

10. **Боровой А.А., Велихов Е.П.** К 25-летию аварии на Чернобыльской АЭС. Работы Курчатовского института по ликвидации последствий аварии. М., НИЦ «Курчатовский институт», 2011. 132 с.
11. **Боровой А.А., Велихов Е.П.** Опыт Чернобыля. Ч. 1. М., НИЦ «Курчатовский институт», 2012. 168 с.
12. **Боровой А.А., Велихов Е.П.** Опыт Чернобыля. Ч. 2. М., НИЦ «Курчатовский институт», 2013. 162 с.
13. **Котов Ю.Б., Семенова Т.А., Федоров В.Ф.** Модернизированный пакет программ BRIGHT для расчета параметров воздушной плазмы, образованной источником ионизирующих излучений: Препринт ИПМ им. М.В. Келдыша РАН № 15, 2004. 30 с.

Поступила в Редакцию 9.10.14

УДК 574:539.1.04+621.039.7

ПОТЕНЦИАЛ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ КАРБОКСИЛЬНЫХ ИОНИТОВ ДЛЯ ОПТИМИЗАЦИИ РАБОТЫ СИСТЕМ СПЕЦВОДООЧИСТКИ НА АЭС С ВВЭР

Чугунов А.С., Нечаев А.Ф. (Санкт-Петербургский технологический ин-т, г. Санкт-Петербург)

Для получения высокочистой технической воды в системах спецводоочистки и блочных обессоливающих установках АЭС с ВВЭР используются сильнокислотные сульфокатиониты и высокоосновные аниониты. Эти материалы обеспечивают поддержание нормативных показателей фильтрата. Однако регенерация ионитов, обладающих относительно невысокой обменной емкостью, приводит к образованию больших объемов вторичных радиоактивных отходов, состав которых преимущественно представлен нерадиоактивными и зачастую не представляющими сколь-либо значимой экологической опасности солями. Так, в кубовых остатках выпарных аппаратов Калининской и Южно-Украинской АЭС массовое соотношение составляет, г/г: $K/^{137}Cs \sim 10^7$, $K/^{60}Co \sim 10^8$, $Li/^{137}Cs \sim 10^6$, $Li/^{60}Co \sim 5 \cdot 10^6$ г/г [1].

Выделение балластных солей лития, калия и моноэтаноламина до поступления очищаемых растворов на основной блок фильтрации позволит повысить эффективную емкость штатных ионитов и за счет этого сократить объем вто-

ричных радиоактивных отходов. Для предварительного извлечения из щелочных потоков корректирующих добавок могут быть использованы карбоксильные катиониты, которые обладают существенно более высокой обменной емкостью, чем универсальные ионообменные смолы, и которые можно регенерировать без избытка кислоты.

Свойства карбоксильных ионитов зависят от принятой производителем технологии синтеза материалов. Кроме того, с практической точки зрения важна динамическая, а не полная обменная емкость, которая может изменяться в широких пределах в зависимости от природы очищаемых растворов и внешних факторов.

В настоящей работе исследованы свойства шести типов катионитов, отличающихся составом, структурой матрицы и выпускаемых разными производителями: зарубежными фирмами Purolite, Mitsubishi Chemical и отечественными Гранион и Токем (табл. 1).

Сорбция катионов из щелочных растворов карбоксильными ионитами в H^+ -форме сопро-

Т а б л и ц а 1. Характеристики карбоксильных катионитов, заявленные производителями

Показатель	C-115	C-104	C-106	Relite CND	CWP-1	Токем-200
Матрица	Полиметакрилат	Полиакрилат				
Структура матрицы	Пористая	Пористая	Макропористая			
Размер гранул, мм	0,3—0,8	0,3—0,8	0,3—0,8	0,35—1,18	0,315—1,25	0,5—1,3
Полная обменная емкость, экв./м ³	3500	4500	2700	≥4400	≥4300	≥4300
Рабочая температура, °С				≤120	≤100	≤120
Насыпная плотность H^+ -формы, кг/м ³				~800	740 800	~800

вождается снижением рН фильтрата за счет нейтрализации гидроксил-ионов высвобождающимися протонами смолы. При исчерпании динамической обменной емкости ионита показатель рН фильтрата должен скачкообразно возрастать вплоть до значений, характеризующих исходные растворы. На этих эффектах основана предлагаемая методика изучения динамических ионообменных свойств слабокислотных ионитов [2].

