

УДАЛЕНИЕ РАДИОНУКЛИДОВ СОВРЕМЕННЫМИ ИОНООБМЕННЫМИ СМОЛАМИ

Использование нового поколения ионообменных смол Lewatit® концерна LANXESS обеспечивает высокие эксплуатационные данные работы первого контура немецких АЭС по снижению количества продуктов коррозии и референтного изотопа Co-60.

Введение

Реакторные установки, использующие в качестве теплоносителя как лёгкую, так и тяжёлую воду, оснащены системой очистки воды. Данные установки предназначены для предотвращения загрязнения поверхности теплообмена (особенно тепловыделяющих элементов) и ограничения активности в воде. На фильтрах спецводоочистки удаляются:

- ◆ неактивные и радиоактивные продукты коррозии из реакторной воды
- ◆ коррозионно-агрессивные ионные примеси
- ◆ продукты деления

Обычно используются два, иногда три ионообменных фильтра, находящихся под высоким давлением, установленные параллельно так, чтобы они могли быть эксплуатированы поочередно или одновременно. Используются фильтры смешанного действия (ФСД). В реакторах типа PWR поддерживается щелочной водно-химический режим. В качестве подщелачивающего агента обычно используется гидроксид лития (изотопически чистый ^7Li). Также дозируется водород для снижения радиолитического распада. В теплоносителе дозируется борная кислота для нейтронного регулирования. С помощью дозирования гидроксида лития или удаления лития можно адаптировать рабочие условия (оптимальное значение pH) так, чтобы количество взвешенных продуктов коррозии приблизилось к минимуму. Это называют скоординированным методом B/Li.

Были проведены комплексные лабораторные испытания на немецкой атомной электростанции (АЭС) типа PWR. Реакторная

Б. Брингс,
технический
менеджер Бизнес-
подразделения
Ионообменные
смолы в Восточной
Европе LANXESS
Deutschland GmbH

вода пропусклась через колонки со смешанным слоем (сильнокислотный катионит/сильноосновный анионит), наполненные несколькими комбинациями смолы ядерного класса (макропористый/макропористый, гель/гель, макропористый/гель). Использовался сильнокислотный катионит с различной степенью сшивки дивинилбензолом, которая менялась в пределах от 10 до 16 %. На основании этих лабораторных испытаний были сделаны предположения о работе ионитов с точки зрения коэффициентов очистки от продуктов деления, активации и коррозии и сравнены с текущими эксплуатационными результатами.

Результаты, полученные в ходе лабораторных испытаний, были полностью подтверждены при реальных условиях эксплуатации. При использовании специально разработанного смешанного слоя, состоящего из нового поколения смол ядерного класса Lewatit® – монодисперсного гелевого катионита и монодисперсного гелевого анионита – были получены превосходные эксплуатационные данные работы первого контура немецкой АЭС по снижению количества продуктов коррозии и увеличению коэффициента очистки от референтного изотопа Co-60.

Результаты и их обсуждение

Для определения коэффициентов очистки были отобраны образцы охлаждающей воды из первого контура. 1 л необработанного образца использовался в каждом случае как стартовое измерение для вычисления коэффициентов очистки.

Далее образцы охлаждающей воды первого контура пропускались через колонки, заполненные различными смешанными слоями ионитов. Каждый из компонентов соответствующего смешанного слоя был предвари-

* Адрес для корреспонденции: ООО LANXESS, Россия, Сергей Шилов sergey.shilov@lanxess.com

Таблица 1

Сравнение различных смесей для ФСД в системе очистки реакторной воды (активность в Бк/м³)

