

4. Курина И.С., Лопатинский В.Н., Ермолаев Н.П. Разработка технологии и изучение свойств топливного материала на основе матрицы MgO . — Труды Технического совещания МАГАТЭ/ВНИИНМ. Москва, октябрь, 1996, с. 169—181.
5. Курина И.С., Мосеев Л.И. Получение и изучение свойств топливных таблеток композиции $PuO_2 + MgO$. — Атомная энергия, 1997, т. 82, вып. 5, с. 355—358.
6. Laha S., Das A. Isothermal grain growth and sintering in pure ThO_2 and $ThO_2 - CaO$ compositions. — J. Nucl. Mater., 1971, v. 39, p. 285—291.

Поступила в Редакцию 17.03.2000

УДК 541.15+621.039.577

РАДИОЛИЗ АММИАКА В ТЕПЛОНОСИТЕЛЕ ПЕРВОГО КОНТУРА РЕАКТОРНЫХ УСТАНОВОК ПЛАВУЧИХ ЭНЕРГБЛОКОВ

Буланов А.В., Колесов Б.И., Лукашенко М.Л., Худяков А.М.

(РНЦ «Курчатовский ин-т»),

Кабакчи С.А. (ГНЦ РФ — НИФХИ им. Л.Я. Карпова),

Архипов О.П. (ОКБ «Гидропресс»)

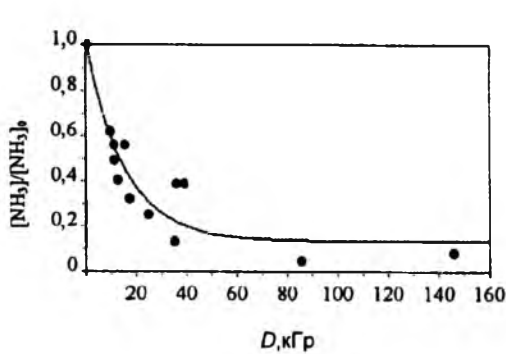
В работе [1] теоретически показано, что последствия радиолиза воды в замкнутом объеме могут быть различными в зависимости от того, происходит ли облучение при жестко зафиксированных внешних параметрах, например, мощности дозы или температуры или они изменяются в процессе облучения на некотором малом интервале. В первом случае, который обычно реализуется при изучении радиолитических процессов в лабораторных условиях, в облучаемой системе устанавливается стационарное состояние, а стационарная концентрация продуктов радиолиза однозначно определяется жестко фиксированными внешними параметрами. Во втором случае, характерном для радиолиза воды в технологических условиях, например, в первом контуре ВВЭР стационарная концентрация зависит не только от внешних параметров, но и от скорости их изменения в рассматриваемом интервале. Если эта скорость не превышает некоторого предела, то система будет успевать достигать стационарного состояния, т.е. радиолитическая система по существу будет обладать свойством саморегуляции относительно внешних параметров. Если же скорость изменения внешних параметров на малом интервале велика, то стационарного состояния здесь может не быть вовсе, т.е. у системы свойство саморегуляции будет отсутствовать.

В настоящей работе приведены экспериментальные данные водно-химических режимов реальных реакторных установок плавучих энергоблоков с водо-водяными реакторами. Первый контур реакторных установок в свете изучения радиолиза водных растворов в замкнутом объеме в условиях изменения внешних параметров в заданном регламентом эксплуатации реактора интервале представляется идеальным объектом. В замкнутом объеме без подпитки и межфазного газообмена деаэрированная вода или разбавленные водные растворы аммиака облучаются дозой, достаточной для установления радиационно-химического стационарного состояния.

В табл. 1 представлены данные об изменении состава водного раствора аммиака (корректирующей добавки), которые получены на стенде-имитаторе первого контура реакторных установок, размещенном на исследовательском реакторе. Облучали раствор смешанным n, γ -излучением в проточном режиме в отсутствие свободного объема при мощности реактора 80 МВт, температуре $265 \pm 20^\circ C$, давлении 14,5—16,5 МПа, обеспечивавшем его монофазность. Разбиение растворов с начальной концентрацией аммиака 21,3—22,2 и 35,4—41,4 мг/кг обоснованно, так как доверительный интервал регламентных производственных аналитических методик (газовая хроматография, фотокolorиметрический метод) определения концентрации компонентов составлял не более 20%.

