

(19)



(10) **LT 2012 065 A**

(12) **PARAIŠKOS APRAŠYMAS**

(21) Paraiškos numeris: **2012 065** (51) Int. Cl. (2011.01): **G21F 9/00**

(22) Paraiškos padavimo data: **2012 07 19**

(41) Paraiškos paskelbimo data: **2013 02 25**

(62) Paraiškos, iš kurios dokumentas išskirtas, numeris: —

(86) Tarptautinės paraiškos numeris: **PCT/JP2011/051416**

(86) Tarptautinės paraiškos padavimo data: **2011 01 26**

(85) Nacionalinio PCT lygio procedūros pradžios data: **2012 07 19**

(30) Prioritetas: **2010-015057, 2010 01 27, JP**

(71) Pareiškėjas:
HITACHI, LTD., 6-6, Marunouchi 1-chome, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8280, JP

(72) Išradėjas:
Shuichi KANNO, JP
Yasuo YOSHII, JP
Hidehiro IIZUKA, JP
Takashi NISHI, JP
Motohiro AIZAWA, JP

(74) Patentinis patikėtinis/atstovas:
Liudmila GERASIMOVIČ, IĮ „Liudmila Gerasimovič, Patentinis patikėtinis“,
Vingrių g. 13-42, LT-01141 Vilnius, LT

(54) Pavadinimas:

Radioaktyvių išmetamų dujų apdorojimo būdas, apdorojimo įranga ir priemaišas pašalinanti medžiaga

(57) Referatas:

Priemaišos, esančios išmetamose iš branduolinio reaktoriaus radioaktyviose dujose, pašalinamos, siekiant išvengti degintuve patalpinto rekombinacijos katalizatoriaus veikimo pablogėjimo. Atskleidžiamas radioaktyvių išmetamųjų dujų apdorojimo būdas, kur vandenilis ir deguonis susijungia vienas su kitu esant katalizatoriui, kai vandenilio ir deguonies yra vandens garuose, esančiuose radioaktyvių dujų, išmetamų iš branduolinės jėgainės branduolinio reaktoriaus, sudėtyje. Būdas apima stadijas, kuriose radioaktyviose išmetamose dujose (1) esančios priemaišos kontaktuoja su su priemaišas šalinančia medžiaga (5), į kurios sudėtį įeina bent viena medžiaga, pasirinkta iš grupės, susidedančios iš ZrO_2 , mežaporėto kvarco ir aktyvintosios anglies, siekiant pašalinti priemaišas; ir, pašalinus priemaišas, radioaktyvios išmetamosios dujos kontaktuoja su katalizatoriumi (2) vandenilio ir deguonies rekombinacijai.

RADIOAKTYVIŲ IŠMETAMŲJŲ DUJŲ APDOROJIMO BŪDAS, APDOROJIMO ĮRANGA IR PRIEMAIŠAS ŠALINANTI MEDŽIAGA

Išradimo sritis

- 5 Šis išradimas yra susijęs su radioaktyvių dujinių atliekų, išmetamų iš branduolinio reaktoriaus branduolinėje jėgainėje, apdorojimo būdu ir apdorojimo įranga. Šis išradimas taip pat susijęs su priemaišas pašalinančia medžiaga, skirta priemaišoms iš radioaktyvių dujinių atliekų pašalinti.

10 Išradimo technikos lygis

- Branduolinėje jėgainėje dalis reaktoriaus vandens, branduoliniame reaktoriuje vykstant radiolizei, suskyla į vandenilį ir deguonį. Vandenilis ir deguonis kartu su vandens garais, kurie yra išgarintas reaktoriaus vanduo, yra išmetami iš branduolinio reaktoriaus kaip radioaktyvios dujinės atliekos. Vandens garai, kuriuose yra vandenilio ir deguonies, praeina pro rekombinacijos katalizatorių, kur vandenilis ir deguonis vėl susijungia vienas su kitu į H_2O . Rekombinacijos katalizatorius yra patalpintas degintuve pasroviui žemiau nuo branduolinio reaktoriaus. Efektyvesnei rekombinacijos reakcijai ant katalizatoriaus pusiaukelėje tarp branduolinio reaktoriaus ir degintuvo yra papildomai įleidžiama oro. Kaip rekombinacijos katalizatorius naudojamas aliuminio oksido su platina (Pt) arba paladžiu (Pd) katalizatorius.
- 15
20

- Patentinės literatūros nuorodoje 1 [Japonijos neišnagrinėtos patentinės paraiškos publikacija Nr.2008-101207] aprašomas organinių silicio kompleksų sugavimas (sulaikymas) iš benzino frakcijos. Kai benzino frakcijoje kaip priemaišos yra organinio silicio junginiai, šiame metode kaip priemaišų šalinimo priemonė yra naudojama medžiaga, kurios sudėtyje yra aliuminio oksido ir šarminio metalo arba šarminio žemės metalo ant aliuminio oksido.
- 25

Išradimo esmė

30 Šiuo išradimu sprendžiamos problemos

- Aptikta, kad branduolinėje jėgainėje iš branduolinio reaktoriaus išmetamosios radioaktyvios dujos turi priemaišų, kurios priklauso nuo branduoliniame reaktoriuje ar pasroviui aukščiau nuo branduolinio reaktoriaus esančios įrangos eksploatavimo sąlygų, ir kad tos priemaišos nuodija rekombinacijos katalizatorių, esantį degintuve. Be to, neseniai nustatyta, kad silicio junginiai, pavyzdžiui, siloksanai, gerokai nuodija rekombinacijos
- 35

katalizatorių ir blogina katalizatoriaus veikimą, ir dėl to iš degintuvo išmetamose dujose gali būti didelė liekamoji H_2 koncentracija.

Įrangoje pasroviui aukščiau nuo degintuvo buvo naudojamos kitokios nei dabar siūlomos medžiagos ir dėl to nebuvo reikalo nagrinėti rekombinacijos katalizatoriaus nuodijimo. Atitinkamai, tokių priemonių pašalinimas nebuvo nagrinėjamas iki šiol.

Tokiomis sąlygomis, siekiant neleisti didėti H_2 koncentracijai išmetamosiose dujose ir saugiai eksploatuoti branduolinę jėgainę, atsiranda nauja problema, kaip pašalinti priemaišas, kurios yra radioaktyvių išmetamųjų dujų sudėtyje, ir neleisti nuodyti rekombinacijos katalizatoriaus degintuve bei bloginti jo veikimo.

Problemos sprendimo priemonės

Ši problema sprendžiama siūlomu išradimu. Išradimo tikslas yra pateikti radioaktyvių išmetamųjų dujų apdorojimo būdą, apdorojimo įrangą ir priemaišas šalinančią medžiagą, kurie leistų eksploatuoti branduolinę jėgainę, pernelyg nedidinant H_2 koncentracijos išmetamose iš degintuvo dujose.

Šiame išradime kaip problemos sprendimo priemonė pateikiamas radioaktyvių išmetamųjų dujų apdorojimo būdas, kurio esmė apibūdinama žemiau.

Šis būdas yra radioaktyvių išmetamųjų dujų apdorojimo būdas, kuriame vandenilis ir deguonis susijungia vienas su kitu, naudojant katalizatorių, vandeniliui ir deguoniui esant vandens garuose, kurių yra radioaktyviose dujose, išmetamose iš branduolinio reaktoriaus branduolinėje jėgainėje. Būdas apima stadijas, kuriose radioaktyviose išmetamose dujose esančios priemaišos kontaktuoja su priemaišas šalinančia medžiaga, kurios sudėtyje yra bent viena medžiaga iš grupės, susidedančios iš ZrO_2 , mezoporėto kvarco ir aktyvintosios anglies, siekiant pašalinti priemaišas; ir, pašalinus priemaišas, radioaktyvios išmetamosios dujos kontaktuoja su rekombinacijos katalizatoriumi, siekiant vandenilio ir deguonies rekombinacijos.

Kitas išradimo aspektas atskleidžia priemaišas šalinančią medžiagą, skirtą priemaišoms, esančioms iš branduolinio reaktoriaus branduolinėje jėgainėje išmetamose radioaktyviose dujose, šalinti. Priemaišas šalinanti medžiaga apima bent vieną medžiagą, pasirinktą iš grupės, susidedančios iš ZrO_2 , mezoporėto kvarco ir aktyvintosios anglies.

Dar vienas išradimo objektas yra įranga radioaktyvioms išmetamosioms dujoms apdoroti, kuri iš esmės apibūdinama žemiau.

Ši įranga yra įranga radioaktyvioms išmetamosioms dujoms apdoroti. Įranga apima
 5 degintuvą, įskaitant rekombinacijos katalizatoriaus sluoksnį, skirtą vandeniliui ir deguoniui
 susijungti vienam su kitu, kur vandenilis ir deguonis būna vandens garuose, esančiose
 radioaktyviose dujose, išmetamose iš branduolinio reaktoriaus branduolinėje jėgainėje;
 esantį prieš degintuvą išmetamųjų dujų išankstinio pašildymo šildytuvą radioaktyvių
 išmetamųjų dujų pašildymui; ir priemaišų šalinimo sluoksnį tarp išmetamųjų dujų
 10 išankstinio pašildymo šildytuvo ir degintuvo, kur priemaišų šalinimo sluoksnis apima
 priemaišas šalinančią medžiagą, į kurios sudėtį įeina bent viena medžiaga, pasirinkta iš
 grupės, susidedančios iš ZrO_2 , mezoporėto kvarco ir aktyvintosios anglies.

Iš kitos pusės, šiame išradime taip pat pateikiama įranga radioaktyvioms išmetamoms
 15 dujoms apdoroti, kuri iš esmės apibūdinama žemiau.

