

14. A Preliminary Analysis and Proposal, Linear Accelerator-Breeder. Presented to the Divisions of Physical Research and Nuclear Energy USA, BNL, Nov., 1976.
15. Atomic Energy Industry Radioactive Wastes Handling Problem. МРТИ АН СССР, ISB N5-201-09424-4, Moscow, 1991.
16. Yan Tuyle G. Project PHONIX — Proposed of Long Lived Radioactive Wastes to Produs Electric Power. BNL, 1992.
17. Powell J. Target Reactor Physics and Design. — In: Proc. Accelerator-Breeding. BNL, Upton. New York 1193, January, 1977.
18. Благоволин П.П., Дубинский В.Д., Казарицкий В.Д. и др. Электродерный реактор как перспективный размножитель. — Атомная энергия, 1988, т. 65, вып. 5.
19. Толстов К.Д. Моделирование электродерного способа получения атомной энергии и трансмутации активных отходов: Препринт ОИЯИ 18-92-303, 1992.
20. Барашенков В.С., Левчук Л.Г., Мусульманбеков Ж.Ж. и др. Рождение нейтронов под действием пучка высокоэнергетических ядер. — Атомная энергия, 1986, т. 61, вып. 1.
21. Крючков В.П., Суманев О.В. MOSKITI — программа для решения задачи переноса частиц (n , p , π , γ) в веществе методом Монте-Карло: Препринт ИФВЭ 92-132, 1992.
22. Fullwood R. e.a. Neutron Production by Medium-Energy- Proton on Heavy Metal Trangets. Rep. LA-4489-UC, 1972.
23. Fraser J. Spallation target physics and technology. — In: Proc. Information Meet. on Accelerator-Breeding. BNL CONF-770107, 1977, p. 167.
24. Барашенков В.С., Тонеев В.Д., Чигринов С.Е. Взаимодействие высокоэнергетических дейтронов с веществом. — Атомная энергия, 1974, т. 37, вып. 6, с. 480—483.
25. Yokoo T., Kawashima, Tsuboi Y. PYSOR 90, 1990, p. 4.
26. Fedotov A.P. The Concept of a radiation pure proton linac. — В сб.: Atomic Energy Industry Radioactive Wastes Handling Problem, МРТИ АН СССР, ISB N5-201-09424-4, Moscow, 1991.
27. Ymazaki Y., Kato T. A Proposal for a High-Energy Continuous-Beam Proton Linac— Ibid.
28. Nishikawa T., Giordano S., Carter D. Rev. Sci. Instrum., 1966, v. 3, p. 653.
29. Catalogue of High Energy Accelerator XIV International Conference on High Energy Accelerators. Tsukuba, Japan, 1989.

Поступила в Редакцию 24.03.94

УДК 541.183+621.039

ДЕЗАКТИВАЦИЯ ТЕПЛОНОСИТЕЛЯ БАСЕЙНОВ ВЫДЕРЖКИ АЭС НЕОРГАНИЧЕСКИМ СОРБЕНТОМ ФОСФАТОМ ЦИРКОНИЯ

*Шарыгин Л.М., Моисеев В.Е., Муромский А.Ю. (ПО «Термоксид»),
Сараев О.М., Морозов В.Г. (Белоярская АЭС)*

В процессе эксплуатации АЭС, особенно при консервации или выводе из эксплуатации, в воде бассейна выдержки отработавшего топлива накапливаются в заметных количествах радионуклиды, что приводит к высокому радиационному фону при ремонтных работах и создает потенциальную опасность их попадания во внешнюю среду вследствие нарушения герметичности оболочки бассейна. В частности, на Белоярской АЭС в результате снятия с эксплуатации реакторов первых двух энергоблоков в период хранения отработавшего топлива, часть оболочек твэлов которого оказалась негерметичной, радиоактивность воды в обоих штатных бассейнах выдержки достигла ~ 20 ГБк/м³. При этом основной вклад в общую удельную радиоактивность воды вносят ^{137}Cs (9%) и ^{134}Cs (1%). Радиоактивность же других биотоксичных нуклидов, таких, как ^{90}Sr и ^{60}Co , незначительна и не превосходит 0,13% суммарной.