Т а б л и ц а 1. Эксперименты на имитаторе первого контура реакторной установки

Экспериментальные условия	Серия, номер пробы											
	I			II		III			IV			
	1	2	3	1	2	1	2	3	1	2	3	4
Давление, МПа	16,5	15	15	15	14,5	15	15	15	15	15	15	15
Температура, °С	250	245	250	255	275	265	263	265	285	275	275	275
Расход теплоносителя, г/с	0,073	0,246	0,383	0,039	0,167	0,154	0,464	0,503	0,16	0,33	0,5	0,57
Поглощенная доза, кГр	85,85	25,08	15,83	146,4	36,31	39,38	13,07	11,70	35,68	17,68	11,67	10,23
Концентрация компонентов жидкой фазы:												
аммиак в исходном растворе, мг/кг	22,2	22,2	22,2	35,4	35,4	41,4	41,4	41,4	21,3	21,3	21,3	21,3
аммиак в облученном растворе, мг/кг	1,05	5,5	12,3	5,25	15	15	15,54	21,5	2,85	7,05	10,8	13,5
водород, нсм³/кг	13,35	49,62	43,16	8,26	38,4	13	47	35	6,8	45	22,3	40,1
кислород, нсм³/кг	1,48	2,92	-	3,78	3,9	—	—	—	—	—	—	—
азот, нсм³/кг	5,93	16,54	63,47	4,96	26,0	6,33	8,82	35	3,3	19	11,8	13,4



Р и с. 1. Зависимость относительной концентрации аммиака от поглощенной дозы, построенная по данным табл. 1

Эта формула отражает экспериментально наблюдаемый процесс — начальное быстрое разложение аммиака с последующим установлением стационарного состояния.

Запишем эмпирическую формулу (1) в виде

$$[NH_3] = 0,88 [NH_3]_0 \exp(-7 \cdot 10^{-5} D) + 0,12 [NH_3]_0,$$

(2)

который позволяет рассчитать радиационно-химический выход разложения аммиака в условиях, указанных в табл. 1. По определению выход

$$G(-NH_3) = \lim ([NH_3]_0 - [NH_3]) / D, D \rightarrow 0.$$

Разлагая в уравнении (2) экспоненту в ряд и ограничиваясь двумя членами разложения, получаем

$$G(-NH_3) = 6,2 \cdot 10^{-5} [NH_3]_0 \text{ моль} \cdot \text{кг}^{-1} \cdot \text{Гр}^{-1} = 5,96 \cdot 10^2 [NH_3]_0 \text{ мол.} / 100 \text{ эВ}$$

при исходной концентрации аммиака в моль/кг. Таким образом, выход разложения аммиака является линейной функцией его начальной концентрации и для первой группы данных табл. 1 равен 0,8, второй — 1,38 мол./100 эВ. Аналогичное свойство — линейную зависимость выхода разложения аммиака от его начальной концентрации наблюдали при радиоллизе водных растворов аммиака в работе [2] в «пробирочных экспериментах» при γ -облучении при комнатной температуре и в работе [3] в петлевых экспериментах.

Опыты, проведенные на стенде, показали, что при длительном облучении в замкнутом объеме концентрация водного раствора аммиака экспоненциально уменьшается с увеличением поглощенной дозы до некоторого значения, после чего не меняется, т.е. устанавливается радиационно-химическое стационарное состояние. Для излучения реактора на мощности 80 МВт безразмерная стационарная концентрация аммиака составляет $\approx 13\%$ начальной и в пределах ошибки эксперимента не изменяется при вариации начальной концентрации примерно в 2 раза. Такое же качественное свойство системы наблюдали в работе [4] при изучении радиоллиза растворов аммиака в исследовательском реакторе ВВР-С. Было установлено, что концентрация аммиака уменьшается экспоненциально с дозой и достигает стационарной, которая зависит от начальной концентрации аммиака, температуры облучения и мощности поглощенной дозы.

В табл. 2 приведены результаты измерения концентрации аммиака, водорода и азота в теплоносителе первого контура нескольких однотипных реакторных установок плавучих энергоблоков, работавших в номинальном мощностном режиме. Температура теплоносителя составляла 270—290 °С. Особенностью условий облучения в данном случае было наличие изначально в теплоносителе первого контура молекулярного азота. Концентрацию компонентов теплоносителя измеряли до начала кампании и сразу после расхолаживания реакторной установки. В течение всей кампании подпитка и газообмен в первом контуре отсутствовали. Доза, поглощенная теплоносителем за кампанию, была существенно больше необходимой для установления радиационно-химического стационарного состояния (см. табл. 1). Поэтому приведенную в табл. 2 концентрацию аммиака и продуктов его радиоллиза можно уверенно рассматривать как стационарную.