Ši įranga yra radioaktyvių išmetamųjų dujų apdorojimo įranga. Įranga apima degintuvą,
 įskaitant rekombinacijos katalizatoriaus sluoksnį, skirtą vandeniliui ir deguoniui susijungti
 vienam su kitu, kur vandenilis ir deguonis būna vandens garuose, esančiuose
 20 radioaktyviose dujose, išmetamose iš branduolinio reaktoriaus branduolinėje jėgainėje; ir
 degintuvą papildomai turi priemaišų šalinimo sluoksnį, apimantį priemaišas šalinančią
 medžiagą, į kurios sudėtį įeina bent viena medžiaga iš grupės, susidedančios iš ZrO_2 ,
 mezoporėto kvarco ir aktyvintosios anglies. Priemaišų šalinimo sluoksnis ir rekombinacijos
 katalizatoriaus sluoksnis yra išdėstyti tokiu būdu, kad radioaktyvios išmetamosios dujos
 25 praeitų degintuve pro tuos sluoksnius nustatyta tvarka.

Išradimo privalumai

Šis išradimas leidžia saugiai eksploatuoti branduolinę jėgainę, nesukeliant H_2
 koncentracijos padidėjimo išmetamose dujose ties degintuvo išleidimo anga net kai iš
 30 branduolinio reaktoriaus išmetamose radioaktyviose dujose yra priemaišų.

Trumpas brėžinių aprašymas

Fig.1 pateikta diagrama, kurioje palygintos H_2 koncentracijos vamzdinio reaktoriaus
 išleidime, siekiant parodyti priemaišas šalinančių medžiagų pagal išradimą savybes;

Fig.2 pateikta diagrama, parodanti H_2 koncentracijos ties vamzdinio reaktoriaus išleidimu kitimą laike, padidinus priemaišas šalinančios medžiagos kiekį;

Fig.3 yra degintuvo skerspjūvis, iliustruojantis galimą priemaišas šalinančios medžiagos išdėstymą radioaktyvių išmetamųjų dujų apdorojimo įrangoje pagal šį išradimą;

- 5 Fig.4 yra degintuvo skerspjūvio ir priemaišų šalinio sluoksnio vaizdas, iliustruojantis kitokį priemaišas šalinančios medžiagos galimą išdėstymą radioaktyvių išmetamųjų dujų apdorojimo įrangoje pagal šį išradimą;

Fig.5 pateikta iš branduolinio reaktoriaus išmetamų dujų apdorojimo proceso schema;

Fig.6 pavaizduotas priemaišų šalinimo medžiagos temperatūros ir D5 mažėjimo greičio

- 10 ryšys, siekiant parodyti priemaišas šalinančios medžiagos pagal šį išradimą savybes; ir

Fig.7 parodyta siloksano turinčios terpės apdorojimo proceso schema.

Detalus išradimo aprašymas

Igyvendinimo pavyzdžiai

15

Kai priemaišos, esančios radioaktyviose išmetamose dujose (dujinėse atliekose), daugiausiai sudarytose iš vandens garų, patenka į degintuvo rekombinacijos katalizatoriaus sluoksnį ir apnuodija rekombinacijos katalizatorių, H_2 koncentracija iš degintuvo išmetamose dujose pasilieka didelė. Siekiant saugiai eksploatuoti branduolinę

20 jėgainę, negalima leisti, kad H_2 koncentracija išmetamosiose dujose didėtų. Tuo tikslu reikia pašalinti priemaišas iš radioaktyvių išmetamų dujų prieš katalizatorių nuodijančiam komponentui priemaišose patenkant į rekombinacijos katalizatoriaus sluoksnį.

- Po intensyvių ir nuodugnių tyrimų išradimo autoriai aptiko, kad priemaišas iš radioaktyvių
- 25 išmetamų dujų galima pašalinti, taip sumažinant katalizatoriaus veikimo pablogėjimą, jeigu reikiamomis sąlygomis priemaišos kontaktuotų su priemaišas šalinančia medžiaga prieš radioaktyvioms išmetamoms dujoms patenkant į rekombinacijos katalizatoriaus sluoksnį. Radioaktyvių išmetamų dujų apdorojimo būde, apdorojimo įrangoje ir priemaišas šalinančioje medžiagoje pagal šį išradimą galima naudoti įvairius katalizatorius, nekeičiant
- 30 rekombinacijos katalizatoriaus.

- Priemaišų šalinimui geriau naudoti tokias medžiagas, kurios gali pašalinti priemaišas net tokioje atmosferoje, kurioje yra didelė vandens garų koncentracija. Radioaktyvių išmetamųjų dujų, kurias reikia apdoroti degintuve, sudėtis ženkliai skiriasi nuo įprastų
- 35 apdorojamų dujų, kadangi didžiąją radioaktyvių išmetamųjų dujų dalį sudaro vandens

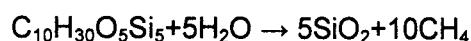
- garai, t.y., apie 98 tūrio procentus radioaktyvių išmetamų dujų. Likusi dalis, keli procentai radioaktyvių išmetamų dujų, apima H_2 ir O_2 , susidarę po skilimo radiolizės metu, ir N_2 , esantis ore, kuris įleidžiamas pasroviui aukščiau nuo degintuvo. Dėl šių priežasčių galima teigti, kad egzistuoja optimalios priemaišas šalinančios medžiagos, o kitos medžiagos, atvirkščiai, gali pabloginti katalitines savybes. Priemaišas šalinančių medžiagų pavyzdžiai apima medžiagas, kurių sudėtyje yra bent viena medžiaga, pasirinkta iš grupės, susidedančios iš ZrO_2 , mezoporėto kvarco ir aktyvintos anglies. Iš šių medžiagų pirmenybė teikiama ZrO_2 ir mezoporėtam kvarcui, nes jų sudėtyje nėra anglies.
- 10 Priemaišas šalinančią medžiagą geriau naudoti tinkamoje temperatūroje. Konkrečiai, priemaišas šalinančią medžiagą geriausia naudoti, esant darbinei temperatūrai nuo $100^{\circ}C$ iki $500^{\circ}C$. Kai priemaišas šalinanti medžiaga naudojama žemesnėje nei $100^{\circ}C$ temperatūroje, jos poveikis gali nepasiekti norimo efektyvumo dėl vandens garų kondensavimosi radioaktyviose išmetamose dujose. Darbinės temperatūros viršutinė riba yra optimaliai $500^{\circ}C$ arba mažesnė, priklausomai nuo naudojamos sistemos, taip kad pašildytą visą radioaktyvią dujinę medžiagą.

- Aktyvintas anglis ar mezoporėtą kvarcą, jei jie naudojami kaip priemaišas šalinanti medžiaga virš rekombinacijos katalizatoriaus sluoksnio degintuve (radioaktyvių išmetamų dujų sraute pasroviui aukščiau nuo rekombinacijos katalizatoriaus sluoksnio), geriau naudoti $200^{\circ}C$ ar žemesnėje darbinėje temperatūroje. Naudojant aktyvintą anglį arba mezoporėtą kvarcą aukštesnėje nei $200^{\circ}C$ darbinėje temperatūroje, gali pakilti radioaktyvių išmetamų dujų srauto per rekombinacijos katalizatorių temperatūra, kas gali neigiamai veikti rekombinacijos katalizatoriaus savybes dėl rekombinacijos reakcijos metu generuojamos šilumos. Priemaišas šalinančios medžiagos temperatūrą gali pakilti dėl rekombinacijos reakcijos, vykstančios virš rekombinacijos katalizatoriaus, išskiriamos šilumos. Pernelyg pakilus temperatūrai dėl radiacijos veikimo, priemaišas šalinanti medžiaga gali atpalaiduoti sulaikytas priemaišas.

- 30 Priemaišas šalinanti medžiaga, nebūdama degintuve, gali būti naudojama temperatūroje, kuri yra lygi arba žemesnė už priemaišas šalinančios medžiagos atsparumo karščiui temperatūrą. Tačiau net ir šiuo atveju priemaišas šalinančią medžiagą geriau naudoti $500^{\circ}C$ ar žemesnėje darbinėje temperatūroje, kad būtų pašildoma visa radioaktyvi dujinė terpė. Jei priemaišas šalinanti medžiaga naudojama $200^{\circ}C$ ar aukštesnėje darbinėje temperatūroje, reikėtų įrengti aušintuvą, pavyzdžiui, šilumokaitį, patalpinamą tarp

priemaišų pašalinimo sluoksnio ir rekombinacijos katalizatoriaus sluoksnio, t.y., padėtyje iki radioaktyvių išmetamų dujų srautui patenkant į degintuvą.

- 5 Jei ZrO_2 ar TiO_2 naudojami kaip priemaišas šalinanti medžiaga, ją geriau naudoti $180^\circ C$ ar aukštesnėje temperatūroje, kad įvyktų siloksanų skilimas. Esant vandens garams, priemaišas šalinanti medžiaga gali hidrolizuoti siloksanus. Pavyzdžiui, toks siloksanas kaip $C_{10}H_{30}O_5Si_5$ (D5), skyla pagal tokią reakciją:



10

- Jei ZrO_2 ar TiO_2 naudojamos kaip priemaišas šalinanti medžiaga, ją geriau naudoti žemesnėje kaip $700^\circ C$ temperatūroje. Naudojant tokią priemaišas šalinančią medžiagą aukštoje temperatūroje, ant priemaišas šalinančios medžiagos paviršiaus esantis SiO_2 lengvai polimerizuojasi, sudarydamas padengiantį sluoksnį. Taigi, jei tokia priemaišas
- 15 šalinanti medžiaga naudojama temperatūroje nuo $700^\circ C$ iki $750^\circ C$, ant priemaišas šalinančios medžiagos paviršiaus gali susidaryti dangos sluoksnis. Kai priemaišas šalinanti medžiaga naudojama virš (pasroviui aukščiau nuo) rekombinacijos katalizatoriaus sluoksnio degintuve aukštesnėje nei $200^\circ C$ darbinėje temperatūroje,
- 20 aukštesnės temperatūros, ir tai gali gadinti rekombinacijos katalizatorių dėl rekombinacijos reakcijos metu generuojamos šilumos.