На стадии подготовки иониты замачивали в насыщенном растворе поваренной соли, отмывали от избытка электролита деминерализованной водой, очищали от мелкодисперсных (пылевых) фракций промывкой смолы восходящим током воды в гидрокласификаторе. Рабочие фракции кондиционировали по методике [3] и переводили в H^+ -форму промывкой 5%-ным раствором азотной кислоты.

Для определения полной обменной емкости 1 см^3 ионита помещали в колбу Эрленмейера и заливали 100 см^3 0,05 н раствора NaOH. Ионная сила раствора составляла 1 и создавалась хлористым натрием. Полученную суспензию выдерживали в течение 1 сут, непрореагировавшую щелочь титровали 0,1 н раствором азотной кислоты с метиловым красным.

При проведении экспериментов в динамическом режиме пробу ионита объемом 10 см^3 помещали в хроматографическую колонку диаметром 11 мм, высотой 520 мм. Перед началом испытаний надслойную воду дренировали из колонки до уровня фильтрослоя, после чего в капельном режиме подавали рабочий раствор на зеркало напорного столба жидкости колонки с расходом $1,8\text{ см}^3\cdot\text{мин}^{-1}$. Гашение колебаний потока при капельном дозировании обеспечивалось высотой столба раствора 90—100 мм над поверхностью фильтрующего слоя. Значительный запас высоты колонки, в свою очередь, стабилизировал скорость потока в межгранульном пространстве фильтрующих загрузок. Для точной фиксации объема фракции фильтрат собирали в градуированную пробирку объемом 10 см^3 .

Рабочие растворы готовили разбавлением концентратов исследуемых веществ деминерализованной водой, освобожденной от растворенных газов кипячением. Растворы хранили в темном прохладном месте не более одной недели. Концентрацию свободной щелочи в пита-

тельных растворах определяли титриметрически с метилоранжем.

Нейтрализацию катионитов контролировали потенциометрически с использованием отечественного комплекта «Аквилон», состоящего из рН-метра-милливольтметра рН-410 с моноблочным электродом. Погрешность измерения 0,1 мВ. Это позволяло надежно фиксировать межэлектродное равновесие и обеспечивало достоверность измерений в условиях относительно невысоких изменений рН фильтрата при работе катионитов в режиме защитного слоя.