Т а б л и ц а 2. Эксперименты на действующих установках

Установка	[NH ₃], 10 ⁻³ моль/л	[H ₂], 10 ⁻³ моль/л	[N ₂], 10 ⁻² моль/л	Константа равновесия	
				эмпирическая	теоретическая
1	0,47	1,5	0,63	1,70	10 389
	7	2	0,76	1,78	8059
	1,9	4,5	1	1,96	3962
	1,5	3,2	1,8	1,79	3815
	1,6	3,3	3,25	1,52	2192
2	1,4	2	4,5	1,97	5444
3	3,2	4	8,3	1,83	1928
4	1,1	1,45	8	1,76	4961
5	6,5	8	6,5	2,02	12 695
6	0,6	1,2	2,2	1,78	9470

Зависимость приведенной в табл. 2 стационарной концентрации водорода и аммиака, устанавливающейся при длительном облучении в первом контуре однотипных реакторных установок плавучих энергоблоков, может быть аппроксимирована эмпирическим уравнением (коэффициент корреляции 0,84)

$$[H_2]_{\text{ст}} = 1,29[NH_3]_{\text{ст}} + 3,5 \cdot 10^{-4}. \quad (3)$$

В работе [5] приведены данные о стационарной концентрации водорода и аммиака в теплоносителе первого контура водо-водяного реактора АЭС «Рейнсберг» (ВВЭР производства СССР, мощность 70 МВт, давление 10 МПа, температура 252—273 °С) при работе на мощности с продувкой и подпиткой. В отличие от реакторных установок плавучих энергоблоков стационарное состояние здесь не является чисто радиационно-химическим, так как концентрация аммиака в воде первого контура поддерживалась на заданном уровне $[NH_3]_{\text{ст}}$ искусственно путем дозирования аммиака в пита-

тельную воду, концентрация водорода в реакторной воде устанавливалась в результате терморadiационного процесса в соответствии с $[\text{NH}_3]_{\text{ст}}$. Стационарная концентрация водорода и $[\text{NH}_3]_{\text{ст}}$ соотносится как

$$[\text{H}_2]_{\text{ст}} = 0,76[\text{NH}_3]_{\text{ст}} + 3,5 \cdot 10^{-4}. \quad (4)$$

Вид уравнений (3), (4) указывает на то, что в теплоносителе первого контура водо-водяных реакторов имеются два источника водорода — разложение аммиака (первые члены в правой части) и радиолиз собственно воды (свободные члены). Не исключено, что некоторый вклад в образование водорода вносит также коррозия оборудования первого контура. В связи с этим становится ясным, что даже в стационарном состоянии концентрация аммиака и продуктов его разложения — водорода и азота не должна соответствовать равновесной для химической реакции



На это обстоятельство обращено внимание в работе [5]. Рассчитанная по экспериментальным данным константа $K_T = [\text{NH}_3]^2 / ([\text{H}_2]^3 [\text{N}_2])$ для теплоносителя первого контура реактора АЭС «Рейнсберг» оказалась варьирующей в диапазоне $6,7 \cdot 10^3 - 2,5 \cdot 10^6$ л/моль² в зависимости от эксплуатационных условий, а не постоянной, какой должна быть, если бы имело место термодинамическое равновесие реакции (5). Нами получены аналогичные результаты (см. табл. 2). Ее значение зависит от условий эксперимента, в частности, начальной концентрации аммиака и варьирует в широких пределах.

Таким образом, использование константы K_T не позволяет характеризовать стационарное состояние при радиолизе теплоносителя, содержащего аммиак. В работе [3] при изучении γ -радиолиза $5 \cdot 10^{-4}$ и $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л деаэрированных водных растворов аммиака было показано, что стационарная концентрация аммиака, водорода и азота описывается полуэмпирическим соотношением $K_3 = [\text{NH}_3] / ([\text{H}_2][\text{N}_2]^{1/2}) = 0,6$. В работе [6] было предложено характеризовать радиационно-химическое стационарное состояние в содержащем аммиак теплоносителе первого контура реакторных установок плавучих энергоблоков эмпирической константой $[\text{NH}_3] / ([\text{H}_2][\text{N}_2]^{1/3})$. Ее значение для реакторных установок ледоколов равно 1,8. В табл. 2 приведены значения этой константы для нескольких однотипных реакторных установок плавучих энергоблоков: $K_3 = 1,8 \pm 0,14$. Нами рассчитана константа для реактора АЭС «Рейнсберг» по приведенным в работе [5] данным о концентрации водорода, азота и аммиака в теплоносителе первого контура при эксплуатации реактора в номинальном мощностном режиме в течение двух месяцев. Она оказалась равной $7,3 \pm 2,8$, несмотря на то, что в процессе эксплуатации концентрация аммиака, водорода и азота колебалась в широких пределах.