- Rekombinacijos katalizatorių geriau naudoti $600^\circ C$ ar žemesnėje temperatūroje, o geriausia naudoti $500^\circ C$ ar žemesnėje temperatūroje. Rekombinacijos katalizatorius, jei
- 25 jis naudojamas aukštesnėje nei $600^\circ C$ temperatūroje, gali veikti nepakankamai efektyviai dėl padidėjusio aktyvaus katalitinio komponento sukepinimo. Šilumos generavimasis rekombinacijos reakcijos metu priklauso nuo H_2 kiekio, patenkančio į rekombinacijos katalizatorių. Įvertinant H_2 kiekį, kurį reikia apdoroti, turi būti nustatyta tokia priemaišas šalinančios medžiagos temperatūra, kad rekombinacijos katalizatoriaus darbinė
- 30 temperatūra būtų $600^\circ C$ arba žemesnė. Priemaišas šalinanti medžiaga, nebūdama degintuve, gali būti naudojama $200^\circ C$ arba aukštesnėje temperatūroje. Šiuo atveju reikėtų įrengti aušintuvą, pavyzdžiui, šilumokaitį, kuris patalpinamas tarp priemaišų pašalinimo sluoksnio ir rekombinacijos katalizatoriaus sluoksnio, t.y., kurio padėtis būtų iki radioaktyvių išmetamų dujų srauto patekimo į degintuvą.

35

Jei medžiaga, pasižyminti skaldymo aktyvumu po priemaišų sulaikymo padidintoje darbinėje temperatūroje, panašiai kaip su ZrO_2 , yra naudojama kaip priemaišas šalinanti medžiaga, reikia, kad ši medžiaga turėtų vieną ar daugiau rūgštinių centrų, įvertinant jos chemines savybes. Pageidautina, kad medžiaga turėtų didelį skaičių rūgštinių centrų paviršiaus ploto vienetui.

NH_3 adsorbcijos metodas yra žinomas kaip bendras rūgštinių centrų skaičiaus medžiagoje nustatymo metodas. Rūgštinių centrų skaičius, tenkantis paviršiaus ploto vienetui, apskaičiuojamas pagal rūgštinių centrų skaičių, gautą naudojant NH_3 adsorbcijos metodą ir remiantis konkrečios medžiagos specifinio paviršiaus ploto matavimais, atliktais BET metodu. Aukščiau minėto ZrO_2 rūgštinių centrų skaičius ploto vienetui yra $0,0064 \text{ mmol/m}^2$, ir pageidautina, kad čia naudojama medžiaga turėtų didesnį rūgštinių centrų skaičių paviršiaus ploto vienetui, negu ši reikšmė. TiO_2 , turintis $0,0051 \text{ mmol/m}^2$ rūgštinių centrų skaičių paviršiaus ploto vienetui, laikomas pasižyminčiu panašiu į ZrO_2 poveikiu, nors šios medžiagos rūgštinių centrų skaičius paviršiaus ploto vienetui yra mažesnis. ZSM-5 rūgštinių centrų skaičius paviršiaus ploto vienetui yra $0,0017 \text{ mmol/m}^2$. Laikoma, kad medžiagos, kurių rūgštinių centrų skaičius paviršiaus ploto vienetui yra maždaug šiame intervale, gali pasižymėti panašiu poveikiu, tačiau poveikis gali skirtis priklausomai nuo darbinės temperatūros. Kitų medžiagų, turinčių $0,0017 \text{ mmol/m}^2$ ar didesnį rūgštinių centrų skaičių ploto vienetui pavyzdžiai apima aktyvintą aliuminio oksidą. Kiekviena iš šių medžiagų gali būti naudojama derinyje su antru komponentu, kad turėtų didesnį rūgštinių centrų skaičių. Rūgštinių centrų skaičiai nustatomi toliau aprašytu būdu.

Priemaišas šalinančios medžiagos rūgštinių centrų skaičius šiame išradime buvo nustatomas, naudojant katalitinį analizatorių (BELCAT-A, pagamintą Bel Japan, Inc.). Priemaišas šalinanti medžiaga buvo paruošta, smulkiai sutrinant į miltelius bandomojo pavyzdžio daleles, kurių diametras buvo nuo 0,5 to 1,0 mm. Bandomojo pavyzdžio kiekis buvo 0,05 g. Matavimai apėmė parengiamąją stadiją, NH_3 adsorbcijos stadiją, ir programuotos temperatūros desorbcijos stadiją.

Parengiamojoje stadijoje kaip apdorojimo dujos buvo naudojamos cirkuliuojančios helio (He) dujos, kurių srauto greitis buvo 50 ml/min , pavyzdžio temperatūrą pakeliant nuo kambario temperatūros iki 500°C 10°C/min . greičiu, po to išlaikant 60 minučių 500°C temperatūroje. Po to bandomasis pavyzdys natūraliu būdu ataušinamas iki 100°C .

NH₃ adsorbcijos stadijoje naudojo 50 ml/min He, kurio sudėtyje yra 5 tūrio procentų NH₃ koncentracija, cirkuliaciją 100°C temperatūroje 30 min. Po NH₃ adsorbcijos cirkuliuojančios dujos buvo pakeistos grynu He, ir grynos He dujos cirkuliavo dar 15 minučių, esant srauto greičiui 50 ml/min.

5

Programuotos temperatūros desorbcijos stadijoje cirkuliuojančių He dujų srauto greitis buvo 30 ml/min, bandomojo pavyzdžio temperatūra padidinant nuo 100°C iki 700°C 10°C/min. greičiu. Temperatūrai pasiekus 700°C, bandomasis pavyzdys buvo išlaikomas 2 valandas. Temperatūros kilimo metu desorbuoto NH₃ kiekis buvo matuojamas dujų chromatografiniu analizatoriumi. Dujų chromatografiniame analizatoriuje He cirkuliavo kaip nešiklio dujos, esant srauto greičiui 30 ml/min. Nenaudojant įkrautinės kolonėlės, matuojamos dujos buvo tiesiogiai įleistos į šiluminio laidumo detektorių (TCD). Detektoriaus temperatūra buvo nustatyta 100°C.

10

15 Priemaišas šalinančios medžiagos gali būti naudojamos siloksano sukkelto rekombinacijos katalizatorių nuodijimo slopinimui branduolinėse jėgainėse, izoliacijos gedimų dėl siloksanų patekimo ant elektros relių sumažinimui, optinių produktų apsitraukimo migla, pridėjus siloksanų, sumažinimui ir dangos medžiagos atsiskyrimo dėl siloksanų patekimo ant dengiamo paviršiaus sumažinimui. Kadangi siloksanų yra įvairių medžiagų, pavyzdžiui, sausų valiklių, šampūnų, kosmetikos priemonių, silikono vamzdelių ir silikono tepalų sudėtyje, naudojant šias medžiagas, aplinkoje gali susidaryti siloksanų turinti medžiaga. Priemaišas šalinančios medžiagos taip pat gali būti naudojamos tokių siloksano turinčių medžiagų susidarymo slopinimui.

20

25 Fig. 7 pateikta apdorojimo sistemos srauto diagrama. Srautas, kurio sudėtyje yra siloksano, arba srautas, einantis pro siloksano šaltinį 100, praeina pro priemaišų šalinimo sluoksnį 101, kuriame yra priemaišas šalinančios medžiagos, o po to srautas patenka į įrenginį 102, apsaugotiną nuo apnuodijimo siloksanu, ir yra išleidžiamas.

30 Priemaišų, esančių radioaktyviose išmetamose dujose, pavyzdžiai apima silicio junginius, pavyzdžiui, siloksanus. Siloksanai yra junginiai, kuriuose baziniai struktūros fragmentai - OSi(CH₃)₂- yra paeiliui sujungti vienas su kitu. Galiausiai siloksanai suformuoja ciklinę struktūrą. Kiekvieno junginio dydį apsprendžia bazinių struktūrinių fragmentų skaičius. Pavyzdžiui, D5 žymi ciklinį junginį, turintį penkis bazinius struktūros fragmentus.

35 Dažniausiai įprasti metodai taikomi nuo maždaug D3 iki maždaug D8 dydžio junginiams.

Tačiau šis išradimas gali būti taikomas taip pat junginiams, kurie turi priemaišų, turinčių du ar mažiau bazinių struktūrinių fragmentų. Laikoma, kad junginiai, turintys du ar mažiau bazinių struktūrinių fragmentų, negali suformuoti ciklinės struktūros ir turi linijinę struktūrą su -OH galiniais užbaigimais.

5

Kitokių nei silicio junginiai priemaišų pavyzdžiai apima angliavandenilius, sieros rūgšties junginius, chloro turinčius junginius ir fluoro turinčius junginius. Žemiau pateiktuose išradimo įgyvendinimo pavyzdžiuose aprašyti bandymai, atlikti naudojant silicio junginį kaip tipinį priemaišų pavyzdį. Tačiau šis išradimas pasižymi tokiais pačiais privalumais,

10 įveikdamas net ir minėtas kitokias priemaišas.

Priemaišas šalinanti medžiaga optimaliai turi turėti didesnę specifinę paviršiaus plotą. Priemaišas šalinanti medžiaga, turinti struktūrą, apimančią mikroporas ir/arba mezoporas, gali turėti didelį specifinę paviršiaus plotą ir gali sulaikyti didesnę kiekį priemaišų.

15

Priemaišas šalinanti medžiaga, pavyzdžiui, ZrO_2 gali būti patalpinta ant pagrindo medžiagos, turinčios didelį specifinę paviršiaus plotą, kas būdinga aliuminio oksidui, TiO_2 , ceolitui ar mezoporėtam kvarcui. Priemaišas šalinanti medžiaga taip pat gali sudaryti derinius su bet kuriuo iš šių komponentų; tokiu būdu suformuojamas daugiakomponentis oksidas, kad turėtų didesnę specifinę paviršiaus plotą.