Для дезактивации воды бассейнов выдержки наиболее рациональным является применение сорбционной технологии. Однако вследствие высокой удельной радиоактивности воды и значительного объема бассейнов (2200 м³ каждый) вряд ли целесообразно использовать для очистки традиционных органических катионитов ввиду их низкой радиационной стойкости [1, 2]. Поэтому оправдан интерес, который проявляют исследователи к синтетическим неорганическим сорбентам, обладающим высокой ра-

диационной стойкостью и селективностью [3—8]. В частности, гранулированный синтетический морденит при прохождении 16 тыс. колоночных объемов извлекает более 95% ^{137}Cs , ^{134}Cs и 75% ^{110m}Ag из воды бассейна для хранения отработавшего топлива [3]. Согласно данным [4—6] перспективным неорганическим сорбентом для этих целей является фосфат циркония, характеризующийся высокой емкостью, селективностью к изотопам цезия и способностью сохранять работоспособность длительное время в динамическом режиме [5]. Его сорбционная способность не ухудшается при воздействии γ -излучения дозой $3 \cdot 10^7$ Гр [9] и нейтронов дозой $8 \cdot 10^5$ Гр [10].

В настоящей статье описаны сорбционно-селективные свойства и результаты модельных испытаний сферогранулированного фосфата циркония марки термоксид-3А по очистке имитатора воды бассейна выдержки Белярской АЭС от ^{137}Cs в режиме рециркуляции.

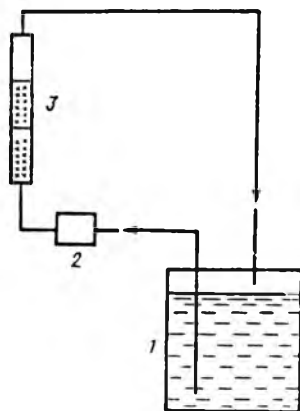
Этот фосфат (химический состав $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (отношение $\text{P}/\text{Zr} = 2$)) синтезировали золь-гель методом [5]. По внешнему виду он представляет собой стеклообразные гранулы сферической формы размером 0,4—1 мм, насыпной плотностью 1,1 г/см³, влажностью в случае высушивания при 110 °С 32%, механической прочностью 15 ± 3 МПа.

Для исследования сорбционно-селективных свойств снимали кривые рН-метрического титрования по щелочным (Na^+ и Cs^+) и щелочно-земельным катионам катионам (Ca^{2+} , Mg^{2+}) в области рН от 2 до 8, определяли коэффициенты распределения (D_g) ^{137}Cs (без носителя) при сорбции его из 0,05 моль/л раствора NaNO_3 и различной степени заполнения емкости сорбента по Na^+ , Ca^{2+} и Mg^{2+} , а также коэффициенты внутренней диффузии катионов цезия в порах сорбента. Кривые титрования были получены методом отдельных навесок из хлоридных растворов при постоянной ионной силе растворов 0,1 н, соотношении Т:Ж = 1г:50 см³ для щелочных и 0,2—0,4 г:50 см³ для щелочно-земельных катионов, времени выдержки раствора в течение 6 сут. Для изменения рН в системе $\text{H}^+ - \text{Mg}^{2+}$ использовали твердый оксид магния, для других катионов — растворы соответствующих щелочей. Равновесную концентрацию щелочных металлов определяли методом радиоактивных индикаторов. Щелочно-земельные металлы в растворах анализировали трилонометрическим методом [11]. Коэффициент распределения ^{137}Cs (без носителя) находили в системе с 0,05 моль/л NaNO_3 при непрерывном перемешивании в течение 24 ч. Гамма-активность жидкой фазы измеряли на радиометре Robotron 20040, используя сцинтилляционный детектор.