Константа K_3 является отражением только одного из каналов радиационно-химического процесса — разложения аммиака. Стационарное состояние в общем виде, т.е. зависимость между всеми продуктами радиолиза системы вода—аммиак— H_2 , H_2O_2 , O_2 и N_2 можно охарактеризовать уравнением материального баланса. Выведем это уравнение.

Пусть облучению подвергается водный раствор аммиака в отсутствие каких-либо посторонних растворенных веществ. В результате облучения вода разлагается на водород, кислород и пероксид водорода, аммиак — на водород и азот. В отсутствие свободного объема при нулевой начальной концентрации продуктов радиолиза системы — молекулярных водорода, кислорода и азота, а также пероксида водорода, составляя частные балансы по количеству в системе атомов H, O и N, легко получить уравнение материального баланса

$$N_{H_2} = N_{H_2O_2} + 2N_{O_2} + 3N_{N_2}, \quad (6)$$

справедливое в любой момент времени, в том числе и в стационарном состоянии. Поскольку облучаемый объем раствора постоянный, то уравнение материального баланса для стационарной концентрации имеет вид

$$[H_2]_{ст} = [H_2O_2]_{ст} + 2[O_2]_{ст} + 3[N_2]_{ст}. \quad (7)$$

При радиоллизе в сосуде без свободного объема раствора аммиака, изначально содержащего растворенный азот, уравнение баланса в стационарном состоянии имеет вид

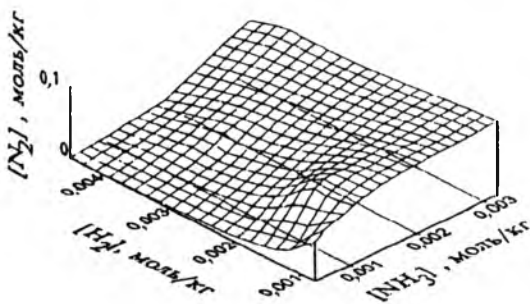
$$[H_2]_{ст} = [H_2O_2]_{ст} + 2[O_2]_{ст} + 3[N_2]_{ст} - 3[N_2]_{нач}. \quad (8)$$

Уравнения материального баланса (6)–(8) характеризуют в целом стационарное состояние при радиоллизе водного раствора аммиака и свидетельствуют, что соотношение стационарной концентрации аммиака, азота и водорода не должно соответствовать стехиометрии термодинамического равновесия (5). Разность $3[N_2]_{ст} - 3[N_2]_{нач}$ в правой части уравнения (8) характеризует отклонение от стехиометричности. В то же время, по нашему мнению, частный параметр радиолитического процесса — эмпирическая константа может быть характеристикой стационарного состояния для определенного типа условий, главным образом вида использованного излучения, при которых облучали раствор аммиака. При этом не имеет значения, устанавливается в облучаемой системе истинное радиационно-химическое стационарное состояние, как в случае γ -радиолиза при ампульном эксперименте, или же оно обусловлено n, γ -излучением и спецификой эксплуатации реакторных установок при радиоллизе теплоносителя в первом контуре реактора, содержащего аммиак.

Все это указывает на то, что стационарное состояние, устанавливающееся в системе при облучении, — единственное, хотя для каждой из них оно будет характеризоваться своей стационарной концентрацией. Например, для всех однотипных реакторных установок плавучих энергоблоков точка, определяющая связь между стационарной концентрацией аммиака, водорода и азота, обязательно будет находиться на построенной по данным табл. 2 поверхности рис. 2, но ее расположение для каждой установки будет свое. Неизбежная в эксплуатационных условиях вариация в регламентных пределах внешних параметров (мощности дозы, температуры) в процессе установления и поддержания стационарного состояния не влияет на его существование. Таким образом, аммиачный водно-химический режим первого контура рассматриваемых реакторных установок плавучих энергоблоков является саморегулируемым.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ — проект № 98-02-16467

«Экспериментально-теоретическое обоснование критериев реализации самоподдерживающихся водно-химических режимов в системах первого контура перспективных саморегулируемых ядерных реакторов».