20

Priemaišas šalinanti medžiaga, kai ji pasirinkta atsižvelgiant į paviršiaus hidrofobiškumą arba hidrofiliškumą, daug efektyviau sulaiko siloksaną. Pavyzdžiui, reguliuojant ZrO_2 ar mezoporėto kvarco paviršiaus savybes, priemaišas šalinanti medžiaga gali palaikyti (sustiprinti) hidrofilinį komponentą, tokį kaip Ni, Zn, W, Fe, Co, Ce arba Ti; arba

25

priemaišas šalinanti medžiaga gali palaikyti hidrofobinį komponentą, pavyzdžiui, fluorą (F) arba organinę grupę, įskaitant metilo grupę. Siloksanai, turintys hidrofiliškas Si grupes ir hidrofobines organines grupes, pasižymi efektyvesniu Si grupių su padidintu hidrofiliškumu surišimu, taip pat jis pasižymi efektyvesniu organinių grupių su padidintu hidrofobiškumu surišimu. Priemaišas šalinanti medžiaga gali sustiprinti tiek hidrofobinį

30 komponentą, tiek ir bazinį komponentą.

Fig. 5 parodyta iš branduolinio reaktoriaus išmetamų dujų srauto apdorojimo diagrama. Vandens garai (įskaitant H_2 ir O_2), esantys branduoliniame reaktoriuje generuojamose radioaktyviose išmetamose dujose, naudojami turbinai sukurti. Radioaktyvios išmetamos

35 dujos (dujinės atliekos) po turbinos sukimo pašildomos iki iš anksto nustatytos

temperatūros išmetamų dujų šildytuve ir įleidžiamos į degintuvą. Degintuve H_2 susijungia su O_2 , sudarant H_2O (vandens garus). Išmetamose dujose esantys vandens garai, praėję pro degintuvą, kondensuojasi į vandenį kondensatoriuje, ir po to vanduo pašalinamas iš likusių išmetamų dujų drėgmę pašalinančiame aušintuve.

5

Šio išradimo pavyzdžiai detaliau iliustruoti žemiau. Reikia pažymėti, kad šie pavyzdžiai neinterpretuoti taip, kad apribotų šio išradimo apsaugos apimtį.

10 1 PAVYZDYS

Šiame pavyzdyje kaip priemaišas šalinančios medžiagos buvo paruoštos ZrO_2 (Medžiaga 1), mezoporėtas kvarcas (Medžiaga 2) ir aktyvintosios anglis (Medžiaga 3). Lyginamaisiais priemaišas šalinančių medžiagų pavyzdžiais buvo naudojamos medžiagos TiO_2 (Lyginamoji medžiaga 1) ir ZSM-5 (Lyginamoji medžiaga 2).

15

<Medžiaga 1> ZrO_2

Cirkonio nitrato dihidratas (reagentas, kurį komerciniu būdu tiekia Wako Pure Chemical Industries, Ltd.) atmosferinėmis sąlygomis buvo deginamas (kalcinuojamas) 2 valandas $500^\circ C$ temperatūroje, siekiant gauti ZrO_2 . Milteliai po kalcinavimo buvo suspausti, naudojant 500 kgf/cm^2 , smulkiai sutrinti piestoje ir granuluoti į granules, kurių dydis nuo 0,5 iki 1,0 mm.

20

<Medžiaga 2> Mezoporėtas kvarcas

Mezoporėtas kvarcas (produktas, kurį komerciniu būdu tiekia SUD-CHEMIE CATALYSTS JAPAN, INC.) buvo 2 valandas džiovinamas $120^\circ C$ temperatūroje. Milteliai po džiovavimo suspausti, naudojant 200 kgf/cm^2 , smulkiai sutrinti piestoje ir granuluoti į granules, kurių dydis - nuo 0,5 iki 1,0 mm.

25

<Medžiaga 3> Aktyvintosios anglis

Aktyvintosios anglis (Sferinė Shirasagi DX7-3 (diametras nuo 0,5 iki 3,0 mm), kurias komerciniu būdu tiekia Takeda Pharmaceutical Co., Ltd.) buvo džiovinamos 2 valandas $120^\circ C$ temperatūroje. Po džiovavimo aktyvinta anglis buvo smulkiai sutrinta piestoje ir granuluota į granules, kurių dydis - nuo 0,5 iki 1,0 mm.

30

35 <Lyginamoji medžiaga 1> TiO_2

Titano dioksidas TiO_2 , kurio dalelių diametras nuo 2 iki 4 mm (CS-200S-24, komerciniu būdu tiekiamas Sakai Chemical Industry Co., Ltd.), buvo smulkiai sutrintas piestoje ir granuluotas į granules, kurių dydis - nuo 0,5 iki 1,0 mm.

5 <Lyginamoji medžiaga 2> ZSM-5

ZSM-5 (H-MFI-240, komerciniu būdu tiekama SUD-CHEMIE CATALYSTS JAPAN, INC.) buvo suspausta 500 kgf/cm^2 , smulkiai sutrinta piestoje ir granuluota į granules, kurių dydis - nuo 0,5 iki 1,0 mm.

10 2 PAVYZDYS

Šiame pavyzdyje į reakcijos dujas kaip priemaišos buvo įmaišyta siloksano, ir buvo tiriamas priemaišas šalinančių medžiagų, paruoštų pagal 1 pavyzdį, poveikis. Konkrečiai, reakcijos dujos su įmaišytu siloksanu buvo įleistos į vamzdinį reaktorių, turintį priemaišų šalinimo sluoksnį ir rekombinacijos katalizatoriaus sluoksnį, ir buvo matuojama H_2 koncentracija ties vamzdinio reaktoriaus išėjimu. Vamzadiniame reaktoriuje priemaišų pašalinimo sluoksnis buvo suformuotas su priemaišas šalinančia medžiaga, tuo tarpu rekombinacijos katalizatoriaus sluoksnis buvo įkrautas su rekombinacijos katalizatoriumi.

Reakcijos dujos buvo gautos, 2,4 ml/min vandens išgarinant į vandens garus vandens garų generatoriuje, sumaišius vandens garus su 97 ml/min H_2 ir 48,3 ml/min O_2 , ir prileidus į mišinį 17,7 ml/min oro. Reakcijos dujos buvo įleistos į rekombinacijos katalizatoriaus sluoksnį 150°C temperatūroje. Katalizatoriaus kiekis ir reakcijos dujų kiekis buvo nustatyti taip, kad erdvinis greitis lygtyje (1) būtų lygus 109400 h^{-1} , o linijinis greitis lygtyje (2) būtų $0,297 \text{ m/s}$:

25

$$\text{Erdvinis greitis } (\text{h}^{-1}) = (\text{Reakcijos dujų kiekis } (\text{ml/h}^{-1})) / (\text{Katalizatoriaus kiekio } (\text{ml})) \quad (1)$$

$$\text{Linijinis greitis } (\text{m/s}) = (\text{Reakcijos dujų srauto greitis } (\text{m}^3/\text{s})) / (\text{Katalizatoriaus skerspjūvio ploto } (\text{m}^2)) \quad (2)$$

30

Vamzadiniame reaktoriuje metalo katalizatorius – Pt ant Al_2O_3 - buvo įkrautas centre išilgine kryptimi, kaip rekombinacijos katalizatorius, sudarant rekombinacijos katalizatoriaus sluoksnį. Toliau ant metalo katalizatoriaus buvo uždėtas vielinis tinklelis (pasroviui aukščiau reakcijos dujų sraute), o priemaišas šalinanti medžiaga buvo įkrauta ant vielinio tinklelio, kad sudarytų priemaišų pašalinimo sluoksnį. Vielinis tinklelis buvo

35

patalpintas taip, kad neleistų priemaišas šalinančiai medžiagai nukristi žemyn (pasroviui žemiau reakcijos dujų sraute). Reakcijos dujos, įleistos į vamzdinį reaktorių, pirmiausia praeidavo pro priemaišas šalinantį sluoksnį, ir po to - pro rekombinacijos katalizatoriaus sluoksnį, ir pasiekdavo išleidimo angą.

5

H₂ koncentracija reakcijos dujose, joms praėjus pro rekombinacijos katalizatoriaus sluoksnį, buvo matuojama, ataušinus reakcijos dujas ledu šaldomoje aušinimo talpoje, kad vandens garai kondensuotųsi į vandenį, ir įleidžiant liekamasias dujas į chromatografinį analizatorių (GC-4000, pagamintas GL Sciences Inc.) su įrengtu impulsiniu išleidimo detektorium (PDD). PDD buvo naudojamas helio jonizacijos detektoriaus (HID) režime. 100 µl bandomųjų dujų (reakcijos dujų, praėjusių pro rekombinacijos katalizatoriaus sluoksnį) buvo išsiurbta siurbliu. Dujinis chromatografas buvo nustatytas taip, kad dujos būtų įleidžiamos kambario temperatūros, detektoriaus temperatūra būtų 150°C, o krosnelės temperatūra 50°C. Buvo naudojama kolonėlė, turinti

10 impulsiniu išleidimo detektorium (PDD). PDD buvo naudojamas helio jonizacijos detektoriaus (HID) režime. 100 µl bandomųjų dujų (reakcijos dujų, praėjusių pro rekombinacijos katalizatoriaus sluoksnį) buvo išsiurbta siurbliu. Dujinis chromatografas buvo nustatytas taip, kad dujos būtų įleidžiamos kambario temperatūros, detektoriaus temperatūra būtų 150°C, o krosnelės temperatūra 50°C. Buvo naudojama kolonėlė, turinti

15 vienos aštuntosios colio išorinį diametrą ir 2 m ilgį, įkrauta molekulinio filtru Molecular Sieve 13X-S (nuo 60 iki 80 sieto akučių, mesh). Helio (He) kaip nešiklio dujų srauto greitis buvo 20 ml/min, o He kaip išleidžiamų dujų srauto greitis buvo 30 ml/min.

