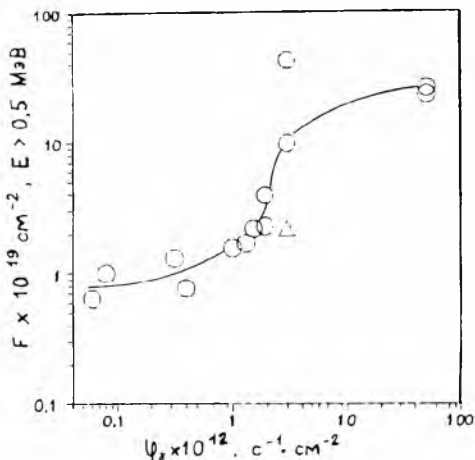




сивности γ -излучения, может изменяться на десятки и даже сотни процентов. Поэтому явление радиационного у-отжига необходимо учитывать при расчетах, связанных с проектированием внутриреакторных конструкций, в том числе предполагаемых к работе в ИТЭР. Это особенно важно, поскольку ожидается, что в нем плотность потока γ -излучения будет намного меньше, чем в обычных реакторах.

В заключение авторы пользуются случаем выразить признательность своим коллегам — С.М. Зарицкому за предоставление расчетных данных об интенсивности γ -излучения при облучении стали в реакторе Ровенской АЭС, а также Я.И. Штромбаху и В.М. Алексею за результаты по облучению образцов алмаза в БР-10 и СМ-2.

Р и с. 3. Условия облучения стали, при которых смещение в сторону увеличения температуры перехода материала в хрупкое состояние составляет 100 °С

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Николаенко В.А., Карпукхин В.И., Гордеев В.Г. Влияние γ -излучения на кристаллические материалы при облучении в реакторе. — Атомная энергия, 1994, т. 77, вып. 3, с. 186—189.
2. Николаенко В.А., Карпукхин В.И. Радиационный отжиг электронами и γ -квантами облученного нейтронами алмаза. — Там же, 1995, т. 79, вып. 3, с. 194—197.
3. Nikolaenko V.A., Karpukhin V.I. Radiation Annealing of Defects under the Effect of γ -Radiation. Rep. 232942-0. — In: Proc. 7-th Intern. Conf. Fus. Reactor Materials, Obninsk, Russia, 25—29 September, 1995.
4. Николаенко В.А., Карпукхин В.И. Влияние γ -излучения на спектр дефектов в облучаемом материале. — Атомная энергия, 1996, т. 80, вып. 2, с. 92—97.
5. Николаенко В.А., Карпукхин В.И. Измерение температуры с помощью облученных материалов. М.: Энергоатомиздат, 1986, 122 с.
6. Nikolaenko V.A., Gordeev V.G. Diamond Amorphization in neutron irradiation. — Rad. Ef., 1995, v. 134.
7. Амаев А.В., Крюков А.М. Влияние фосфора и меди на радиационное охрупчивание сварного шва. — Атомная энергия, 1986, т. 60, вып. 6, с. 321—324.
8. Krykov A., Platonov P., Shtrombach Ya. e.a. Irradiation embrittlement and recovery of operating reactor pressure vessel. — In: Proc. Spec. Meeting Organized by the Intern. Atomic Energy Agency and held in Espoo, Finland, 23—26 October, 1995.

Поступило в Редакцию 14.02.96

УДК 621.039+546.161+546.175

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ СОЛЯНОЙ КИСЛОТЫ ПРИ УПАРИВАНИИ АЗОТНО-КИСЛЫХ РАСТВОРОВ И РЕКТИФИКАЦИИ АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ

Жирнов Ю.П., Жихарев М.И., Кондратьева О.Ф.
(ГНЦ РФ — ВНИИНМ им. А.А. Бочвара)

При переработке отработавшего ядерного топлива образуются азотно-кислые технологические растворы разного уровня радиоактивности (рафинаты, резкстракты и пр.). Обычно их упаривают, чтобы сократить объем, а соковые пары подвергают ректификации, чтобы регенерировать азотную кислоту и получить конденсат, пригодный для сброса и оборота.

Азотно-кислые технологические растворы, представляющие собой системы типа азотная кислота — вода — нитраты металлов, могут содержать примесь соляной кислоты, которая является коррозионно-опасным компонентом. Поэтому данные об ее распределении между продуктами упаривания и ректификации представляют практический интерес. Приведем результаты исследований распределения в условиях, имитирующих упаривание и ректификацию.

