан (3) на работния газ е затворен.
- Клапани (2) и (7) са отворени за осигуряване на вакуум в колектора и съда за пробата. Съдът за пробата е при атмосферна температура.
- При достигане на необходимия вакуум, клапани (2) и (7) се затварят, Дюаровият съд се издига и охлажда образеца до температура за анализ (77K).

Етап 2: Запълване на колектора с газ за анализ (азот). Осъществява се според уравнението на състоянието: $n_mRT = P_mV_m$

Етап 3: Дозирание на газ за анализ в образеца и построяване на точка от изотермата:

- Налягането се следи, докато достигне равновесна стойност и се записва в системата за мониторинг (p_e – равновесно налягане).
- При измерване на p_e се построява точка от изотермата с координати (p_e, n_{ads}) , където n_{ads} е количеството адсорбиран от образеца газ.
- Клапан (7) се затваря, (3) се отваря и колектора се запълва при леко повишено налягане, след което процесът на дозирание и уравнивяване на налягането се повтаря, като се построяват и останалите точки от изотермата.
- Този цикъл продължава, докато налягането на газа за анализ се доближи до налягането му на насищане при съответната температура (77K).

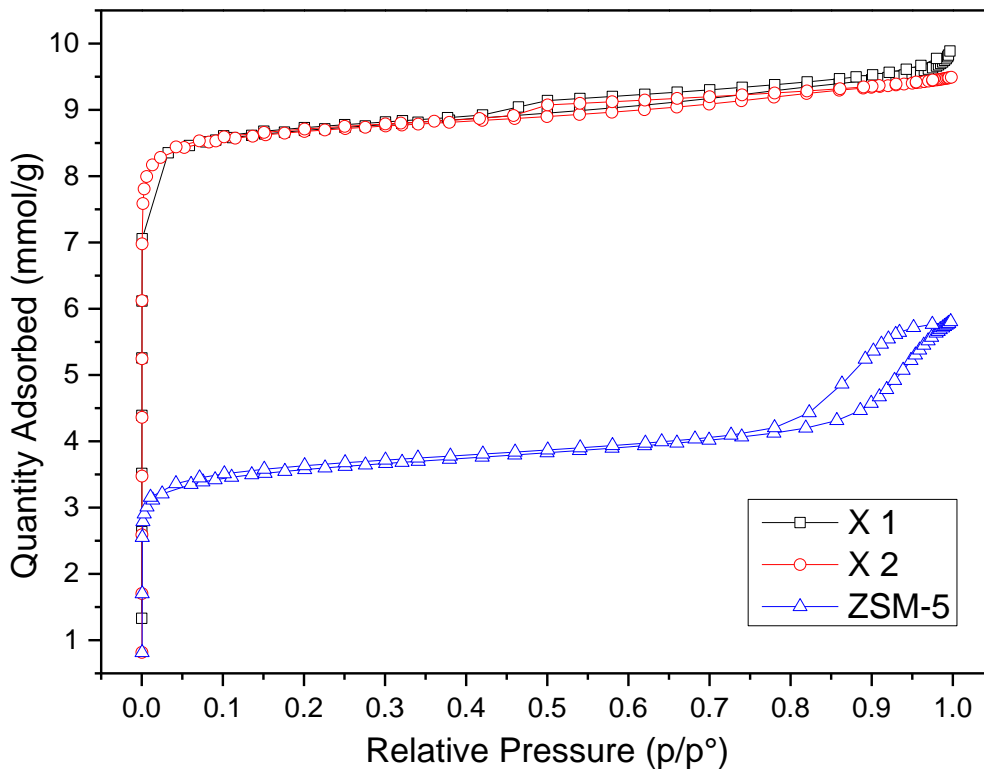


Фиг. 1. Принцип на измерване на повърхностните характеристики на твърдофазни вещества чрез физична адсорбция в статични условия.

Експериментални резултати и дискусии

Процесът на адсорбция се състои в адхезирането на флуид (адсорбат) върху повърхността на твърдо тяло (адсорбент). Взаимодействието между двете при физичен процес се обуславя от слаби Ван-дер-Валсови сили, което предполага процесът да бъде лесно обратим и чрез въвеждане на топлина или понижаване на налягането в системата, повърхността да се освободи от молекулите на адсорбата, т.е. да протече десорбция. Физичната адсорбция се изучава чрез построяване на зависимости за количеството на адсорбиран газ на повърхността на твърдия материал във функция на налягането при постоянна температура (адсорбционни изотерми), математическите модели на които позволяват да се изчислят редица повърхностни характеристики на адсорбента: специфична повърхност, обем на порите и разпределението им по размер.

Експерименталните изотерми на адсорбция и десорбция на изследваните образци са построени в 92 точки в интервала на $p/p_0 = 0.0002-0.998$ (p_0 - налягане на насищане на N_2 при $77K \approx 94kPa$). Графичните резултати са представени на Фигура 2.