D5, tam tikros rūšies siloksanas, buvo naudojamas kaip priemaiša. Konkrečiai, siloksano dujos buvo pašildomos iki 150°C, įleidžiamos į vamzdinį reaktorių, pakrautą su priemaišas šalinančia medžiaga ir rekombinacijos katalizatoriumi, ir tuo metu, kai H₂ koncentracija ties vamzdinio reaktoriaus išėjimu (H₂ koncentracija išleidime) tapo stabili, iš vamzdinio reaktoriaus viršaus buvo įleista D5 $2,5 \times 10^{-8}$ litrų/min. greičiu. H₂ koncentracijos išleidime, kurios padidėjo pridėjus D5, buvo lyginamos su išleidžiamo H₂ koncentracijos rodikliu prieš pat įleidžiant D5, kadangi stabilios būsenos H₂ koncentracija išleidime skirtinguose bandymuose gali keistis.

20 D5, tam tikros rūšies siloksanas, buvo naudojamas kaip priemaiša. Konkrečiai, siloksano dujos buvo pašildomos iki 150°C, įleidžiamos į vamzdinį reaktorių, pakrautą su priemaišas šalinančia medžiaga ir rekombinacijos katalizatoriumi, ir tuo metu, kai H₂ koncentracija ties vamzdinio reaktoriaus išėjimu (H₂ koncentracija išleidime) tapo stabili, iš vamzdinio reaktoriaus viršaus buvo įleista D5 $2,5 \times 10^{-8}$ litrų/min. greičiu. H₂ koncentracijos išleidime, kurios padidėjo pridėjus D5, buvo lyginamos su išleidžiamo H₂ koncentracijos rodikliu prieš pat įleidžiant D5, kadangi stabilios būsenos H₂ koncentracija išleidime skirtinguose bandymuose gali keistis.

25 išleidime skirtinguose bandymuose gali keistis.

Fig. 1 atvaizduotas H₂ dujų koncentracijų išleidime palyginimas, praėjus 35 minutėms ir 60 minučių po D5 pridėjimo į reakcijos dujas. Duomenys buvo lyginami su bandymu, kurio metu į vamzdinį reaktorių nebuvo įkrauta priemaišas šalinanti medžiaga (buvo įkrautas vien rekombinacijos katalizatorius), taip pat su atitinkamais bandymais, kur buvo įkrauti ZrO₂ (Medžiaga 1), mezoporėtas kvarcas (MPS, Medžiaga 2), aktyvinta anglis (Medžiaga 3), TiO₂ (Lyginamoji medžiaga 1) ir ZSM-5 (Lyginamoji medžiaga 2) kaip priemaišas šalinanti medžiaga. Konkrečiai, įkrauto ZrO₂ kiekis buvo 1,8 ml (2,51 g) priemaišas

30 Fig. 1 atvaizduotas H₂ dujų koncentracijų išleidime palyginimas, praėjus 35 minutėms ir 60 minučių po D5 pridėjimo į reakcijos dujas. Duomenys buvo lyginami su bandymu, kurio metu į vamzdinį reaktorių nebuvo įkrauta priemaišas šalinanti medžiaga (buvo įkrautas vien rekombinacijos katalizatorius), taip pat su atitinkamais bandymais, kur buvo įkrauti ZrO₂ (Medžiaga 1), mezoporėtas kvarcas (MPS, Medžiaga 2), aktyvinta anglis (Medžiaga 3), TiO₂ (Lyginamoji medžiaga 1) ir ZSM-5 (Lyginamoji medžiaga 2) kaip priemaišas šalinanti medžiaga. Konkrečiai, įkrauto ZrO₂ kiekis buvo 1,8 ml (2,51 g) priemaišas

35 šalinančiame sluoksnyje virš rekombinacijos katalizatoriaus sluoksnio (pasroviui aukščiau

reakcijos dujų sraute). Analogiškai buvo įkrauta 2,7 ml (1,11 g) mezoporėto kvarco (MPS), 2,7 ml (1,63 g) aktyvintos anglies, 1,8 ml (1,75 g) TiO_2 kiekis, ir 2,7 ml (2,01 g) ZSM-5. Palyginimui H_2 koncentracija išleidime taip pat buvo išmatuota, atliekant bandymą, kai prie reakcijos dujų nebuvo pridėta D5, ir vamzdinis reaktorius buvo įkrautas vien su rekombinacijos katalizatoriumi.

Atliekant bandymą, kai nebuvo pridėta D5, H_2 koncentracija išleidime bandymo metu nepadidėjo (kaip parodyta Fig. 1, H_2 koncentracija ties išleidimo anga yra 0 procentų pagal tūrį, tiek praėjus 35 minutėms, tiek ir praėjus 60 minučių po to, kai buvo pridėta D5).

Bandymuose, kur buvo pridėta D5, ir buvo įkrautas vien rekombinacijos katalizatorius (nebuvo įkrauta priemaišas šalinančios medžiagos), H_2 koncentracija ties išleidimo anga didėjo, einant reakcijos laikui. Nors tai neparodyta Fig. 1, H_2 koncentracija išleidime viršijo 3 tūrio procentus, praėjus 2 valandoms po D5 pridėjimo.

Bandymuose, kur ZrO_2 buvo įkrautas kaip priemaišas šalinanti medžiaga, H_2 koncentracija išleidime po 35 minučių buvo iš esmės lygi tai koncentracijai, kuri buvo gauta, kai buvo įkrautas vien rekombinacijos katalizatorius, tačiau praėjus 60 minučių H_2 koncentracija išleidime akivaizdžiai nustojo didėti. Atliekant bandymus, kai buvo įkrautas mezoporėtas kvarcas (MPS) ir aktyvinta anglis, H_2 koncentracijos didėjimas išleidime buvo sustabdytas tiek po 35 minučių, tiek ir po 60 minučių.

Priešingai, atliekant bandymus, kuriuose kaip priemaišas šalinanti medžiaga buvo įkrautas TiO_2 ir ZSM-5, H_2 koncentracija išleidime didėjo tiek po 35, tiek po 60 minučių, lyginant su bandymu, kurio metu nebuvo įkrauta priemaišas šalinančios medžiagos (buvo įkrautas vien rekombinacijos katalizatorius).

Aukščiausia dujų temperatūra, išmatuota bandymų metu rekombinacijos katalizatoriaus sluoksnio išėjime, buvo 285°C . Taip yra dėl to, kad prasidėjus rekombinacijos reakcijai, rekombinacijos katalizatoriuje yra generuojama šiluma.

Naudojant ZrO_2 , po 35 minučių nebuvo pastebėta žymesnio priemaišų pašalinimo poveikio. Taip tikriausiai įvyko dėl to, kad priemaišų šalinimo iš reakcijos dujų poveikis pagerėjo po D5, kai priemaišos pradėjo jungtis prie ZrO_2 paviršiaus.

Manoma, kad skirtumai tarp ZrO_2 ir TiO_2 poveikio, šalinant priemaišas, atsiranda dėl skirtingo jų specifinio paviršiaus ploto ir kieto [nešiklio] rūgšties kiekio. D5 yra adsorbuotas ant šalinančios medžiagos paviršiaus, ir jo adsorbcijos kiekis priklauso nuo kieto [nešiklio] rūgšties kiekio. Kietos rūgšties centrai yra vietos, kuriose vyksta rūgšties-
 5 bazės reakcijos, ir kietos rūgšties kiekis, tenkantis specifinio paviršiaus ploto vienetui, tikriausiai nulemia adsorbcijos greitį. ZrO_2 ir TiO_2 kietos rūgšties kiekiai buvo nustatyti NH_3 adsorbcijos metodu.

NH_3 adsorbcijos metodas yra metodas, kur NH_3 yra adsorbuojamas katalizatoriumi ir
 10 matuojami desorbcijos temperatūra ir adsorbuoto NH_3 desorbcijos lygis, keliant temperatūrą. NH_3 adsorbcijos lygis nustatomas pagal desorbcijos temperatūrą.

Konkrečiai, iš anksto nustatytas bandomojo pavyzdžio (ZrO_2 arba TiO_2) kiekis buvo įkrautas į vamzdinį reaktorių ir vykdomas išankstinis apdorojimas. Išankstinio apdorojimo
 15 metu bandomojo pavyzdžio temperatūra padidinama iki $450^\circ C$ He dujų sraute, ir $450^\circ C$ temperatūra palaikoma 30 minučių, kad būtų pašalintas vanduo, adsorbuotas katalizatoriaus paviršiumi. NH_3 adsorbcija buvo vykdoma, praskiedžiant NH_3 He dujomis iki 9,5 tūrio procentų ir įleidžiant praskiestas NH_3 dujas į vamzdinį reaktorių, kad jas adsorbuotų bandomasis pavyzdys. Adsorbcija atliekama $100^\circ C$ temperatūroje.
 20 Neadsorbuotų dujų, kurios pulsavimo būdu išeina iš vamzdinio reaktoriaus išleidimo angos, koncentracija buvo kiekybiškai išmatuojama, ir buvo nustatyta, kad tuo metu, kai koncentracija tampa pastovi, adsorbcijos procesas užsibaigia. Pasibaigus NH_3 adsorbcijai, buvo atlikta programuotos temperatūros desorbcija, kurios metu temperatūra buvo pakelta iki $700^\circ C$, ir buvo matuojamas desorbuoto NH_3 kiekis He sraute. NH_3
 25 koncentracija vamzdinio reaktoriaus išleidimo angoje buvo matuojama dujiniu chromatografu, įrengtu su TCD.

Naudojant specifinio paviršiaus ploto matavimus pagal BET metodą, nustatyta, kad ZrO_2 kieto [nešiklio] rūgšties kiekis yra $0,015 \mu mol/m^2$, tuo tarpu TiO_2 kietos rūgšties kiekis
 30 buvo nustatytas $0,012 \mu mol/m^2$. Tai parodo, kad priemaišas šalinanti medžiaga turi turėti bent $0,012 \mu mol/m^2$ arba didesnę kietos rūgšties kiekį. Tačiau yra nustatyta, kad priemaišas šalinanti medžiaga, turinti pernelyg didelį kietos rūgšties kiekį, gali turėti ribotas šalinimo savybes dėl erdvinio blokavimo tarp adsorbuotų priemaišų molekulių.

