

- пользования атомной энергии НП-001—15. М., НТЦ ЯРБ, 2015.
9. Размещение атомных станций. Основные критерии и требования по обеспечению безопасности. Федеральные нормы и правила в области использования атомной энергии НП-032—01. М., НТЦ ЯРБ, 2002.
10. Bolshov L., Strizhov V. SOCRAT — the system of codes for realistic analysis of severe accidents. — In: Proc. of ICAPP'06. USA, 4—8 June, 2006, p. 6439.
11. Ульянов Б.А. Процессы и аппараты химической технологии. Учебное пос. Ангарск: Изд-во АГТА, 2006. 754 с.

Поступила в Редакцию 4.09.18

УДК 621.039.584:543.3

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И РЕСУРСНЫХ ИСПЫТАНИЙ МОНОДИСПЕРСНЫХ ИОНИТОВ ЯДЕРНОГО КЛАССА ОТЕЧЕСТВЕННОГО ПРОИЗВОДСТВА

Жижин А.В., Заколодный И.Н., Змитродан А.А., Орлов С.Н., Цапко Ю.В.

(НИТИ им. А.П. Александрова, г. Сосновый Бор, Ленинградская обл.),

Лузаков А.В., Уртенов Д.С., Шовиков Г.П. (НИЦ «Курчатовский ин-т», г. Москва),

Вагин К.А. (НИИ кораблестроения и вооружения ВМФ ВУНЦ ВМФ «Военно-морская академия»,

г. Санкт-Петербург)

e-mail: zaa_72@mail.ru

ООО ПО «ТОКЕМ» в отсутствие отечественного производства разработало технологию синтеза монодисперсных ионитов ядерного класса и изготовило их опытные партии: А-14ЧС (ТОКЕМ-845-8) — сильноосновный анионит и К-14ЧС (ТОКЕМ-145-9,5) — сильнокислотный катионит. Характеристики опытной партии были исследованы в НИЦ «Курчатовский институт» и НИТИ им. А.П. Александрова. Радиационное и термическое воздействие имитировало условия их эксплуатации в ионообменных фильтрах первого контура корабельных ЯЭУ. При определении радиационной и термической стойкости образцы подвергали как однофакторному, так и комбинированному воздействию в отдельности и в смеси при разных температуре и дозе облучения. Ресурсные испытания проводили в ионообменных фильтрах первого контура полномасштабного стенда-прототипа корабельной ЯЭУ.

Термическую стойкость ионитов испытывали в лабораторных условиях в автоклавах раздельно и в смеси при 60—100 °C в течение 48 и 100 ч. Диапазон температуры и время были выбраны исходя из условий их эксплуатации в корабельных ЯЭУ. По окончании указанного времени после каждого температурного режима определяли объем аликвот ионитов, их полную статическую обменную емкость и гранулометрический состав (количество мелкой фракции) [1]. Относительную потерю полной статической обменной емкости определяли по формуле [2, 3]

$$E_{\text{п}} = \frac{E_{\text{исх}} - E_{\text{ост}}}{E_{\text{исх}}} \cdot 100\%,$$

где $E_{\text{исх}}$, $E_{\text{ост}}$ — исходная и остаточная емкость, ммоль/см³.

Влияние ионизирующего излучения на физико-химические характеристики ионитов исследовали в герметичных сосудах под слоем обескислороженной воды высокой чистоты (надтоварная вода) с азотом в газовом объеме сосуда. Суммарная поглощенная доза γ -излучения образцов составляла 100, 230 и 500 кГр. Дополнительно образцы с поглощенной дозой 230 кГр подвергали термическому воздействию в течение 48 ч при 80 °C. До и после радиационного воздействия определяли динамическую и полную статическую обменные емкости ионитов, объем и количество мелкой фракции по методикам [1, 4].

Для расчета остаточной статической обменной емкости катионита после радиационного воздействия в целях сопоставления экспериментальных данных с расчетными использовали зависимость обменной емкости от интегральной дозы облучения, которую вычисляли по формуле

$$E_{\text{ост}} = \frac{E_{\text{исх}}}{1 + 7 \cdot 10^{-8} D}, \quad (1)$$

где D — поглощенная доза, Гр.