Фиг. 2. Експериментални изотерми на адсорбция и десорбция на образците

Изотермите представят графично функцията между количеството адсорбиран газ (адсорбат, mmol) от единица маса твърдо вещество (адсорбент, g) и относителното

налягане p/p_0 , което е отношение между равновесното налягане (p) и налягането на насищане (p_0) при $T=77$ К.

Съществуват условно седем типа изотерми, които се описват по номенклатурата на IUPAC (1985).

Експерименталните изотерми на адсорбция и десорбция на образец X 1 и образец X 2 са еднотипни и се характеризират с изотерми от тип I с тясна хистерезисна област с H4-форма. Адсорбираното количество N_2 върху зеолита X нараства рязко при ниски относителни налягания $p/p_0 < 0.01$, запълвайки почти изцяло наличния свободен обем в порьозната структура, т.е. достигайки почти пълният капацитет на адсорбция към N_2 , след което нараства бавно, достигайки хоризонтално плато. Този ход на адсорбционната изотерма е характерен за материали с микропори, с разпределение по размер в малък диапазон. Хистерезисната област с H4 форма също може да е резултат от наличието на пори с елипсоидна форма, но в този случай те са само с микронни размери. Имайки предвид малката хистерезисна площ, описана от адсорбционните и десорбционните изотерми, може да се счита, че образци X 1 и X 2 са микропорьозни материали с дефиниран размер на порите, които са предимно цилиндрични по форма, но се установява и малък дял от овални пори. При $p/p_0 > 0.95$ адсорбционната изотерма на образец X 1 показва нарастване на концентрацията на адсорбата, което е индикатор за наличието на макропори.

Изследваният образец ZSM-5 се характеризира с изотерма от тип IV с хистерезис с H4 форма. За разлика от X 1 и X 2, адсорбцията на N_2 върху ZSM-5 зеолит протича бавно в областта на формирането на монослой (< 3.5 mmol/g) и по-бързо при по-високи стойности на p/p_0 . В междинния p/p_0 интервал протича прогресивна адсорбция до настъпването на капилярна кондензация в мезопорите на материала. Кривите на адсорбция и десорбция не съвпадат, описвайки отворени изотерми със широки хистерезисни области, които са характерни за адсорбенти с разпределение на размерите на порите в широк диапазон.

Определяне на специфичната повърхност на адсорбента (ВЕТ-метод)

Най-прилаганият подход за определяне на специфичната повърхност на микропорьозни адсорбенти от адсорбционните изотерми при физична адсорбция на газови молекули е ВЕТ-модела (Brunauer-Emmett-Teller), който се описва с у-ние 1 [8,9]:

$$\frac{1}{V[(p/p_0)-1]} = \frac{C-1}{V_m C} \left(\frac{p}{p_0} \right) + \frac{1}{V_m C}, \quad (1)$$

Където: p/p_0 – отношение на равновесното налягане и налягането на насищане на адсорбата, P_0 ; V и V_m – са съответно общия обем и обема на монослой на адсорбата при стандартни условия, cm^3/g ; C – ВЕТ-константа, свързана с енталпията на адсорбция.

У-ние (1) е приложимо при линейна зависимост $1/V[(p_0/p)-1]=f(p/p_0)$, построена на база на експериментални резултати, от която се определят наклонът на правата (A) и отрезът (I):

$$A = \frac{C-1}{V_m C}; \quad I = \frac{1}{V_m C}; \quad (2)$$

Интервалът на линейност зависи от спецификите на изследвания материал. От наклонът на правата (A) и отрезът (I) се изчисляват количеството адсорбиран газ в единичен слой V_m и BET-константата „C“:

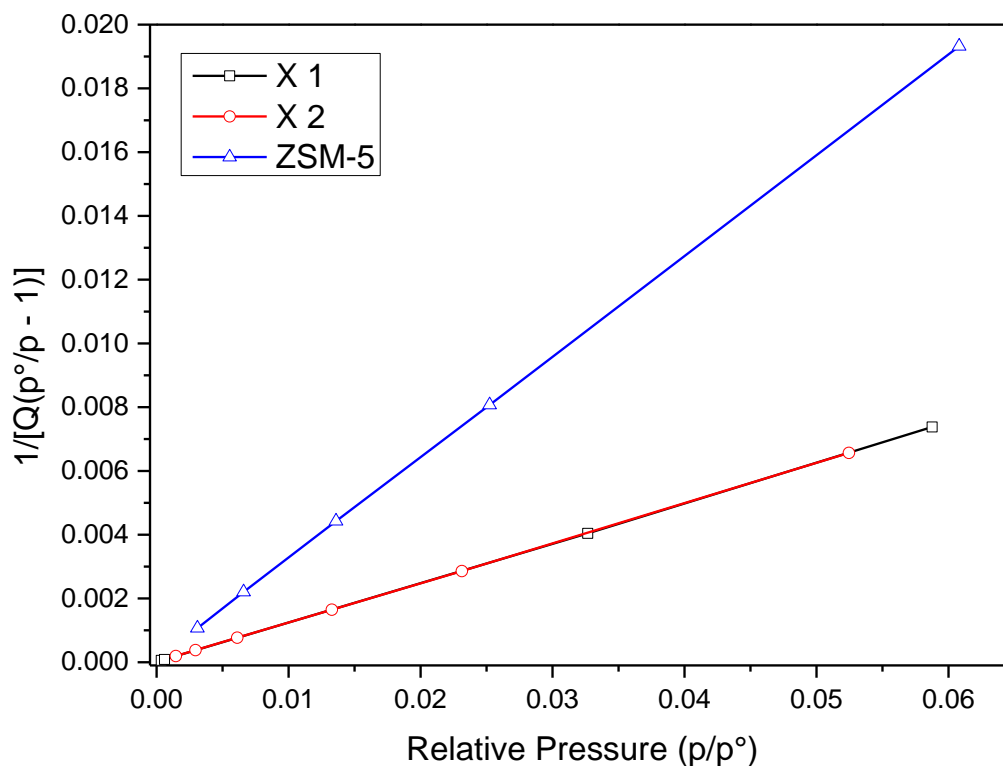
$$V_m = \frac{1}{A+I}; \quad C = 1 + \frac{A}{I} \quad (3)$$

Специфичната площ S_{BET} се определя от следното уравнение:

$$S_{BET} = \frac{V_m N \sigma}{V_M m} = \frac{0.1620 \times 6.023 \times 10^{23}}{22414 \times 10^{18} \times m \times (A+I)}, \text{ m}^2/\text{g} \quad (4)$$

N - числото на Авогадро, mol^{-1} ; σ - напречното сечение на молекулите на N_2 , nm^2 ; V_M - моларен обем, cm^3/mol ; m - масата на адсорбента, g.

От експерименталните изотерми (Фигура 2) е установен интервалът $p/p_0=0.0002-0.06$ на монослойна адсорбция, за който е построена BET-функцията (Фигура 3).



Фигура 3. Експериментални BET изотерми на образците в интервала $p/p_0=0.0002-0.06$.

Експерименталните BET изотерми на образец X 1 и образец X 2 съвпадат почти напълно, за разлика от BET изотермата на ZSM-5, която има по-голям наклон, показател за по-малка специфична площ на материала.

Изследване на порьозността на адсорбента, обем на порите и разпределението им по размер (ВЈН-метод)

Общият обем на порите се изчислява от количеството адсорбиран газ при относително налягане $p/p_0 \approx 1$, при допускане, че порите са запълнени с адсорбат в течна фаза. Математическият модел, разработен от Barret, Joyner и Helenda (ВЈН-метод) се използва за изчисляване на общия обем пори по експериментални данни от десорбционната изотерма, чрез следната зависимост [8,9]:

$$V_{pn} = \left(\frac{r_{pn}}{r_{kn} + \frac{\Delta t_n}{2}} \right)^2 (\Delta V_n - \Delta t_n \sum_{j=1}^{n-1} A c_j) \quad (5)$$

Където: r_p - радиус на пората; V_p - обем на пората; r_k - вътрешен капилярен радиус; Δt - дебелина на адсорбирания слой; A_c - площ на пората, от която десорбира физически адсорбиран газ.

Данните от десорбционната изотерма се използват и за изчисляване разпределението на обема на порите по техния диаметър при допускане на цилиндрична форма на всички пори.

Изчисленията се извършват с помощта на следното уравнение:

$$V_{\Delta m} = \Delta t_n \sum A_p - 2\pi r_n \Delta t_n \sum L_p \quad (6)$$

$\sum A_p$ и $\sum L_p$ - са съответно площта и дължината на всички пори, освободени от наличния кондензат в предишната стъпка на десорбция.

ВЈН моделът е използван за изчисляване на обема и диаметъра на наличните мезопори в образците (V_{meso} и d_{meso}).