ZSM-5 turi didelį specifinį paviršiaus plotą ir didelį kietos rūgšties kiekį, tačiau jo veikimas prastas. Galimas dalykas, kad taip yra dėl ZSM-5 nepakankamo hidroterminio atsparumo. Jei ZSM-5 naudojamas atmosferoje, kurioje yra didelis kiekis vandens garų, kaip šiame pavyzdyje, jis turėtų būti hidrofobizuotas paviršiuje, arba turi būti pašalinta pakankama dalis vidinių priemaišų, kadangi ZSM-5 sudėtyje yra Si, kuris yra struktūriškai nestabilus.

Fig. 2 yra diagrama, parodanti laike vykstančius H_2 koncentracijos pokyčius išleidime, ZrO_2 kiekį priemaišų šalinimo sluoksnyje padidinant iki 2,7 ml (3,77 g). Palyginimui Fig. 2 taip pat iliustruoja rezultatus bandymo, kur D5 nebuvo pridėta į reakcijos dujas, ir į vamzdinį reaktorių buvo įkrautas vien rekombinacijos katalizatorius, ir bandymo, kur į reakcijos dujas buvo pridėta D5, ir į vamzdinį reaktorių buvo įkrautas vien rekombinacijos katalizatorius.

Bandyme, kur D5 nebuvo pridėta, H_2 koncentracija išleidime nedidėjo. Priešingai, bandyme, kurio metu buvo pridėta D5, ir buvo įkrautas vien rekombinacijos katalizatorius, H_2 koncentracija išleidime, einant reakcijos laikui, didėjo. Bandyme, kuriame buvo pridėta D5 ir į priemaišas šalinantį sluoksnį buvo įkrauta ZrO_2 kaip priemaišas šalinančios medžiagos, H_2 koncentracija išleidime didėjo, bet šis padidėjimas buvo slopinamas, lyginant su bandymu, kur buvo įkrautas vien rekombinacijos katalizatorius.

Lyginant bandymą, parodytą Fig. 1, su bandymu, parodytu Fig. 2, matyti, kad H_2 koncentracijos išleidime didėjo mažiau Fig. 2 bandyme, kadangi į priemaišų šalinimo sluoksnį buvo įkrautas didesnis kiekis ZrO_2 . Tai parodo, kad H_2 koncentracijos išleidime didėjimas taip pat slopinamas, didinant įkraunamo ZrO_2 kiekį.

3 PAVYZDYS

Šis pavyzdys iliustruoja priemaišas šalinančios medžiagos išdėstymą radioaktyvių išmetamų dujų apdorojimo įrangoje.

Fig. 3 parodytas skersinis pjūvis pavyzdinio degintuvo, kuriame vyksta vandenilio ir deguonies rekombinaciją, veikiant katalizatoriui, kur vandenilio ir deguonies yra vandens garuose, esančiuose radioaktyvių išmetamų dujų sudėtyje. Degintuvą 3 sudaro rekombinacijos katalizatoriaus sluoksnis 2 su įkrautu rekombinacijos katalizatoriumi ir priemaišų šalinimo sluoksnis 5 su įkrauta priemaišas šalinančia medžiaga. Radioaktyvių išmetamų dujų 1 srautas patenka į degintuvą 3. Priemaišų šalinimo sluoksnis 5 degintuve

3 patalpintas pasroviui aukščiau radioaktyvių išmetamų dujų sraute, negu rekombinacijos katalizatoriaus sluoksnis 2. Degintuvas 3 papildomai turi šildymo įrangą 4. Šildymo įrangos pavyzdžiai apima šildytuvą.

- 5 Išradimo įgyvendinimo pavyzdyje, iliustruotame Fig. 3, priemaišų šalinimo sluoksnis 5 patalpintas kasetėje 6, kur kasetę 6 palaiko kasetės laikiklis 7. Kasetės laikiklis 7 privirintas prie vidinės degintuvo 3 sienos.

Priemaišų šalinimo sluoksnis 5 patalpintas toje degintuvo 3 dalyje, kurioje temperatūra
 10 svyruoja nuo 100°C iki 200°C. Radioaktyvių išmetamų dujų 1 temperatūra reguliuojama šildymo įrangos 4 taip, kad ji būtų palaikoma ribose nuo 100°C iki 200°C. Dėl radioaktyvių išmetamųjų dujų 1 pašildymo priemaišų šalinimo sluoksnio 5 temperatūra palaikoma ribose nuo 100°C iki 200°C net ir tuo atveju, kai rekombinacijos katalizatoriaus sluoksnio 2 temperatūra pakyla.

15

Jei priemaišas šalinanti medžiaga patalpinta toje dalyje, kur temperatūra žemesnė nei 100°C, jos veikimas gali nebūti optimalus dėl vandens garų kondensacijos. Priemaišas šalinanti medžiaga, patalpinta toje dalyje, kur temperatūra aukštesnė nei 200°C, gali trukdyti reguliuoti rekombinacijos katalizatoriaus sluoksnio 2 temperatūrą. Jei
 20 rekombinacijos katalizatoriaus sluoksnio 2 įėjimo temperatūra yra aukštesnė nei 200°C, temperatūra katalizatoriaus viduje gali pernelyg aukštai pakilti dėl rekombinacijos reakcijos, kas gali sukelti katalizatoriaus veikimo pablogėjimą.

Norint, kad vandenilio ir deguonies susijungimas rekombinacijos katalizatoriaus
 25 sluoksnyje 2 vyktų efektyviai, pageidautina, kad radioaktyvių išmetamų dujų 1 srautas, praėjęs pro priemaišų šalinimo sluoksnį 5, patektų į rekombinacijos katalizatoriaus sluoksnį 2, jo temperatūrai esant nuo 140°C iki 160°C.

Priemaišas šalinanti medžiaga gali būti suformuota, pavyzdžiui, granulių, kolonėlės ar
 30 žirnelių pavidalo. Priemaišas šalinanti medžiaga gali būti taikoma ant keraminio korėto paviršiaus arba metalinės vielos paviršiaus, jį padengiant.

Optimalu, kad priemaišų šalinimo sluoksnis 5 būtų patalpintas kasetėje 6, kuri yra talpa su daugybe skylių. Naudojant tokią talpą su daugybe skylių, galima pakeitimo metu

išimti iš degintuvo 3 vien tik priemaišų šalinimo sluoksnį 5. Kasetė 6, kurią šiame pavyzdyje laiko kasetės laikiklis 7, gali būti palaikoma ir kasetę laikančiomis kolonėlėmis, patalpintomis rekombinacijos katalizatoriaus sluoksnio 2 viršuje.

- 5 Fig. 4 parodytas kitas priemaišas šalinančios medžiagos talpinimo pavyzdys, ir atvaizduotas degintuvo ir priemaišų šalinimo sluoksnio pavyzdinis skerspjūvio vaizdas. Įrangos pavyzdyje, iliustruotame Fig. 4, priemaišas šalinanti medžiaga talpinama už degintuvo ir pasroviui aukščiau nuo degintuvo.
- 10 Išmetamų dujų išankstinio pašildymo šildytuvas (žr. Fig.5) paprastai įrengiamas pasroviui aukščiau nuo degintuvo 3. Priemaišų šalinimo sluoksnis 5 su įkrauta priemaišas šalinančia medžiaga gali būti patalpintas tarp išmetamų dujų išankstinio pašildymo šildytuvo ir degintuvo 3. Šiame išradimo įgyvendinimo pavyzdyje degintuvą 3 apima vien rekombinacijos katalizatoriaus sluoksnį 2 su įkrautu rekombinacijos katalizatoriumi.
- 15 Priemaišų šalinimo sluoksnis 5 patalpintas kasetėje 6. Radioaktyvios išmetamos dujos 1 praeina pro priemaišų šalinimo sluoksnį 5 ir patenka į degintuvą 3.

Apie priemaišų šalinimo sluoksnį 5 yra įrengta šildymo įranga 4, pavyzdžiui, šildytuvas.

- Šildymo įranga 4 pašildo radioaktyvias išmetamas dujas 1 iki temperatūros 100°C -
- 20 200°C, palaikydama priemaišų šalinimo sluoksnio 5 temperatūrą ribose nuo 100°C iki 200°C. Pavyzdžiui, jei priemaišų šalinimo sluoksnio 5 temperatūra žema, jis gali būti pašildytas su šildymo įranga 4 iki iš anksto nustatytos temperatūros. Šildymą galima vykdyti, pavyzdžiui, sumaišant aukštos temperatūros dujas, kurios išmetamos sudegus kurui, su radioaktyviomis išmetamomis dujomis.

25

- Tokia priemaišų šalinimo sluoksnio 5, talpinimo pasroviui aukščiau nuo degintuvo 3 struktūra, kaip parodyta Fig. 4, leidžia įtaisyti du ar daugiau priemaišų šalinimo sluoksnių 5. Struktūra, parodyta Fig. 3, apriboja patalpinamų priemaišų šalinimo sluoksnių 5 skaičių, kadangi priemaišų šalinimo sluoksnis talpinamas degintuvo 3 viduje. Dviejų ar daugiau
- 30 priemaišų šalinimo sluoksnių 5 talpinimas turi tą privalumą, kad gali būti vykdomi net ir avarinio režimo ar medžiagos pakeitimo darbai, nenutraukiant radioaktyvių išmetamų dujų apdorojimo įrangos veikimo.