Остаточную емкость анионита после радиационного воздействия определяли по формуле

$$\lg E_{\text{ост}} = \lg E_{\text{исх}} - kD, \quad (2)$$

где k — константа радиационной деструкции при комнатной температуре, равная $0,2 \text{ МГр}^{-1}$ [5].

Общая наработка ионитов в фильтрах первого контура в ходе ресурсных испытаний составила 11 400 ч. В испытаниях контролировали нормируемые показатели качества водно-химического и газового режимов теплоносителя и ненормируемые примеси методами ионной и газовой хроматографии, а также атомно-абсорбционным и атомно-эмиссионным методами спектрометрии. Радионуклидный состав теплоносителя определяли методом γ -спектрометрического анализа. Коэффициент очистки теплоносителя на ионообменных фильтрах определяли как отношение активности радионуклидов в пробах, отобранных до и после фильтров.

Ресурсные характеристики ионитов оценивали путем отбора проб из фильтров. В отобранных образцах измеряли полную статическую обменную емкость, количество и состав шлама.

На рис. 1 показан общий вид гранул ионитов при 60-кратном увеличении. Исходные

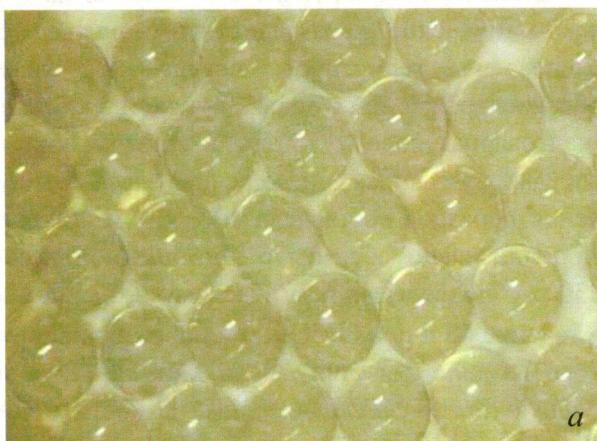
*a**б*

Рис. 1. Внешний вид исходных ионитов: *а*, *б* — анионит А-14чС и катионит К-14чС соответственно

иониты представляли собой ровные сферические с равномерным окрасом гранулы, без трещин, деформаций и посторонних вкраплений, «пустые» гранулы белого цвета отсутствовали.

Как видно в табл. 1, после термического воздействия объем ионитов не изменился, гранулометрический состав не претерпел значительных изменений — мелкая фракция ($<0,4 \text{ мм}$) отсутствовала. Снижение обменной емкости анионита отмечалось после каждого температурного режима, максимальная потеря емкости зафиксирована после 100°C (48 ч) — 12,8% исходной. Менее значимо изменялась полная статическая обменная емкость катионита — после температурных режимов 80 и 100°C она снизилась на 1,6% исходной. В смеси концентрация анионов и катионов была на минимальном уровне.

Таблица 1. Физико-химические показатели ионитов до и после термического воздействия

Температура, $^\circ\text{C}$	Объем, см^3		Полная статическая обменная емкость, $\text{ммоль}/\text{см}^3$		Потеря полной статической обменной емкости, %
	исходный	остаточный	исходная	остаточная	
A-14чС					
60	50	50	1,17	1,13	3,4
80	50	50		1,15	1,7
100	50	52		1,02	12,8
K-14чС					
60	50	50	1,84	1,84	—
80	50	50		1,81	1,6
100	50	50		1,81	1,6

Экспериментальное изменение физико-химических показателей ионитов до и после радиационного и радиационно-термического воздействия приведены в табл. 2—4. При поглощенной дозе 230 кГр потери полной статической обменной емкости анионита составили 5,1%, у катионита отсутствовали. В соответствии с расчетами, выполненными по формулам (1), (2), полная статическая обменная емкость при поглощенной дозе 230 кГр снизилась у анионита и катионита на 11,1 и 1,6% соответственно. После радиационно-термического воздействия (поглощенная доза 230 кГр, температура 80°C в течение 48 ч) потери полной статичес-

кой емкости анионита составили 5,9%, катионита 2,1%, мелкая фракция отсутствовала. Динамическая обменная емкость анионита при поглощенной дозе 100 и 500 кГр снизилась на 1 и 9,2%, катионита на 1,8 и 3,4%. Остальные регламентируемые параметры не изменились [6, 7].