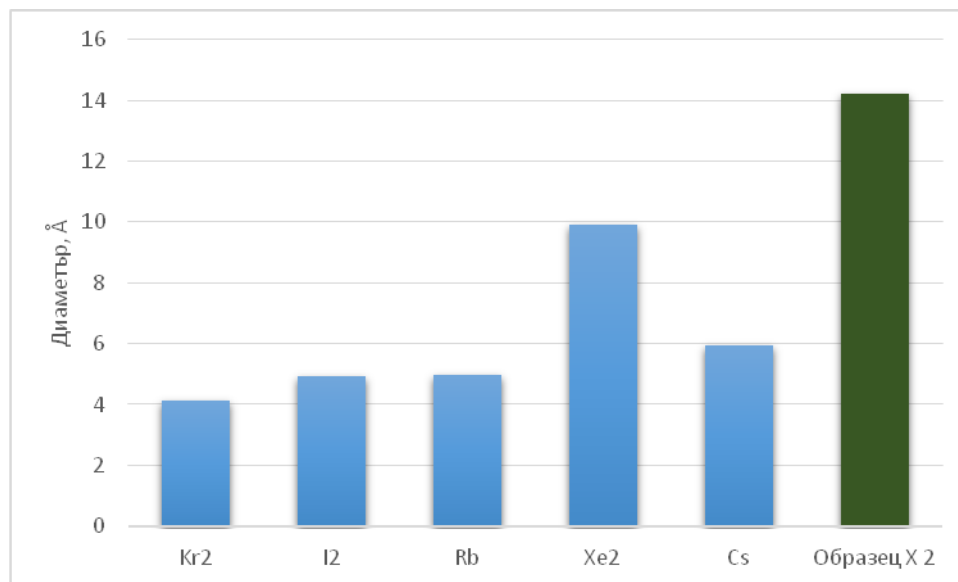
Експерименталните резултати от измерването на специфичната повърхност и порьозността на изследваните образци са обобщени в Таблица 3.

Таблица 3. Експериментални резултати.

Образец	$S_{вет},$ m^2/g	$S_{micro},$ m^2/g	$V_{total},$ cm^3/g	$V_{micro},$ cm^3/g	$V_{meso},$ cm^3/g	$d_{micro},$ Å	$d_{meso},$ Å
X 1	779.847	718.615	0.33	0.275	0.055	13.492	35.258
X 2	792.123	733.248	0.32	0.275	0.048	14.217	33.941
ZSM-5	302.950	241.598	0.18	0.097	0.083	14.070	57.336

Най-добри повърхностни характеристики и най-голям дял на микропорите се отчитат при образец X 2. Допълнителна особеност на микропорестите сорбенти е молекулноситовото им действие, което се изразява в адсорбция само на тези молекули,

чийто размер е по-малък от отворите на микропорите [4]. На Фигура 4 е представена съпоставка на измерения диаметър на микропорите при образец X2 и диаметъра на молекулите на радиоактивни газови компоненти, които биха попаднали в атмосферата при надпроектна авария.



Фигура 4. Съпоставка на измерения диаметър на микропорите при образец X 2 и диаметъра на молекулите на радиоактивни газови компоненти

Заклучение

Изследвани са повърхностни характеристики на три комерсиални зеолита. За зеолит ZSM-5 е установена смесена микро-мезопорьозна структура и обща повърхност от 302.950 m²/g. Образците със структура FAU имат два пъти по-висока специфична повърхност за образец X 1 - 779.847 m²/g и образец X 2 - 792.123 m²/g и предимно микропорьозна структура с дял на микропорите, съответно 0.921 и 0.926. Получените резултати са предпоставка за приложимостта на тези материали като адсорбенти в пасивните системи за защита на АЕЦ за улавяне на генерираните газообразни замърсители при аварии, като по-висок адсорбционен потенциал се очаква при зеолит X. Материалите с FAU структура ще бъдат подложени на последващи изследвания с цел установяване на равновесния им адсорбционен капацитет по отношение на избрани газообразни вещества.

Литература

- [1] www.bnra.bg, Агенция за ядрено регулиране
- [2] Василев Г., Ядрената енергетика и устойчивото развитие на човешката цивилизация, Тип-топ прес ООД, ISBN 978 954 723-109-2, 2013

- [3] Bakardzhiev P., Ivanov E., Wolski A., Markov D., Pichurov D., Lukanov E., CFD thermal analysis aerosol filters used in severe accident containment venting systems, Journal of BgNS International conference Nuclear power for the people, 2015
- [4] Пенчев В., Молекулни сита- зеолити, Наука и изкуство, 1973
- [5] Yang H, Xu Z, Fan M, Gupta R, Slimane RB, Bland AE, et al. Progress in carbon dioxide separation and capture: a review. Journal of Environmental Sciences 20:14-27, 2008
- [6] Министерство Российской Федерации по атомной энергии, Концерн „Росэнергоатом“, Технологические системы реакторного отделения. Часть 2. Вспомогательные системы
- [7] www.iza-structure.org, База данни на международната зеолитна асоциация
- [8] Rouquerol F., Rouquerol J., Sing K., Adsorption by powders and porous solids, Academic press London, ISBN 0-12-598920-2, 1999
- [9] Згурева Д., Бойчева С., Изследване на повърхностните характеристики на зеолити от летяща пепел като адсорбенти на въглеродни емисии, XX НК ЕМФ'2015, Том 1, 71-78, 2015