Смесь для ФСД (кат/ан)	Исх	Смесь 1 (10%)	Коэфф. очистки	Смесь 2 (12%)	Коэфф. очистки	Смесь 3 (16%)	Коэфф. очистки
Матрица		Гель / Гель		Макро/гель		Макро/гель	
Продукты деления							
Cs-134	<1,2 E+05	<1,0 E+04		<1,7 E+04		<2,4 E+04	
Cs-137	1,50 E+05	<1,2 E+04	> 12,5	<1,9 E+04	> 7,8	<2,6 E+04	> 5,8
I-131	<1,0 E+05	<9,1 E+03		<1,4 E+04		<2,0 E+04	
Np-239	<1,3 E+05	<1,2 E+04		<2,0 E+04		<2,6 E+04	
Ru-103	<1,1 E+05	<9,2 E+03		<1,7 E+04		<2,1 E+04	
Ru-106	<1,1 E+06	<9,7 E+04		<1,7 E+05		<2,2 E+05	
Продукты активации							
Ag-110m	3,50 E+06	<1,4 E+04	> 250	<2,5 E+04	> 140	<3,1 E+04	> 112
Mo-99	<4,1 E+04	<3,6 E+03		<6,3 E+03		<7,9 E+03	
Na-24	1,20 E+05	<8,5 E+03	> 14,1	<9,7 E+03	> 12,4	<1,3 E+04	> 9,2
Nb-95	8,20 E+06	1,60 E+05	51,3	6,00 E+05	13,7	1,00 E+06	8,2
Sb-122	3,20 E+06	<1,4 E+04	> 229	<2,6 E+04	> 123	<3,6 E+04	> 88,9
Sb-124	4,70 E+06	<1,1 E+04	> 427	<1,7 E+04	> 276	<2,6 E+04	> 181
Sb-125	<3,5 E+05	<2,1 E+04		<4,3 E+04		<6,0 E+04	
Tc-99 m	<4,4 E+04	<4,4 E+03		<8,4 E+03		<1,2 E+04	
Te-123 m	5,10 E+05	<4,3 E+03	> 119	<7,7 E+03	> 66,2	<9,6 E+03	> 53,1
Te-125 m	<1,3 E+07	<1,3 E+06		<1,8 E+06		<2,5 E+06	
W-187	<3,9 E+05	<3,8 E+04		<6,7 E+04		<8,9 E+04	
Zn-65	2,60 E+05	<9,5 E+03	> 27,4	<2,0 E+04	> 13	<2,7 E+04	> 9,6
Zn-69 m	<3,7 E+04	<3,1 E+03		<7,4 E+03		<1,1 E+04	
Zr-95	6,30 E+06	1,10 E+05	57,3	4,50 E+05	14	7,80 E+05	8,1
Продукты коррозии							
Co-58	7,50 E+07	1,10 E+05	682	4,80 E+05	156	1,20 E+06	62,5
Co-60	4,30 E+07	3,50 E+05	123	1,80 E+06	24	3,40 E+06	12,6
Cr-51	3,30 E+06	2,60 E+05	13	1,90 E+06	2	3,30 E+06	1,0
Fe-59	<4,9 E+04	<6,7 E+03		3,30 E+04		4,10 E+04	
Mn-54	1,20 E+06	8,10 E+03	148	5,10 E+04	24	1,10 E+05	10,9
Mn-56	<1,3 E+05	<1,5 E+04		<5,5 E+04		<1,4 E+05	
Zr-97	2,50 E+05	<1,0 E+03	> 250	<2,1 E+04	> 11,9	<3,0 E+04	> 8,3

тельно насыщен борной кислотой и раствором LiOH. Испытания повторялись в течение двух суток.

В табл. 1 приведены результаты лабораторных испытаний.

Полученные результаты позволили вычислить коэффициенты очистки для типичного качества реакторной воды на немецкой АЭС во время остановок реактора. Результаты получены на колонках, заполненных различными комбинациями ионитов.

Смесь, состоящая из двух гелевых монодисперсных ионитов, Lewatit® MonoPlus S 200

KR и Lewatit® MonoPlus M800 KR, показала самые высокие коэффициенты очистки от продуктов деления, а, также от продуктов активации и коррозии. Особенно высокие коэффициенты очистки были получены для референтных изотопов Co-58 и Co-60 (98 % от суммарной дозы Co-60). Эти результаты имели решающее значение при принятии решения об использовании смеси гелевых смол в ФСД на спецводоочистке реакторной воды.

Две другие смеси, содержащие комбинации макропористых катионитов с различной сте-

пенью сшивки (12 % и 16 %) и гелевых анионитов показали низкие коэффициенты очистки от Co-60, составляющие только 9-22 % от аналогичного показателя у смеси гелевых смол, Lewatit® MonoPlus S 200 KR и Lewatit® MonoPlus M800 KR.