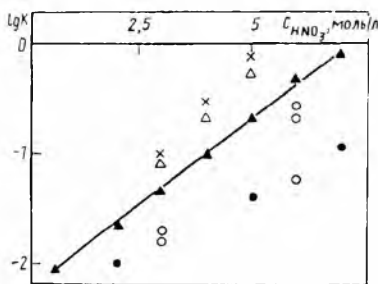
Исследования проводили циркуляционным методом [1] и воспроизведением непрерывного процесса упаривания [2]. Состав солевых растворов задавался, бессолевых определялся: азотная кислота — алкалиметрическим титрованием, соляная — нефелометрическим (с азотно-кислым серебром).

Известны данные о равновесии между жидкостью и паром в системе азотная кислота—вода—соляная кислота при атмосферном давлении и концентрации соляной кислоты более 10 г/л [3]. Нами получены данные для солевых систем в вакууме и при атмосферном давлении в случае концентрации соляной кислоты до 5 г/л.

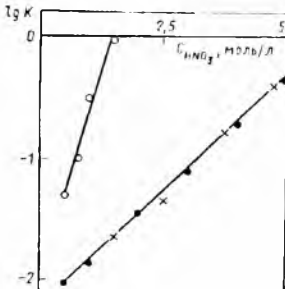
Из анализа рис. 1—3 следует, что для изученной концентрации коэффициент распределения соляной кислоты (отношение концентрации в конденсате пара и жидкости — кубовом остатке) может быть и меньше и больше 1. Поэтому при непрерывном упаривании концентрация в кубовом остатке будет выше, чем в исходном растворе, если $K < 1$, и меньше, если $K > 1$, а в конденсате будет приближаться к исходной по мере увеличения степени упаривания. Соляная кислота будет поглощаться во флегме на очистных тарелках, обычно устанавливаемых для очистки пара от радионуклидов. Накопление соляной кислоты в кубовом остатке и во флегме будет больше при меньшей концентрации азотной кислоты. Накоплению способствует нитрат железа (вероятно, за счет образования комплексов ионов железа и хлора) и, наоборот, накопление уменьшают (способствуют отгонке) нитраты натрия, алюминия, уранила и фосфорная кислота (по-видимому, за счет их высаливающего действия, вызывающего увеличение эффективной концентрации азотной кислоты [4] и повышение температуры кипения). Нами экспериментально также установлено, что отгонке соляной кислоты способствуют и другие компоненты рафинатов, например, нитраты марганца, хрома, кальция, свинца, церия и лантана. Влияние солей увеличивается с ростом их концентрации.

Соковые пары будут содержать основное количество азотной и соляной кислот. В процессе их ректификации получают слабокислый ($pH > 1$) конденсат и кислоту (обычно 10—13 моль/л).

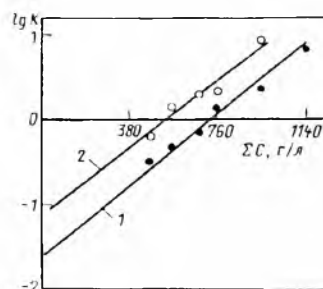
Распределение соляной кислоты в верхней части ректификационной колонны характеризуется данными рис. 1, в нижней части и кубе колонны — данными таблицы.



Р и с. 1. Коэффициент распределения соляной кислоты в системах азотная кислота—вода при ее концентрации в жидкости 5 г/л (▲), с нитратом натрия (200 г/л) (x), нитратом алюминия (100 г/л) (Δ), нитратом железа (III) (11,4, 114 и 228 г/л в порядке уменьшения K) (○), нитратом железа (III) (114 г/л) при концентрации соляной кислоты в жидкости 0,5 г/л (●), имитирующей состав азотно-кислых рафинатов при давлении 53,3 кПа



Р и с. 2. Коэффициент распределения соляной кислоты в системах азотная кислота при концентрации соляной в жидкости 0,5 г/л (●), с нитратом уранила — 830 (x) и ~2000 г/л (○), имитирующей состав резектратка урана при атмосферном давлении



Р и с. 3. Коэффициент распределения соляной кислоты в системе при концентрации азотной кислоты 1,5 моль/л, соляной в жидкости 20 мг/л (1), азотной кислоты 3 моль/л (2), имитирующей состав высокоактивного раствора для остекловывания, при атмосферном давлении и солевом составе исходного раствора, г/л: нитрат натрия 120, нитрат алюминия 140, фосфорная кислота 120

Распределение соляной кислоты в процессе упаривания азотно-кислых растворов при давлении 53,3 кПа

Состав исходного раствора		Состав кубового раствора		Состав конденсата		K
HNO ₃ , моль/л	HCl, мг/л	HNO ₃ , моль/л	HCl, мг/л	HNO ₃ , моль/л	HCl, мг/л	
1,6	100	8	45	1,55	100	2,2
3,5	106	10	10	3,4	103	10
4,9	113	11,2	5,4	5,2	108	20
8,3	108	12,5	2,0	8,3	100	50
11,0	96	13,5	0,5	11,1	85	170