4 PAVYZDYS

- Šiame pavyzdyje buvo pašalintas rekombinacijos katalizatorius, naudotas 1 pavyzdyje, siloksanas buvo analizuotas pasroviui aukščiau ir žemiau nuo Medžiagos 1 (ZrO_2), ir buvo tiriamas priemaišas šalinančios medžiagos poveikis. Konkrečiai, reakcijos dujos su pridėtu siloksanu buvo įleistos į vamzdinį reaktorių, turintį priemaišų šalinimo sluoksnį, ir
- 5 buvo matuojama siloksano koncentracija vamzdinio reaktoriaus išėjime. Vamzdinio reaktoriaus priemaišų šalinimo sluoksnis buvo įkrautas su Medžiaga 1 kaip priemaišas šalinančia medžiaga. Tos pačios reakcijos dujos buvo įleistos į vamzdinį reaktorių, neturintį priemaišų šalinimo sluoksnio, ir buvo matuojama siloksano koncentracija vamzdinio reaktoriaus įėjime.
- 10 Čia naudotos reakcijos dujos buvo gautos, išgarinus vandens garų generatoriuje 0,8 ml/min vandens iki vandens garų, sumaišius vandens garus su 7,5 ml/min oro, sumaišius gautą mišinį su 40 ml/min H_2 ir 20,3 ml/min O_2 , ir papildomai prie mišinio pridėjus 2027,5 ml/min helio. Dalis helio buvo panaudota D5, tam tikros rūšies siloksano, tiekimui.
- 15 Reakcijos dujos buvo įleistos į priemaišų šalinimo sluoksnį, esant temperatūrai nuo 92°C iki 289°C . Naudojamas priemaišų šalinimo medžiagos kiekis buvo 2,7 ml (3,76 g).
- Medžiaga 1 buvo įkrauta į vamzdinį reaktorių toje pačioje padėtyje, kaip ir 1 pavyzdyje.
- 20 Medžiagos 1 aukščio padėčiai reguliuoti padėtyje, atitinkančioje rekombinacijos katalizatoriaus sluoksnio padėtį, buvo įdėta aliuminio vatos. Reakcijos dujos, kurios buvo įleistos į vamzdinį reaktorių, praeidavo pro priemaišų šalinimo sluoksnį ir pasiekdavo išleidimo angą.
- 25 H_2 koncentracija reakcijos dujose, praėjusiose pro aliuminio vatą, buvo matuojama, taikant tą pačią procedūrą, kaip ir 1 pavyzdyje. Siloksano matavimas buvo atliekamas, kondensuojant vandens garus į vandenį ledu šaldomo aušiklio talpoje, surenkant likusias dujas ir analizuojant dujas masės spektrometru.
- 30 D5, tam tikros rūšies siloksanas, buvo laikomas pastovioje temperatūroje skystoje būsenoje, ir buvo paduodamas, burbuliuojant helį.
- Fig. 6 yra diagrama, kurioje parodyta Medžiagos 1 (priemaišas šalinančios medžiagos) temperatūra ir D5 sumažėjimo greitis 30 minučių po to, kai į reakcijos dujas buvo pridėta
- 35 D5. D5 mažėjimo greitis buvo 25,0% lygio, esant Medžiagos 1 temperatūrai 92°C (kas

atitinka reakcijos dujų 150°C temperatūrą 1 pavyzdyje), ir didėjo iki 86,8% 180°C temperatūroje, iki 91,8% prie 220°C, iki 96,4% prie 257°C, ir iki 99,6% prie 289°C. Kartu su siloksano analize buvo atliekama ir metano (CH₄) analizė, siekiant aptikti CH₄ kiekį, maždaug 10 kartų viršijantį D5 kiekio sumažėjimą, kas parodo D5 skilimą. Šis rezultatas 5 parodo, kad Medžiagos 1 poveikis yra adsorbuotų siloksanų suskaidymas.

Pramoninis pritaikomumas

Šis išradimas gali būti taikomas radioaktyvių išmetamųjų dujų apdorojimui branduolinėse jėgainėse.

10

Pažymėjimų paaiškinimas

- | | |
|----|--|
| | 1 radioaktyvios išmetamosios dujos |
| | 2 rekombinacijos katalizatoriaus sluoksnis |
| | 3 degintuvas |
| 15 | 4 šildymo įranga |
| | 5 priemaišų šalinimo sluoksnis |
| | 6 kasetė |
| | 7 kasetės laikiklis |
| | 100 siloksano šaltinis |
| 20 | 101 priemaišų šalinimo sluoksnis |
| | 102 aparatas, apsaugotinas nuo nuodijimo |

IŠRADIMO APIBRĒŽTIS

1. Radioaktyvių išmetamųjų dujų apdorojimo būdas, kur vandenilis ir deguonis susijungia vienas su kitu naudojant katalizatorių, vandeniliui ir deguoniui esant vandens garuose,
 5 kurių yra radioaktyviose dujose, išmetamose iš branduolinio reaktoriaus branduolinėje jėgainėje, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad būdas apima stadijas, kuriose:
 priemaišos, esančios radioaktyviose išmetamose dujose, kontaktuoja su priemaišas šalinančia medžiaga, kurios sudėtyje yra bent viena medžiaga, pasirinkta iš grupės, susidedančios iš ZrO_2 , mezoporėto kvarco ir aktyvintosios anglies, siekiant
 10 pašalinti priemaišas; ir,
 pašalinus priemaišas, radioaktyvios išmetamos dujos kontaktuoja su katalizatoriumi, siekiant vandenilio ir deguonies rekombinacijos.
2. Radioaktyvių išmetamųjų dujų apdorojimo būdas pagal 1 punktą,
 15 b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad priemaišos apima mažiausiai silicio junginį.
3. Radioaktyvių išmetamųjų dujų apdorojimo būdas pagal 1 punktą, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad priemaišas šalinančią medžiagą naudoja temperatūros ribose nuo 100°C iki 500°C.
 20
4. Radioaktyvių išmetamųjų dujų apdorojimo būdas pagal 1 punktą, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad priemaišas šalinanti medžiaga turi bent mikroporas arba mezoporas.
5. Priemaišas šalinanti medžiaga, skirta šalinti priemaišas, esančias radioaktyviose
 25 dujose, išmetamose iš branduolinio reaktoriaus branduolinėje jėgainėje, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad priemaišas šalinanti medžiaga apima bent vieną medžiagą, pasirinktą iš grupės, susidedančios iš ZrO_2 , mezoporėto kvarco ir aktyvintosios anglies.
6. Priemaišas šalinanti medžiaga pagal 5 punktą, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad turi bent
 30 mikroporas arba mezoporas.
7. Radioaktyvių išmetamųjų dujų apdorojimo įranga, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad apima:
 degintuvą, įskaitant rekombinacijos katalizatoriaus sluoksnį, skirtą vandenilio ir deguonies susijungimui vieno su kitu, kur vandenilis ir deguonis yra vandens garuose,

esančiuose radioaktyviose dujose, išmetamose iš branduolinio reaktoriaus branduolinėje jėgainėje;

esantį prieš degintuvą išmetamųjų dujų išankstinio pašildymo šildytuvą radioaktyvių išmetamųjų dujų pašildymui, ir

- 5 priemaišų šalinimo sluoksnį tarp išmetamųjų dujų išankstinio pašildymo šildytuvo ir degintuvo, kur priemaišų šalinimo sluoksnis apima priemaišas šalinančią medžiagą, į kurios sudėtį įeina bent viena medžiaga, pasirinkta iš grupės, susidedančios iš ZrO_2 , mezoporėto kvarco ir aktyvintosios anglies.

- 10 8. Radioaktyvių išmetamųjų dujų apdorojimo įranga, b e s i s k i r i a n t i tuo, kad apima: degintuvą, įskaitant rekombinacijos katalizatoriaus sluoksnį, skirtą vandenilio ir deguonies susijungimui vieno su kitu, kur vandenilis ir deguonis yra vandens garuose, esančiuose radioaktyviose dujose, išmetamose iš branduolinio reaktoriaus branduolinėje jėgainėje; ir

- 15 degintuvas papildomai turi priemaišų šalinimo sluoksnį, apimantį priemaišas šalinančią medžiagą, į kurios sudėtį įeina bent viena medžiaga, pasirinkta iš grupės, susidedančios iš ZrO_2 , mezoporėto kvarco ir aktyvintosios anglies, kur priemaišų šalinimo sluoksnis ir rekombinacijos katalizatoriaus sluoksnis yra išdėstyti taip, kad radioaktyvios išmetamosios dujos praeitų degintuve pro šiuos sluoksnius nustatyta tvarka.

20

9. Radioaktyvių išmetamųjų dujų apdorojimo įranga pagal vieną iš 7 ir 8 punktų, b e s i s k i r i a n t i tuo, kad priemaišos apima mažiausiai silicio junginį.

10. Radioaktyvių išmetamųjų dujų apdorojimo įranga pagal vieną iš 7 ir 8 punktų, b e s i s k i r i a n t i tuo, kad priemaišas šalinanti medžiaga turi bent mikroporas arba mezoporas.

11. Radioaktyvių išmetamųjų dujų apdorojimo įranga pagal vieną iš 7 ir 8 punktų, b e s i s k i r i a n t i tuo, kad papildomai apima šildymo įrangą radioaktyvių išmetamųjų dujų pašildymui iki temperatūros nuo $100^{\circ}C$ iki $200^{\circ}C$, kur šildymo įranga pašildomos radioaktyvios išmetamosios dujos palaiko priemaišų šalinimo sluoksnio temperatūrą ribose nuo $100^{\circ}C$ iki $200^{\circ}C$.

12. Siloksano skaidymo ir pašalinimo būdas, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad apima stadiją, kurioje dujos, kurių sudėtyje yra siloksano, kontaktuoja su priemaišas šalinančia

35

medžiaga esant vandens garams, siekiant suskaidyti siloksana, kur priemaišas šalinančios medžiagos sudėtyje yra bent vienas iš ZrO_2 ir TiO_2 .

13. Siloksano skaidymo ir pašalinimo būdas pagal 12 punktą, b e s i s k i r i a n t i s tuo,
5 kad papildomai apima stadiją, kurioje dujos, kurių sudėtyje yra siloksano, kontaktuoja su priemaišas šalinančia medžiaga $180^{\circ}C$ arba aukštesnėje temperatūroje.