Таблица 2. Физико-химические показатели ионитов до и после радиационного воздействия при поглощенной дозе 230 кГр

Характеристика	A-14чС	K-14чС
Объем, см ³ :		
исходный	10	10
остаточный	10	10
Полная статическая обменная емкость, моль/см ³ :		
исходная	1,17	1,84
остаточная	1,11	1,84
Потеря полной статической обменной емкости, %	5,1	—

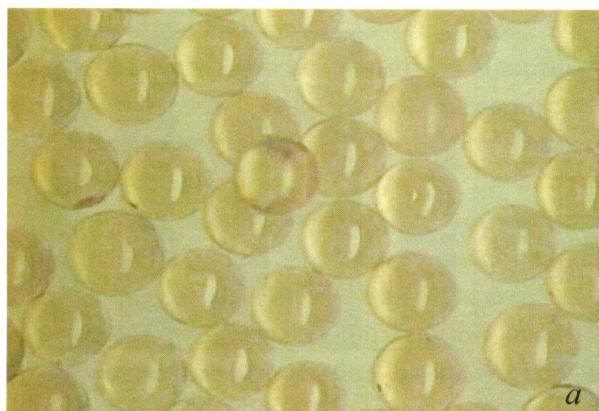
Таблица 3. Физико-химические показатели ионитов до и после радиационно-термического воздействия ($\gamma + 80^{\circ}\text{C}$)

Характеристика	A-14чС	K-14чС
Объем, см ³ :		
исходный	15	15
остаточный	15	15
Полная статическая обменная емкость, моль/см ³ :		
исходная	1,17	1,84
остаточная	1,1	1,8
Потеря полной статической обменной емкости, %	5,9	2,1

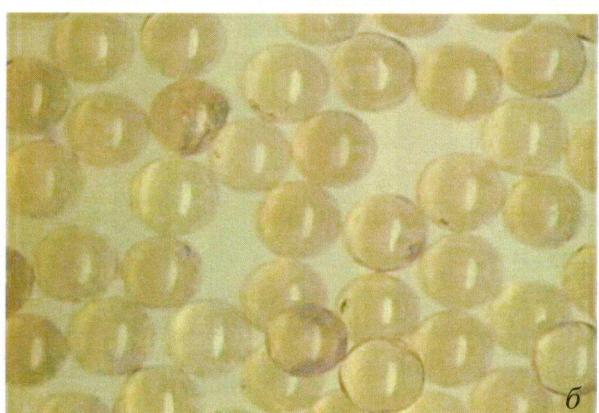
Таблица 4. Изменение динамической обменной емкости ионитов после радиационного воздействия, моль/м³

Емкость	A-14чС	K-14чС
Исходная	1020	1630
Остаточная после радиационного воздействия, доза, кГр:		
100	1010	1600
500	926	1575

Из табл. 1—4 следует, что образцы опытных партий анионитов А-14чС и катионитов К-14чС сохранили сорбционные свойства после дозовых нагрузок до 500 кГр и термических испытаний при 100 °С в течение 48 ч.