Схема сорбционной установки, на которой проводились модельные динамические испытания, показана на рис. 1. Установка включала в себя сборную полиэтиленовую емкость (1) на 50 л, заполненную имитационным раствором с ^{137}Cs , перфузионный насос марки УНИРОЛ-01 (2) и сорбционную колонку (3). Имитатор забирался насосом из нижней части емкости, подавался на сорбционную колонку со скоростью 20 или 30 колоночных объемов в час и после прохождения колонки сбрасывался в верхнюю часть емкости. Фактически в установке моделировалась работа байпасной системы очистки воды бассейна от изотопов цезия. Стеклояная сорбционная колонка внутренним сечением 2,8 см² имела комбинированную загрузку фосфата циркония в H^+ - и Na^+ -формах в количестве 40 см³. Таким образом, соотношение объемов емкости (V_0) и сорбента (V_c) в эксперименте было равно

$$\gamma = V_0/V_c = 1250.$$

(1)



Р и с. 1. Схема сорбционной установки

Имитатор готовили на деионизированной воде, внося расчетные количества химических реагентов и ^{137}Cs , обеспечивающий радиоактивность раствора 4 МБк/л. По химическому составу имитатор соответствовал воде бассейна выдержки первой очереди Белоярской АЭС: концентрация NaHCO_3 0,56, CaCl_2 0,29 и MgCl_2 0,04 мг·экв./л, показатель pH 8,01 (доводился раствором NaOH).

Периодически в процессе испытаний определяли удельную активность ^{137}Cs , концентрацию солей жесткости, pH. По экспериментальным данным рассчитывали степень дезактивации $n = A_0/A_t$, где A_0 , A_t — радиоактивность исходного имитатора и имитатора к моменту времени t работы системы очистки соответственно. Величина, обратная n , характеризует относительную активность имитатора.

Согласно кривым титрования (рис. 2) обменная емкость фосфата циркония плавно увеличивается с ростом pH раствора, достигая в нейтральных средах (pH 7—8) 2,4—3,2 мг·экв./г по щелочным катионам и 3,6 мг·экв./г по иону кальция. Кажущееся значение pK диссоциации кислотных групп, оцененное по упрощенной методике [12] по кривой титрования NaOH , равно 3,5, что указывает на среднекислотный характер катионита и согласуется с данными [13, 14]. По снижению емкости в интервале pH от 1,8 до 2,5 рассматриваемые катионы можно расположить в ряд: $\text{Cs}^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Na}^+$. С повышением pH наблюдается обращение селективности, и ряд сорбируемости выглядит следующим образом: $\text{Mg}^{2+} > \text{Cs}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{Na}^+$. При pH от 3,5 до 6,5 катионы в порядке убывания емкости располагаются в такой ряд: $\text{Mg}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Cs}^+ > \text{Na}^+$, и, наконец, при pH более 6,5 ряд сорбируемости принимает вид $\text{Mg}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Na}^+ > \text{Cs}^+$.

Коэффициент распределения ^{137}Cs в системе с 0,05 моль/л раствором NaNO_3 составил для H^+ -формы фосфата циркония $2,1 \cdot 10^3$, Na^+ -формы (содержание натрия ~ 2,7 мг·экв./г) — $4,3 \cdot 10^3$ л/кг, что указывает на высокую селективность сорбента к цезию. На емкость и селективность фосфата циркония существенное влияние кроме pH среды и природы поглощаемого катиона оказывает степень кристалличности. Микродифракционные исследования, выполненные ранее на электронном микроскопе ISEM-200, подтвердили, что сорбент имеет полукристаллическую структуру и является морфологически и кристаллохимически гомогенным. Согласно дифрактограммам межплоскостные расстояния d_{1-4} , равные 0,89, 0,45, 0,36 и 0,26 нм, хорошо совпали со значениями, приводимыми для полукристаллического фосфата, полученного кипячением геля фосфата циркония в 0,5 моль/л H_3PO_4 [15].