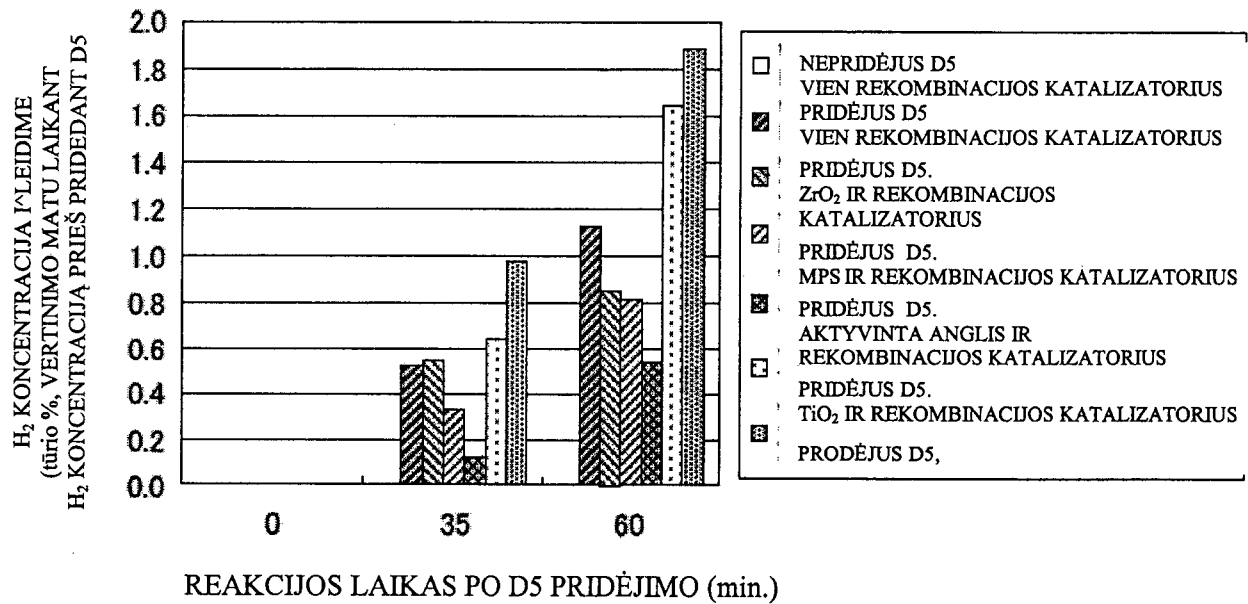


FIG. 1

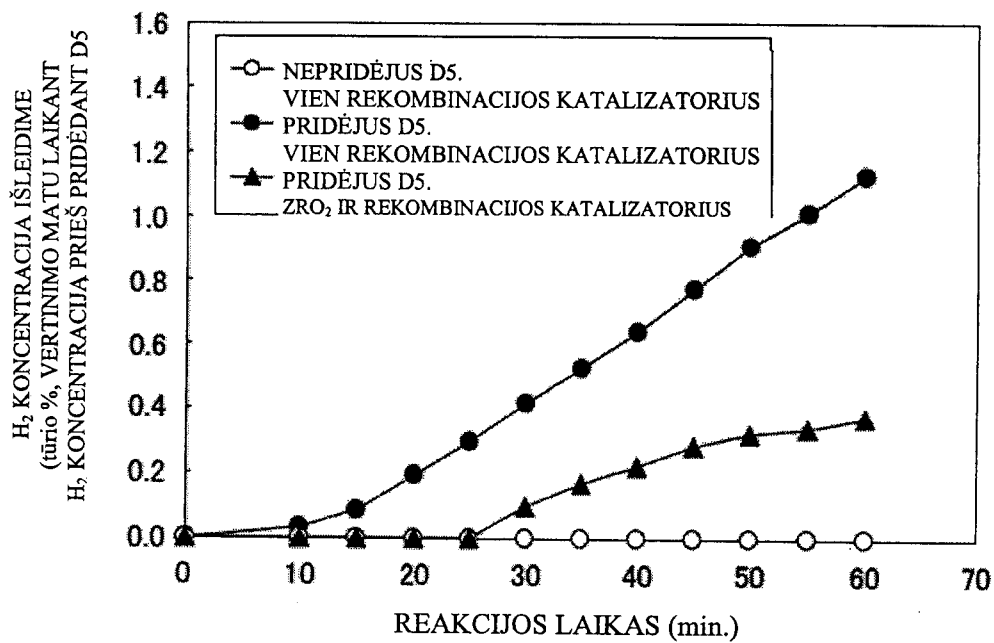


FIG. 2

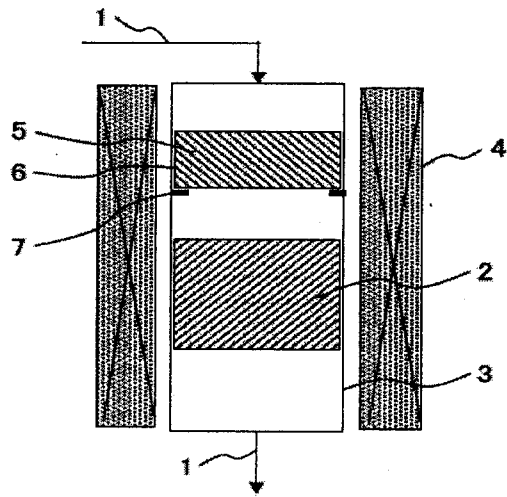


FIG.3

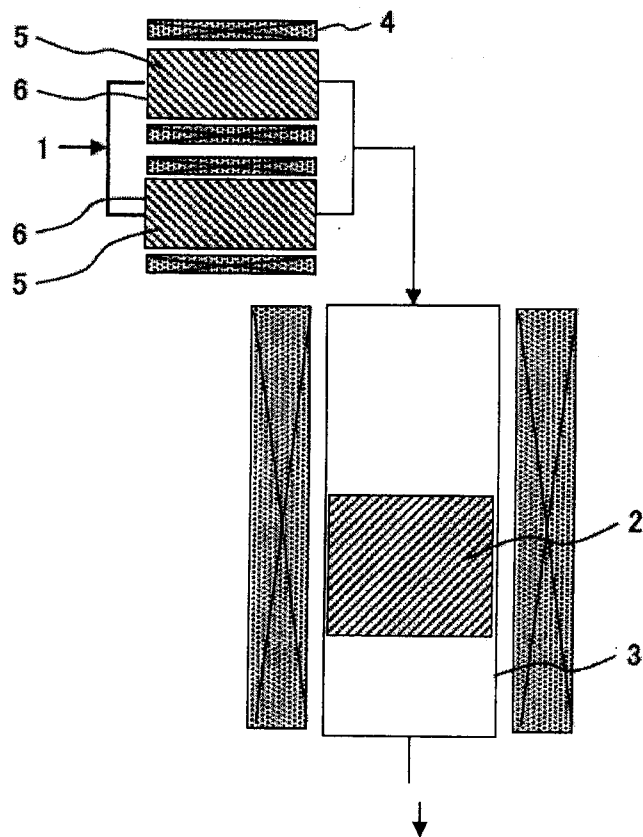


FIG.4

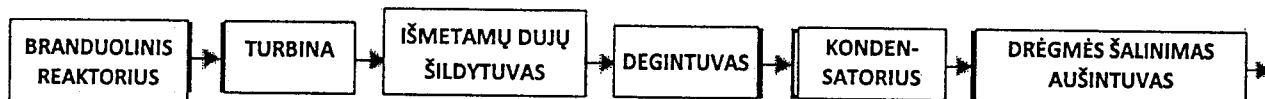


FIG.5

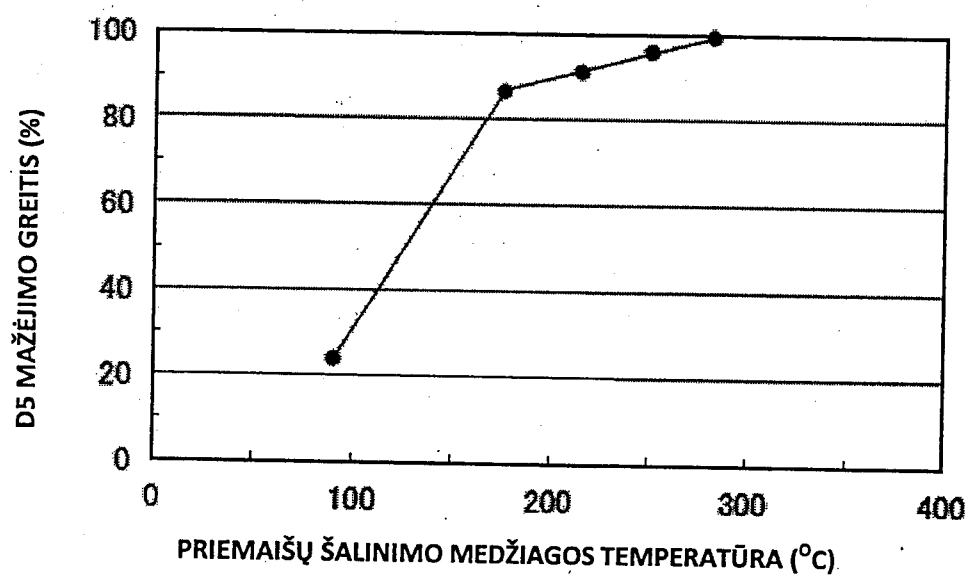


FIG.6

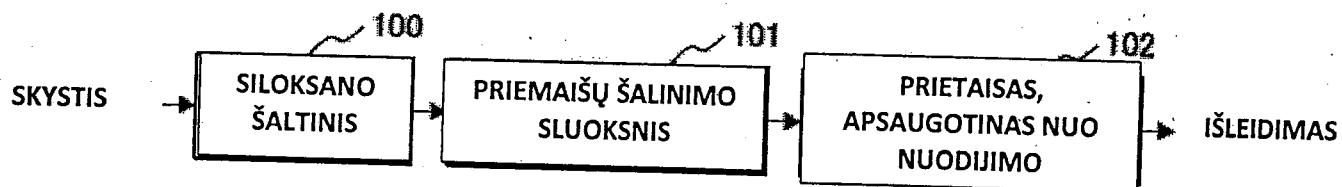


FIG.7