a



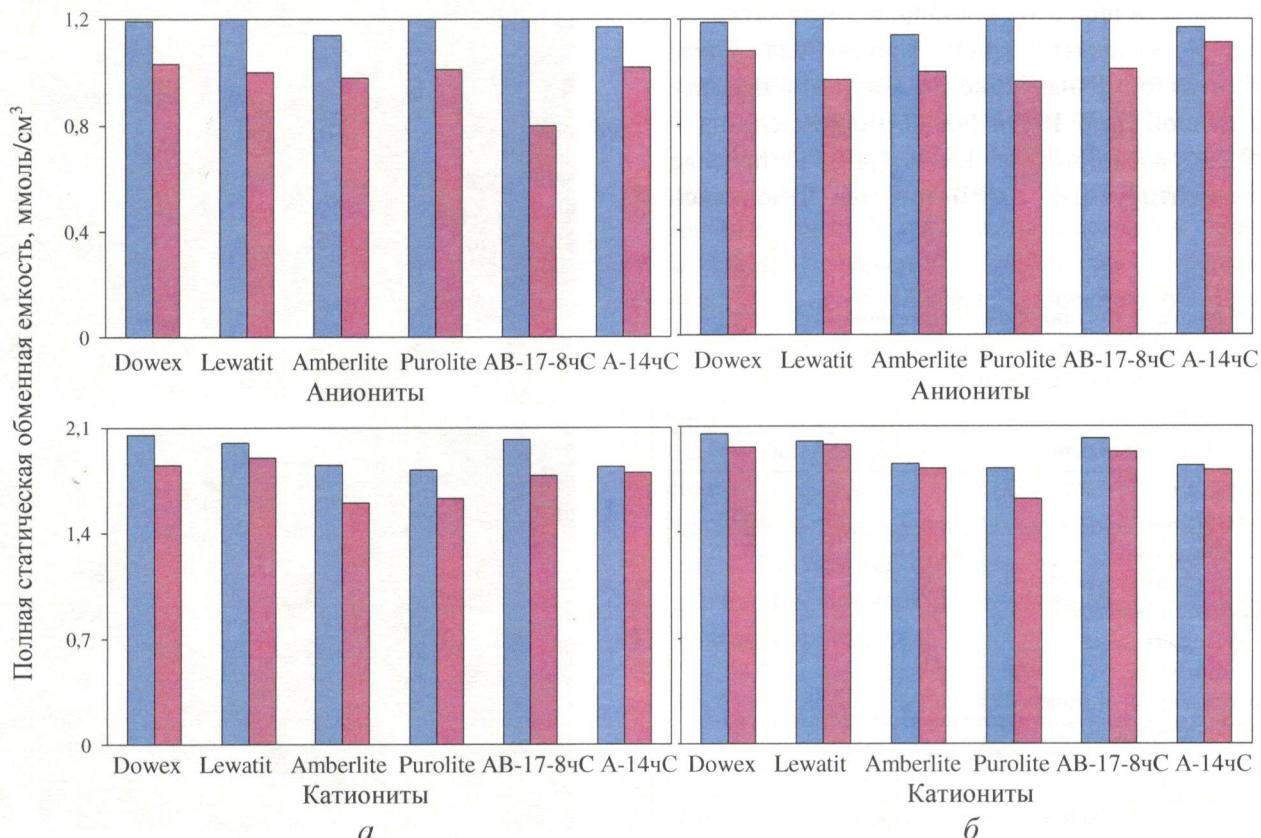
б

Рис. 2. Внешний вид ионитов до (а) и после радиационно-термического воздействия (б)

Как видно на рис. 2, после радиационно-термического воздействия отдельные гранулы образцов ионитов деформировались, образовались трещины и каверны.

Сравнительный анализ радиационно-термической стойкости А-14чС и К-14чС с характеристиками импортных ионитов и ранее выпускаемых отечественных показал их близкие физико-химические свойства. Характеристики опытных образцов монодисперсных ионитов ядерного класса А-14чС и К-14чС не уступают лучшим зарубежным аналогам и выпускаемым ранее отечественным АВ-17-8чС и КУ-2-8чС (рис. 3).