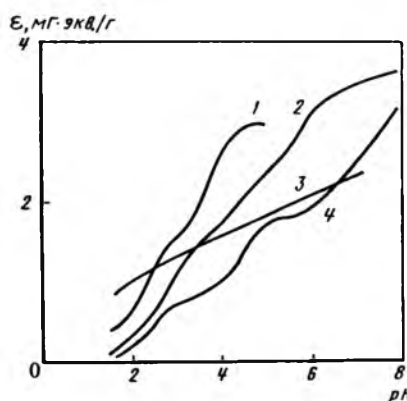


Рис. 2. Кривые pH-метрического титрования на фосфате циркония марки термоксид-3А: 1 — Mg^{2+} ; 2 — Ca^{2+} ; 3 — Cs^+ ; 4 — Na^+

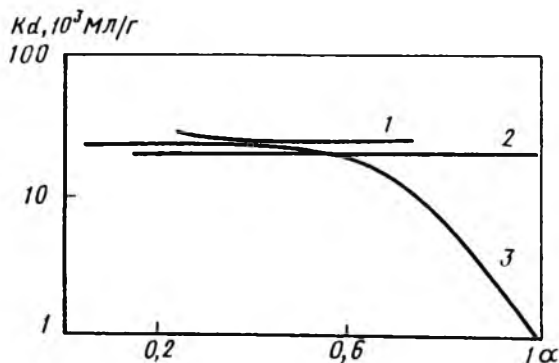
В процессе фильтрации воды бассейна выдержки в сорбенте будут накапливаться катионы металлов, присутствующих в воде в макроколичествах, что скажется на селективности ионита. Поэтому представляло интерес оценить влияние степени заполнения емкости сорбента макрокатионами Na^+ , Mg^{2+} и Ca^{2+} на селективность его к цезию. Для этого образцы H^+ -формы фосфата циркония, титрованные соответствующим электролитом ($\text{MeCl} + \text{MeOH}$), промывали водой и приводили в контакт на 6 сут с определенным объемом дистиллята, куда вносили ^{137}Cs . На рис. 3 приведены зависимости D_g цезия от степени заполнения емкости сорбента катионом $\alpha = \epsilon/\epsilon_m$, где ϵ — концентрация катиона в сорбенте; ϵ_m — максимальная емкость сорбента по катиону. Максимальная ем-

кость для катионов Na^+ и Ca^{2+} взята при pH 8, так как дальнейшее повышение pH сопровождается гидролизом сорбента и снижением его емкости [13, 16]. При расчете степени заполнения α за максимальную емкость сорбента по магнию принимали ϵ_m по кальцию. Из рис. 3 следует, что для катионов Mg^{2+} и Na^+ коэффициент распределения почти не зависит от степени заполнения твердой фазы макрокатионами. По мере заполнения твердой фазы Ca^{2+} начиная с $\alpha = 0,6$ наблюдается значительное снижение селективности фосфата циркония. Это, по-видимому, связано с изменением структуры катионообменника в процессе заполнения его емкости ионами Ca^{2+} и возникновением новой кристаллической фазы подобно тому, как это наблюдается при обмене катионов H^+ на Ca^{2+} на кристаллическом [11, 17—19] и полукристаллическом фосфате циркония [18]. В результате такого обмена происходит образование непрерывного твердого раствора во всем диапазоне составов [18] с соответствующим изменением параметров элементарной ячейки сорбента.