Также у смеси, содержащей макропористую смолу, коэффициенты очистки по остальным продуктам распада и коррозии составляли приблизительно 40-50 % от аналогичных показателей у новых гелевых ядерных смол Lewatit®.

Практическое применение на АЭС в Германии

На основании результатов лабораторных испытаний два ФСД спецводоочистки первого контура АЭС были засыпаны 28 апреля 2007 г. новыми ядерными смолами Lewatit®.

На рис. 1 показана схема спецводоочистки АЭС после засыпки смолами Lewatit® MonoPlus S 200 KR и Lewatit® MonoPlus M800 KR.

Оценка работы смолы на протяжении 26 фильтроциклов (время эксплуатации 12

Ключевые слова:

радионуклиды, радиоактивные вещества, реактор, теплоноситель, АЭС, ионообменные смолы, очистка реакторной воды

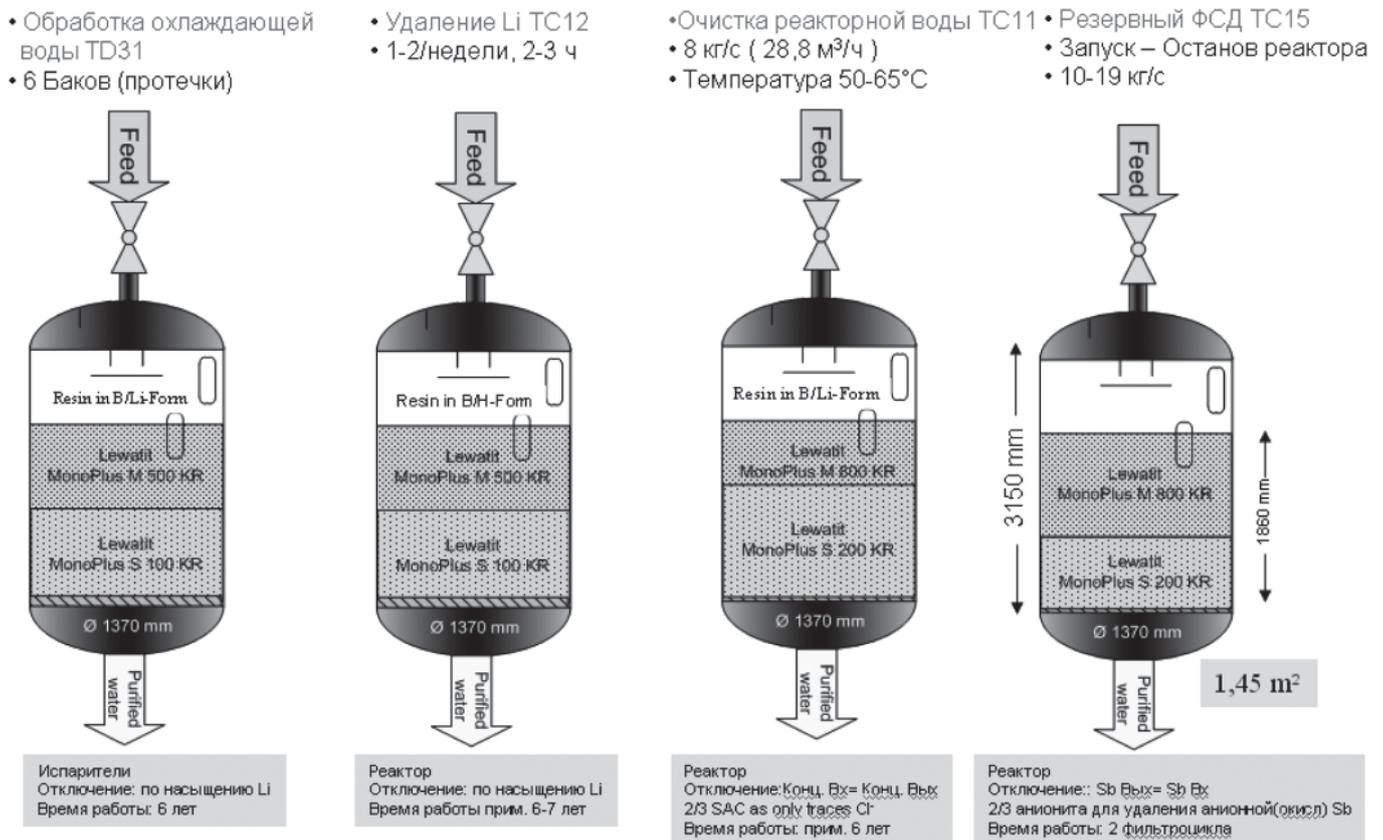
месяцев) проводилась еженедельным контролем соответствующих коэффициентов очистки, с помощью анализа образцов воды на входе и выходе из ФСД. Особое внимание уделялось снижению количества референтных изотопов Co-60 и Co-58, а также стабильности и обменной емкости ионообменной смолы.