Водно-химический и газовый режимы первого контура при ресурсных испытаниях ионитов соответствовали требованиям эксплуатационной документации [8]. В теплоносителе, кроме нормируемых показателей, контролировали и ненормируемые коррозионно опасные примеси. Пробы теплоносителя анализировали на содержание кальция, магния, алюминия, бора, железа, никеля, кремния, меди, хрома, цинка и марганца. Из ненормируемых в теплоносителе отмечалось незначительное увеличение содержания



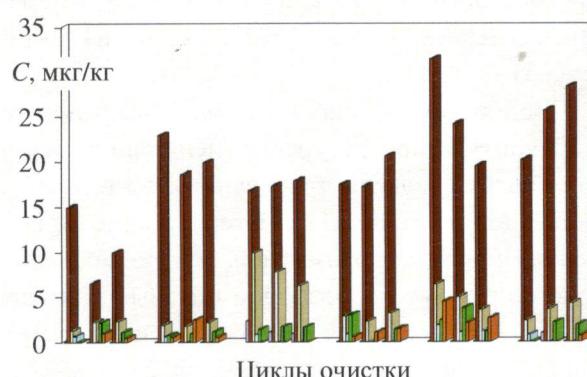
Р и с. 3. Изменение полной статической обменной емкости ионитов после термического (а) и радиационного воздействия (б): ■, ■ — исходное состояние и после воздействия

алиюминия и бора, содержание всех остальных элементов оставалось на уровне ≤ 10 мкг/кг.

При анализе проб теплоносителя первого контура, которые отбирали после каждого ионообменного фильтра при разных циклах испытаний и одинаковых условиях работы стенда-прототипа, определяли содержание фторидов, ацетатов, хлоридов, нитритов, нитратов и сульфатов (рис. 4). Кроме того, в натурных испытаниях для оценки коэффициента очистки от радионуклидов в пробах теплоносителя, ото-

бранных до и после ионообменных фильтров, определяли отношение удельной активности суммы радиоизотопов иода. За период испытаний коэффициент очистки был более 100.

В табл. 5 видно, что в пробах ионитов, отобранных после 11 400 ч наработки, наблюдалось появление шлама, количество которого в первом, и во втором ионообменном фильтре снижалось сверху вниз по высоте. В составе шлама мелкие фракции ионитов не идентифицирова-



Р и с. 4. Содержание в теплоносителе первого контура фторидов (■), ацетатов (■), хлоридов (■), нитритов (■), нитратов (■) и сульфатов (■)

Таблица 5. Физико-химические показатели ионитов после наработки 11 400 ч в фильтрах первого контура полномасштабного стенда-прототипа корабельной ЯЭУ

Точка отбора проб	Потеря полной статической обменной емкости, %		Шлам, мг/л
	А-14чС	К-14чС	
Фильтр № 1:			
верх	5	—	0,71
середина	5,8	—	0,51
низ	6,7	16,6	0,5
Фильтр № 2:			
верх	6,7	—	0,11
середина	5	13,3	0,47
низ	6,7	4,4	0,26