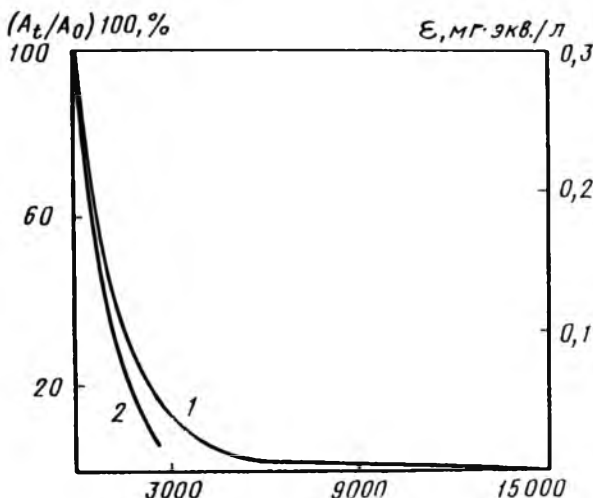
Высокая селективность фосфата циркония марки термоксид-3А подтвердилась при модельных динамических испытаниях загрузки на сорбционной установке (см. рис. 1). На рис. 4 приведены зависимости относительной удельной активности $A_t/A_0 \cdot 100\%$ и концентрации солей жесткости имитатора в емкости от числа пропущенных колоночных объемов. По мере фильтрации относительная удельная радиоактивность ^{137}Cs снижается и после прохождения 14,6 тыс. колоночных объемов составляет 0,02% исходной, что соответствует коэффициенту дезактивации имитатора емкости $n = 5 \cdot 10^3$. Симбатно изменению удельной радиоактивности имитатора снижается концентрация солей жесткости, и после прохождения примерно 2,6 тыс. колоночных объемов концентрация солей жесткости становится ниже предела обнаружения используемого комплексонометрического метода анализа (менее 1 мкг·экв./л).

По мере увеличения числа пропущенных колоночных объемов pH имитатора в емкости вначале снижается (рис. 5), после прохождения 1,5 тыс. стабилизируется на уровне $6,9 \pm 0,1$, что следует считать удовлетворительным с точки зрения технологических норм, предъявляемых на АЭС к воде бассейна выдержки — pH 5,5—8 [20].

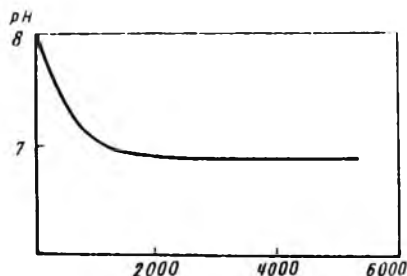
Для расчета времени вывода радионуклида из бассейна байпасной системой очистки с начальной радиоактивности A_0 до радиоактивности A_t широко используется выражение [21]:



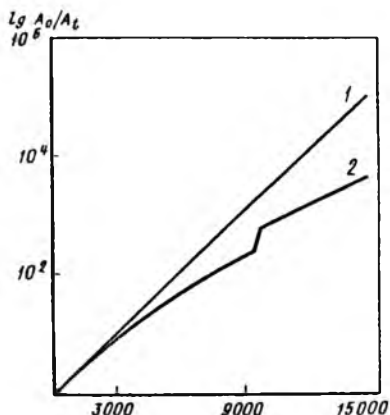
Р и с. 3. Зависимость коэффициента распределения ^{137}Cs от степени заполнения емкости сорбента катионами Mg^{2+} (1), Na^+ (2) и $2+\text{Ca}^{2+}$ (3)



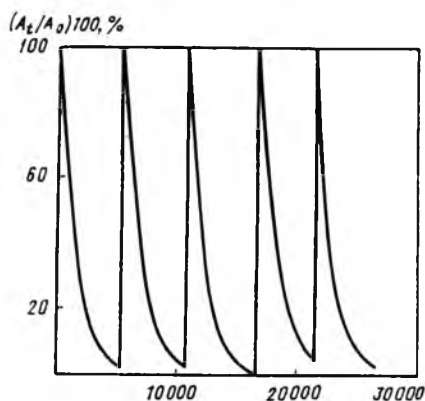
Р и с. 4. Зависимость относительной удельной активности (1) и концентрации солей жесткости имитатора (2) в емкости от числа пропущенных колоночных объемов