Р и с. 2. Поверхность стационарного состояния при радиоллизе водных растворов аммиака

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лукашенко М.Л., Кабакчи С.А., Архипов О.П., Милаев А.И. Особенности радиолиза воды при жестко фиксированных и варьирующихся на малом интервале условиях облучения. — Атомная энергия, 1999, т. 87, вып. 1, с. 39–48.
2. Михайлова Т.Л. Радиационно-химическое окисление аммиака и гидразина в водных растворах. Автореф. дис. на соискание уч. степени канд. хим. наук. М., 1991. 151 с.

3. Бычков Н.В., Макаров В.А., Ходжаева Л.И. Механизм радиолиза аммиака в воде без кислорода. — В сб.: Докл. 1-й Межотраслевой конференции по водно-химическим режимам теплоносителей АЭС. Т. 3. Л., ВНИПИЭТ, 1979, с. 121—131.
4. Habersbergerova A., Bartonichek B. Radiolysis of aqueous ammonia solutions by gamma and mixed reactor radiation. — Nukleonika, 1981, v. 26, № 7—8, p. 783.
5. Эртель К. Производственный опыт по радиолизу аммиака и воды в реакторе, охлаждаемом водой под давлением. — В кн.: Симпозиум «Водные режимы водо-водяных реакторов, радиационный контроль теплоносителей и средства снижения радиационной опасности теплоносителей. Штральзунд (ГДР), 8—12 мая 1972 г., М., СЭВ, 1973, с. 75.
6. Касперович А.И., Колесов Б.И., Сандлер Н.Г. Водно-химические процессы в реакторных установках атомных ледоколов и плавучих энергоблоков. — Атомная энергия, 1996, т. 81, вып. 4, с. 261.

Поступила в Редакцию 1.12.99

УДК 546.98:542.61:547.279

ВОЗМОЖНОСТЬ ГЛУБОКОЙ ОЧИСТКИ ОСКОЛОЧНОГО ПАЛЛАДИЯ ОТ СЕРЕБРА ЭКСТРАКЦИЕЙ СУЛЬФИДАМИ НЕФТИ

*Торгов В.Г., Татарчук В.В., Дружинина И.А., Корда Т.М. (ИНХ СО РАН),
Ренард Э.В. (ГНЦ РФ — ВНИИНМ им. А.А. Бочвара)*

Использование в технике осколочного низкоактивного палладия вместо природного требует его глубокой очистки от посторонних радионуклидов — близких ему по химическим свойствам рутения, сурьмы и серебра.

При опытном экстракционном извлечении на центробежных экстракторах осколочного палладия дизельным топливом из реальных водно-хвостовых растворов пурекс-процесса (смесь продуктов деления в азотной кислоте) наиболее трудно отделяемой примесью оказалось серебро (коэффициент очистки 70), хотя основная радиоактивность (90%) выделенного препарата палладия определялась рутением [1]. Это обусловлено присутствием в дизельном топливе органических сульфидов, являющихся эффективными экстрагентами (из азотно-кислых растворов) лабильных комплексов палладия и серебра и в меньшей степени инертных комплексов рутения и родия [2].

Поскольку повторение экстракционных циклов для очистки палладия в системе дизельное топливо — азотно-кислые среды представляется малоэффективным, была предложена и проверена [3, 4] на имитационных растворах 2-цикличная экстракционная схема извлечения и аффинажа палладия с использованием в обоих циклах одного экстрагента — органических растворов сульфидов нефти. На первом цикле (экстракции из азотно-кислых растворов, промывки экстракта и реэкстракции) суммарный коэффициент очистки палладия от серебра (F) не превышает 100. После конверсии водно-аммиачного реэкстракта палладия в хлоридную среду для второго экстракционного цикла суммарный коэффициент очистки экспериментально оценен (в связи с аналитическими ограничениями в анализе микроконцентраций серебра в палладии) на уровне не ниже 1000. Тем не менее, судя по коэффициентам распределения палладия ($D_{Pd} > 10^2$) и серебра ($D_{Ag} < 10^{-2}$) при их экстракции сульфидами нефти из соляно-кислых растворов, ожидаемый коэффициент очистки может находиться на уровне 10^5 — 10^6 .

Цель настоящей работы состояла в оптимизации условий разделения палладия и серебра при конверсии среды (из нитратной в хлоридную) и последующей экстракции палладия из водных соляно-кислых растворов.

Поведение серебра при конверсии среды. Для конверсии аммиачного реэкстракта палладия от 1-го цикла из нитратной в хлоридную среду этот реэкстракт обрабатывают раствором HCl в режиме [4], чем достигается его переводение в форму, обеспечивающую эффективное извлечение сульфидами нефти на 2-м экстракционном цикле.