На рис. 2 показаны концентрации Co-60 в реакторной воде и в фильтрате ФСД на спецводоочистке охлаждающей воды реактора. Коэффициенты очистки от загрязнений для Co-60 фактически удвоились по сравнению с данными за предыдущий год. В целом получен низкий разброс данных по активности на выходе с ФСД при работе на полную мощность. Также была продемонстрирована высокая обменная емкость и температурная устойчивость в условиях первого контура АЭС.

На рис. 3 показаны концентрации изотопов коррозионного происхождения Co-58, Co-60, Mn-54, Mn-56, Cr-51 и Fe-59.

Здесь также тенденция к снижению концентрации является легко распознаваемой для некоторых продуктов коррозии. Кроме того, Cr-51 и Mn-56 не были обнаружены в контуре, начиная с пуска ФСД, засыпанных новыми смолами Lewatit. Кратковременные пики Cr-51 и Mn-56 обусловлены колебаниями нагрузки, кратковременными остановками и эффектами пробоотбора.

Рис. 1. Система очистки реакторной воды 3-х ФСД в работе + 1 ФСД резервный на АЭС в Германии.



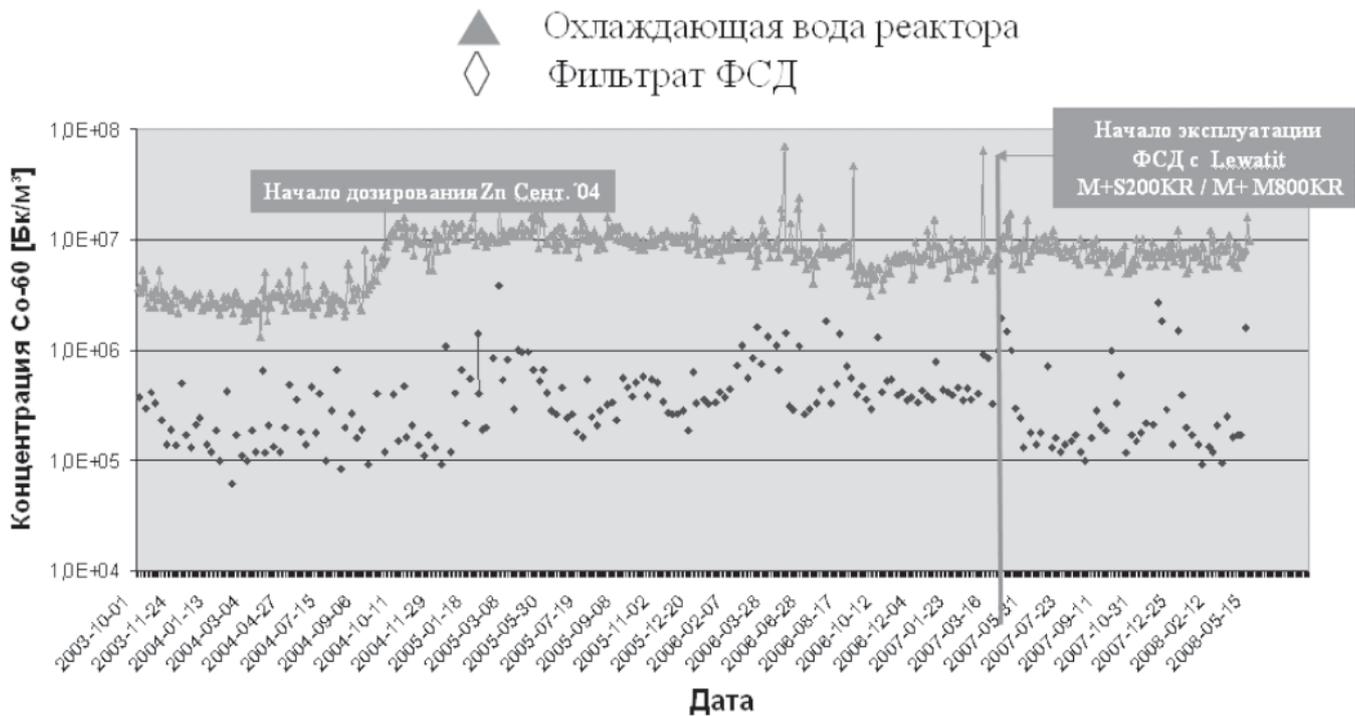


Рис. 2. Снижение Co-60 в теплоносителе реактора при очистке на смолах ядерного класса Lewatit на АЭС типа PWR в Германии.