Р и с. 5. Зависимость рН имитатора от числа пропущенных колоночных объемов



Р и с. 6. Зависимость степени дезактивации от числа пропущенных колоночных объемов: 1, 2 — расчетные и экспериментальные данные соответственно



Р и с. 7. Изменение относительной удельной активности имитатора в емкости при циклическом режиме фильтрации

Объемная скорость фильтрации составляла 30 колоночных объемов в час. Всего было проведено пять фильтроциклов (рис. 7). Продолжительность каждого фильтроцикла составляла в среднем 5,3 тыс. колоночных объемов. Общий ресурс загрузки составил 26,5 тыс. колоночных объемов. Средняя радиоактивность сорбента к концу последнего фильтроцикла составила 810 МБк/л.

$$t = \frac{2,3V_0}{q [1 - (K_0)^{-1}] \lg \frac{A_0}{A_t}},$$

где q — производительность системы очистки. Подставляя в это уравнение $t = N/W$ и $q = W V_0$, где N — число пропущенных колоночных объемов; W — объемная скорость (ч^{-1}), и учитывая уравнение (1), получаем

$$N = \frac{2,3\gamma}{1 - (K_0)^{-1}} \lg \frac{A_0}{A_t}. \quad (2)$$

При $K_0 > 10$ величины, стоящие в уравнении перед логарифмом, можно считать постоянными, поэтому после упрощения уравнения (2) имеем

$$\lg \frac{A_0}{A_t} = KN, \quad (3)$$

где $K = (1 - 1/K_0)/2,3\gamma$.

На рис. 6 приведены экспериментальные данные модельных испытаний по очистке бассейна выдержки от ^{137}Cs в линейной форме уравнения (3) и теоретическая кривая, рассчитанная для случая $\gamma = 1250$. Как видно из рисунка, экспериментальные и расчетные данные хорошо согласуются до ресурса 2500 колоночных объемов. С дальнейшим увеличением ресурса системы наблюдается расхождение, которое становится все более значительным с возрастанием N . Это, по-видимому, связано с существенным снижением концентрации цезия в воде емкости при увеличении времени работы системы очистки и соответствующим уменьшением коэффициента очистки (K_0), что согласно уравнению (2) сказывается на характере зависимости коэффициента дезактивации от числа пропущенных колоночных объемов.

Для оценки ресурса сорбента были проведены динамические испытания новой загрузки в циклическом режиме работы, когда по достижении эффективности очистки емкости 96—99% в имитатор вносили «свежую» порцию ^{137}Cs , получая исходную удельную радиоактивность раствора 0,3—4,5 МБк/л, и начинали новый фильтроцикл.