Поскольку концентрация азотной кислоты во флегме увеличивается вниз по колонне, коэффициент распределения резко уменьшается снизу (от куба) до верхней тарелки колонны (от ~170 до ~10⁻³). В результате почти вся примесь отгонится с паром; регенерированная азотная кислота может быть получена с

содержанием соляной кислоты не более чем в товарной. Во флегме на тарелках (примерно в месте ввода сокового пара) будет максимум концентрации соляной кислоты, превышающий исходную в соковом паре. В случае оборота конденсата при переработке отработавшего ядерного топлива в технологических жидких потоках будет накапливаться соляная кислота и как следствие будет усиливаться коррозионное воздействие на материал аппаратов и трубопроводов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ефимов А.Н., Жихарев М.И., Жирнов Ю.П. Равновесие жидкость—пар в системе $\text{H}_2\text{O}-\text{HNO}_3-\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ при давлениях 180, 360 и 720 мм рт.ст. — Радиохимия, 1970, т. 12, вып. 5, с. 766—768.
2. Жирнов Ю.П., Ефремов Е.П., Жихарев М.И. и др. Осаждение молибдена при упаривании азотно-кислых растворов. — Атомная энергия, 1977, т. 42, вып. 2, с. 133—134.
3. Зильберман Б.Я., Иванова А.Г., Пушленков М.Ф. Изучение равновесия между жидкостью и паром в системе $\text{HNO}_3-\text{HCl}-\text{H}_2\text{O}$ при температуре кипения под атмосферным давлением. — Журн. прикл. химии, 1963, т. 36, вып. 5, с. 1143—1147.
4. Ефимов А.Н., Жихарев М.И., Жирнов Ю.П. Физико-химические основы и расчет процессов упаривания высокоактивных азотно-кислых растворов. — Атомная энергия, 1975, т. 39, вып. 6, с. 416—419.

Поступило в Редакцию 14.02.96

УДК 621.039.738:661.183.1

ГЛУБОКАЯ ОЧИСТКА КОНДЕНСАТОВ ВЫПАРНЫХ АППАРАТОВ АЭС ОТ РАДИОНУКЛИДОВ СЕЛЕКТИВНЫМ НЕОРГАНИЧЕСКИМ СОРБЕНТОМ

*Шарыгин Л.М., Муромский А.Ю., Моисеев В.Е., Третьяков Д.С.
(ПНФ «Термоксид»), Кухарев Н.Д., Солдатов Н.Н., Горбатенко С.П.
(Калининская АЭС)*

Сбросы конденсатов выпарных аппаратов (дебалансные воды), образующиеся при переработке жидких радиоактивных отходов, являются одним из источников поступления радиоактивных изотопов в окружающую среду при эксплуатации АЭС. Ввиду большого объема таких вод рассматривается не только уменьшение уровня сбрасываемой радиоактивности, но и приближение радиоактивности удаляемых с жидкими отходами радионуклидов к естественному фону воды.

В практике дезактивации жидких отходов низкого уровня активности на АЭС часто используют сорбционные способы очистки с помощью органических ионообменных смол. Однако они обладают в некоторых случаях недостаточной селективностью к изотопам цезия, в особенности при наличии катионов легких щелочных металлов и аммония в обрабатываемой воде.

Калининская АЭС сбрасывает более 50 тыс. м³/год дебалансных вод с низким уровнем радиоактивности (ниже ДК_Б), при этом наибольший вклад в суммарную радиоактивность вносят долгоживущие изотопы цезия (ДК_Б ¹³⁷Cs составляет 555 Бк/дм³). В настоящее время актуальным является внедрение новых эффективных неорганических сорбентов, обладающих повышенной селективностью к изотопам цезия. Введение в штатную технологическую схему АЭС барьерного фильтра, содержащего подобные селективные сорбенты, позволит глубоко очищать дебалансные воды от долгоживущих радионуклидов, что повысит экологическую безопасность АЭС.

Прогрессивным техническим решением в этом отношении является использование селективных сферогранулированных неорганических сорбентов класса «Термоксид», для которых разработаны научные и технологические основы синтеза и производство которых на промышленном уровне освоено на комплексе «Термоксид» при Белоярской АЭС. Сорбенты разного типа с высоким уровнем однородности получают зольгель методом в виде прочных сферических гранул размером 0,4—1 мм [1—6].

В настоящей работе описаны результаты длительных ресурсных испытаний селективного неорганического сорбента Термоксид-35 по очистке дебалансных вод Калининской АЭС от радионуклидов.

Сферогранулированный селективный ионообменник Термоксид-35 по химическому составу представляет собой гексаацианоферрат (II) переходного металла на неорганическом носителе. Его основные физико-химические характеристики следующие:

Внешний вид . . .

Гладкие гранулы сферической формы темно-зеленого цвета