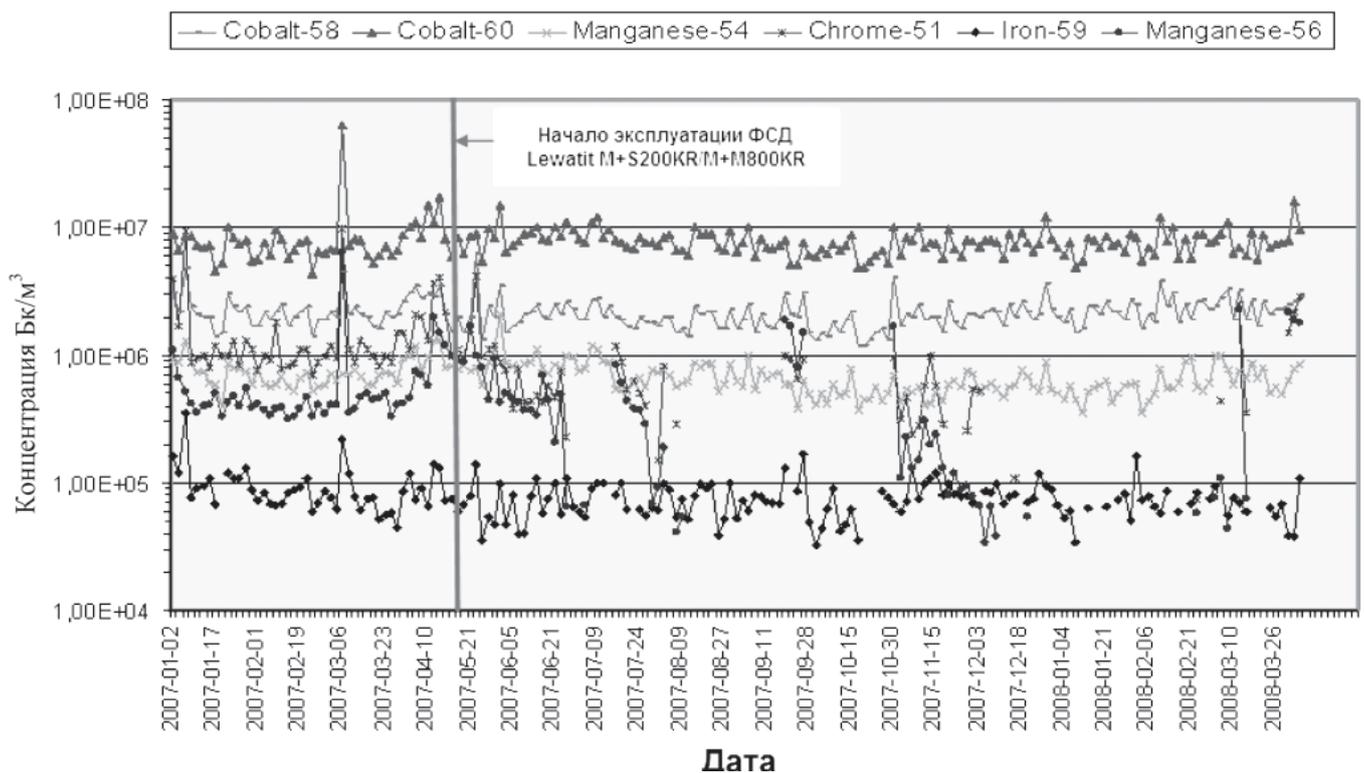


Рис. 3. Содержание изотопов коррозионного происхождения в теплоносителе немецких АЭС с реактором типа PWR при использовании для очистки смол Lewatit.

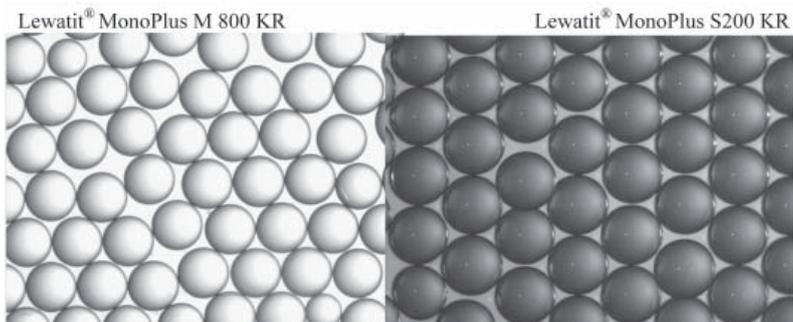


Рис. 4. Смолы Lewatit® ядерного класса, отличающиеся модификацией полимерной матрицы, увеличенной степенью сшивки, новой технологией производства, чрезвычайно низким уровнем примесей металлов, коэффициентом монодисперсности 1,1.

Заключение

Результаты, полученные в ходе лабораторных испытаний, были полностью подтверждены при реальных условиях эксплуатации АЭС. При использовании специально разработанного смешанного слоя, состоящего из нового поколения смол ядерного класса Lewatit® – монодисперсного гелевого катионита и монодисперсного гелевого анионита – были получены превосходные эксплуатационные данные работы первого контура немецкой АЭС по снижению количества продуктов коррозии и увеличению коэффициента очистки от референтного изотопа Co-60.

Различные ионообменные смолы, используемые в смешанном слое, были близко скоординированы друг к другу. Полимерные матрицы, на которых базируются отдельные

ионообменные смолы, были улучшены, чтобы дать им высокую осмотическую и механическую стабильность, улучшенную кинетику обмена и высокую селективность к продуктам коррозии, которые необходимо удалять из первого контура. Смолы имеют крайне высокий коэффициент монодисперсности (коэффициент однородности 1,1). Показатель разделения смол в ФСД был также улучшен.

В итоге можно сказать, что с помощью двух новых смол Lewatit® ядерного класса (рис. 4) и правильного подбора смол для смешанного слоя, были получены следующие результаты на АЭС:

- ◆ более низкий разброс данных по активности в фильтрате ФСД на спецводоочистке первого контура при работе на полную мощность;
- ◆ тенденция к снижению количества референтного изотопа Co-60;
- ◆ почти двукратное увеличение отдельных коэффициентов очистки;
- ◆ Cr-51 и Mn 56 фактически не наблюдаются в охлаждающей воде реактора начиная с момента постоянной работы с новыми ионообменными смолами Lewatit®
- ◆ чрезвычайно высокая степень очистки по цирконию и ниобию (частицы загрязнения от тепловыделяющих элементов).

Дополнительная информация –
на www.lanxess.ru и www.lewatit.com

B. Brings

RADIONUCLIDE REMOVAL BY ION EXCHANGE RESINS

A new generation of ion exchange resins Lewatit® LANXESS provides high performance of the primary circuit of German nuclear power plants to reduce the amount

of corrosion products and referential isotope Co-60.

Key words: radionuclides, radioactive materials, reactor,

coolant, nuclear power plant, ion exchange resins, reactor water treatment