Таким образом, модельные динамические испытания подтвердили высокую селективность сферогранулированного фосфата циркония марки термоксид-3А к изотопам цезия, что предполагает возможность его эффективного использования на АЭС в качестве фильтрующей загрузки в штатных системах очистки теплоносителя бассейнов выдержки и хранилищ отработавшего топлива.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Егоров Е.В., Макарова С.В. Ионный обмен в радиохимии. М.: Атомиздат, 1971. 408 с.
2. Pillay K. A review of the radiation stability of ion exchange materials. — *J. Radionucl. Chem.*, 1986, v. 102, № 1, p. 247—268.
3. Franta P., Vanura P., Tomik L. e.a. Pilot plant verification of pond water purification technology (for storing the spent fuel of the VI nuclear power plant) based on sorption with synthetic mordenite. — *Jad. Energ.*, 1987, v. 33, № 12, p. 453—462 (Цитир. по Chemical Abstracts, 1988, v. 108, № 20, p. 533, ref. 175505u).
4. Амфлетт Ч. Неорганические иониты. Пер. с англ. под ред. И.В. Тананаева. М.: Мир, 1966. 188 с.
5. Шарыгин Л.М., Моисеев В.Е., Штин А.П. и др. Сорбция осколочных и коррозионных радионуклидов из водного теплоносителя реактора гранулированными фосфатом и гидроксидом циркония. — *Радиохимия*, 1984, т. 26, № 2, с. 156—161.
6. Cross J., Hooper E. The application of inorganic ion exchangers to the decontamination of radioactive liquid effluents. — In: *Proc. Intern. Conf. IEX'88, Cambridge*, 17—22 Juli 1988. p. 10.
7. Корчагин Ю.П., Зайцев В.А., Малинина Е.И. и др. Сорбционная очистка технологических растворов АЭС от радионуклидов. IAEA/WRA/16, Vienna, 1985. с. 331.
8. Зайцев В.А., Кулаков С.И., Челышев Н.Ф. и др. Использование клиноптилолита для очистки малоактивных вод АЭС. IAEA/WRA/15, Vienna, 1984, с. 294.
9. Shakhshooki S., Szirtes L., Dehair A. e.a. Mixed insoluble acidic salts of tetravalent metals V. Effect of gamma radiation and drying temperature on granular mixed zirconium-titanium phosphates. — *J. Radionucl. Nucl. Chem.: Articles*, 1988, v. 121, № 1, p. 185—193.
10. Szirtes L., Zsinka L., Zaborenko K.B., Iofa B.Z. Investigation of synthetic inorganic ion exchangers. — *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.*, 1967, v. 54, № 3—4, p. 215—229.
11. Черноруков Н.Г. Изучение взаимодействия щелочно-земельных элементов с фосфатом циркония состава $Zr(HPO_4)_2 \cdot nH_2O$. — *Журн. приклад. химии*, 1978, т. 51, № 4, с. 724—727.
12. Гельферих Ф. Иониты. Основы ионного обмена. М.: Изд-во иностр. лит-ры, 1962, с. 80.
13. Ahrlund S., Albertsson J., Johansson L. e.a. Inorganic ion exchangers. I. Acidity, hydrolysis and resistance to acids of some inorganic ion exchangers especially zirconium phosphate. — *Acta Chem. Scand.*, 1964, v. 19, p. 707—720.
14. Комаров В.Д., Тикавый В.Ф. Физико-химические свойства фосфата циркония. — *Изв. вузов. Химия и хим. технология*, 1971, т. 14, № 5, с. 651—655.
15. Clearfield A., Oskarsson A., Oscarsson S. On the mechanism of ion exchange in crystalline zirconium phosphates. IV. The effect crystallinity of the exchanger on $Na^+ - H^+$ exchange. — *Ion Exch. Membr.*, 1972, v. 1, № 1, p. 91—107.
16. Баусова Н.В., Моисеев В.Е. Исследование сорбируемости рубидия и цезия из хлоридных сред на фосфатах четырехвалентных металлов. Рук. деп. ВИНТИ, 1978, № 2598-78. 38 с.
17. Clearfield A., Djuric Z. On the mechanism of ion exchange in zirconium phosphates-XXVI Irreversible exchange of alkaline earth cations. — *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1979, v. 41, № 6, p. 885—887.
18. Clearfield A., Hagivara H. On the mechanism of ion exchange in zirconium phosphates-XIX exchange of alkaline earth cations using acetate salts. — *Ibid.*, 1978, v. 40, № 5, p. 907—914.
19. Alberti G., Costantino U., Pellicioni M. Crystalline insoluble acid salts of tetravalent metals—ion exchange of crystalline zirconium phosphates with alkaline earth metal ions. — *Ibid.*, 1973, v. 35, № 4, p. 1327—1338.
20. Маргулова Т.Х., Мартынова О.И. Водные режимы тепловых и атомных электростанций. 2-е изд., М.: Высшая школа, 1987, с. 292.
21. Черноротов Е.С., Потехин Н.В., Новиков П.Д. Водоочистка и водоподготовка на ядерных реакторах: Препринт ИАЭ № 787, 1964. 14 с.