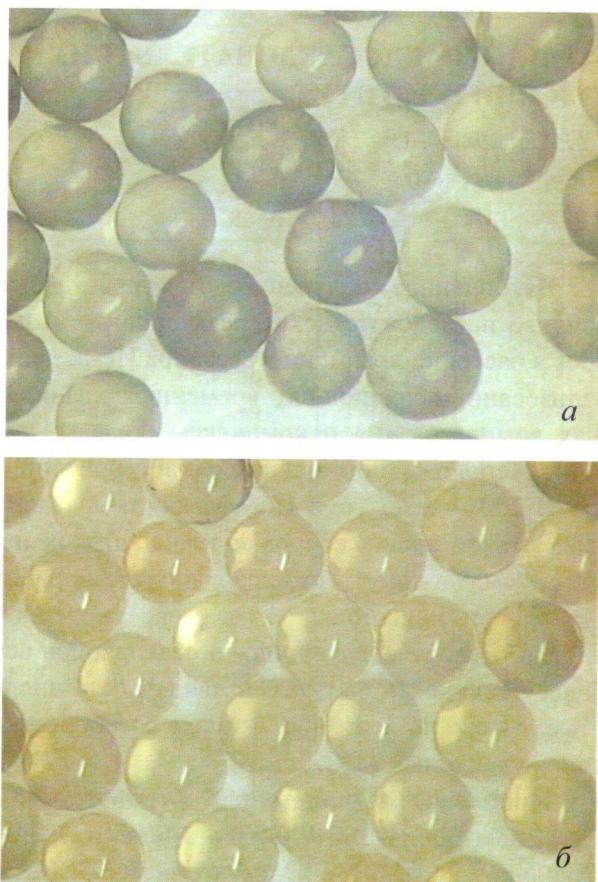


Рис. 5. Внешний вид анионита (а) и катионита (б) после 11 400 ч наработки в ионообменных фильтрах первого контура с 60-кратным увеличением

лись. Дополнительно пробы ионитов были разделены на анионит и катионит (рис. 5). Наблюдаемое потемнение гранул ионитов связано, по всей видимости, с сорбцией продуктов коррозии.

Таким образом, лабораторными радиационно-термическими исследованиями образцов опытной партии ионитов ядерного класса анионита А-14ЧС и катионита К-14ЧС были получены следующие результаты:

иониты опытной партии выдерживают как радиационное воздействие до 500 кГр, так и длительное температурное при 80 °С в течение 48 ч без изменения основных нормируемых показателей качества;

с учетом реальных дозовых и температурных нагрузок на иониты в ионообменных фильтрах первого контура их радиационно-термическая стойкость достаточна для использования в системах корабельных ЯЭУ;

иониты опытной партии обладают свойствами, близкими к образцам ранее производимых

отечественных ионитов АВ-17-8ЧС и КУ-2-8ЧС, а также не уступают по качеству импортным аналогам ведущих мировых производителей сорбентов ядерного класса (Amberlite, Dowex, Purolite и Lewatit).

При испытаниях опытной партии ионитов А-14ЧС и К-14ЧС в фильтрах ионообменной очистки первого контура полномасштабного стенда-прототипа корабельной ЯЭУ отклонений нормируемых показателей водно-химического и газового режимов первого контура не наблюдали. Концентрация ненормируемых примесей в теплоносителе не превышала 35 мкг/кг. Потери полной статической обменной емкости за период испытаний 11 400 ч соответствовали ожидаемым и составляют 6,7% для анионита и 16,6% для катионита. В шламе и объеме отобранных проб ионитов смол не обнаруживалось мелкой фракции, что свидетельствовало об их высокой осмотической и механической устойчивости в условиях фильтров первого контура корабельной ЯЭУ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Иониты.** Метод определения статической обменной емкости. ГОСТ 20255.1—89. М.: ИПК Изд-во стандартов, 2002. 5 с.
- Тулупов П.Е., Полянский Н.Г. Термическая устойчивость анионообменных смол. — Успехи химии, 1973, т. XLII, вып. 9, с. 1651—1680.
- Тулупов П.Е., Полянский Н.Г. Термическая устойчивость катионообменных смол. — Там же, 1971, т. XL, вып. 12, с. 2250—2278.
- Иониты.** Методы определения динамической обменной емкости. ГОСТ 20255.2—89. М.: ИПК Изд-во стандартов, 2002. 8 с.
- Герасимов В.В., Касперович А.И., Мартынова О.И. Водный режим атомных электростанций. М.: Атомиздат, 1976. 400 с.
- Смолы ионообменные. Катиониты. Технические условия. ГОСТ 20298—74. М.: ИПК Изд-во стандартов, 2005. 13 с.
- Смолы ионообменные. Аниониты. Технические условия. ГОСТ 20301—74. М.: ИПК Изд-во стандартов, 1992. 22 с.
- Нормы качества воды первого и третьего контуров реакторной установки судов Департамента морского транспорта Российской Федерации с водо-водяными реакторами типа КЛТ-40. Технические требования к качеству воды, его контроль и способы обеспечения. ОСТ 95 10002—95. М., РНЦ «Курчатовский ин-т», 1995. 17 с.

Поступила в Редакцию 8.10.18