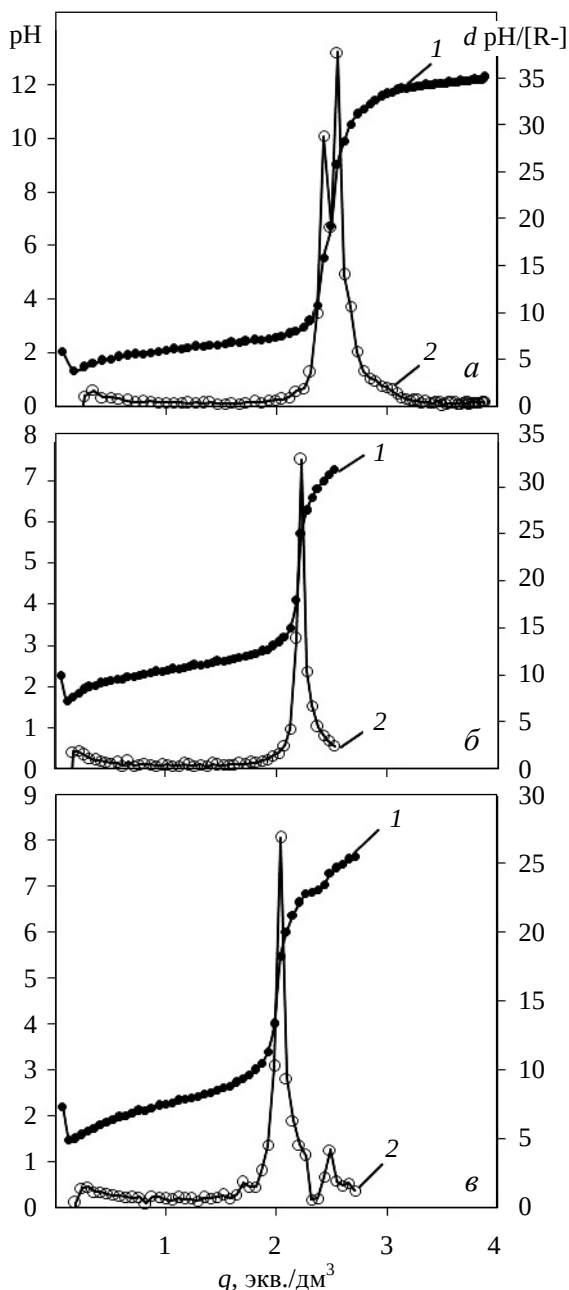
Предложенная методика [2] дает возможность определять зависимость рН фильтрата от степени нейтрализации катионита в виде классических кривых потенциометрического титрования растворов кислот. Для надежной фиксации точки эквивалентности, фактически отражающей исчерпание защитных свойств фильтрующего слоя, деалкализации подвергались смешанные растворы соли и основания. При этом поглощение катионов щелочи обеспечивало изменение количества протонированных групп в слое, ионный обмен катионов соли на протоны в неотработанном слое катионита смещал рН фильтрата в слабокислую область. В этом случае быстро устанавливается равновесная электродвижущая сила и минимизируются искажения, возникающие при абсорбции анализируемым раствором кислых газов из атмосферного воздуха.

Экспериментальные результаты и их обсуждение. Скачкообразное изменение дифференциальной зависимости рН фильтрата от количества введенной щелочи позволяет надежно фиксировать точку эквивалентности, которая соответствует минимальной динамической обменной емкости катионита (рис. 1, табл. 2). Наличие двух пиков при использовании макропористых ионитов обусловлено, по-видимому, кинетическими особенностями нейтрализации ионогенных групп смолы, расположенных в разных структурных составляющих гранул.

Из табл. 2 следует, что

минимальная динамическая обменная емкость ионитов составляет примерно половину полной обменной емкости (см. табл. 1);

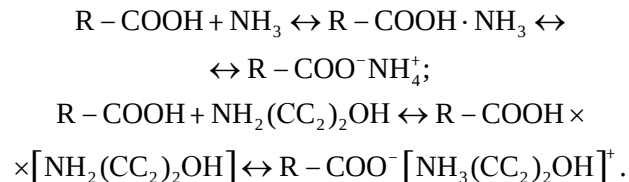
динамическая обменная емкость смол для аммония существенно выше, чем для ионов натрия и моноэтаноламина.



Р и с. 1. Интегральная (1) и дифференциальная зависимость (2) pH фильтрата от количества NaOH (а), NH_4OH (б) и моноэтаноламина (в), введенного на единицу объема катионита Токем-200

Известно, что сродство карбоксильных групп к ионам раствора возрастает с уменьшением кристаллографического радиуса послед-

них, т.е. катиониты должны проявлять большую селективность к ионам натрия, а не аммония и тем более моноэтаноламина. Однако при сорбции аммиака и аминсоединений, помимо ионных взаимодействий, следует учитывать реакции взаимодействия протонированных ионогенных групп катионита с недиссоциированными молекулами:



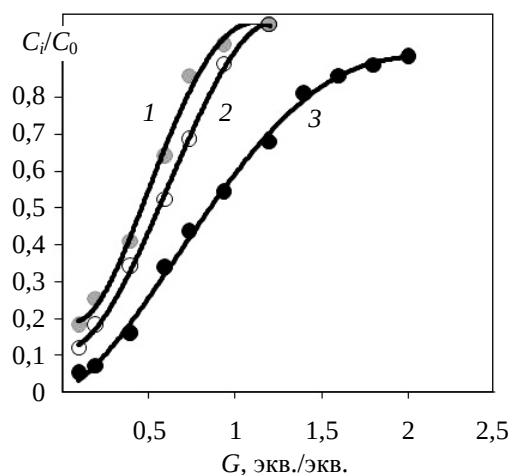
По-видимому, именно эти реакции и являются причиной наблюдаемых в эксперименте нарушений классических закономерностей ионного обмена.

Поскольку моноэтаноламин является наиболее слабой щелочью, можно было ожидать, что за счет реакций хемосорбции обменная емкость ионитов по моноэтаноламину будет выше, чем по аммиаку. Однако результаты экспериментов указывают на обратное — обменная емкость изученных ионитов по аммиаку выше, чем по моноэтаноламину (см. табл. 2). Более того, емкость макропористых слабокислотных катионитов по моноэтаноламину может быть меньше емкости по ионам натрия.

Эти данные можно объяснить тем, что ионогенные группы, расположенные на поверхности пор катионита, взаимодействуют с любыми ионами и молекулами, в то время как вероятность взаимодействия с группами сильносшитой гелевой структуры, формирующей стенки физических пор, контролируется соотношением размеров ионов (молекул) и межцепных промежутков, которые, в свою очередь, определяются степенью сшивки полимера. Очевидно, что проницаемость гелевой структуры для моноэтаноламина должна быть существенно ниже, чем для ионов натрия и аммиака. И имен-

Т а б л и ц а 2. Динамическая обменная емкость карбоксильных катионитов, экв./м³

Титрант	C-115	C-104	C-106	Relite CND	CWP-1	Токем-200
NaOH/NaCl	1400	2560	1570	2960	2410	2140
$\text{NH}_4\text{OH}/\text{NH}_4\text{Cl}$	1840	2740	1690	3350	2550	2320
Моноэтаноламин/моноэтаноламин·HCl	1130	2720	1650	2290	2270	2030



Р и с. 2. Зависимость степени регенерации катионита С-115 (1), С-104 (2), С-100 (3) от удельного расхода кислоты

но этим объясняется наблюдаемая селективность ионитов.

На рис. 2 показана десорбция ионов аммония при регенерации катионитов 5%-ным раствором азотной кислоты. Как следует из полученных данных, карбоксильные катиониты восстанавливают 100% своей динамической обменной емкости уже при 10—15%-ном избытке кислоты, в то время как даже ее 100%-ный избыток не позволяет полностью восстановить обменную емкость сульфокатионита.

Таким образом, при регенерации слабокислотных ионитов образуется, по крайней мере, в 10 раз меньше отходов по сравнению со штатными сульфокислотными смолами. Возможно, еще более важным преимуществом использования карбоксильных ионитов является то, что регенерационные растворы по удельной активности могут быть выведены из-под радиационного контроля по следующим основаниям:

карбоксильные катиониты, как известно, обладают наименьшим сродством к ионам тяжелых щелочных металлов, представленных в водных потоках АЭС $^{134,137}\text{Cs}$. Это свойство материалов в сочетании с крайне низкой концентрацией радионуклидов делает маловероятным накопление радиоактивного цезия в загрузке фильтров-деалкализаторов. Активированные продукты коррозии (марганец, железо, хром и кобальт) могут накапливаться в ионитах, но вероятность их десорбции без избытка кислоты ничтожно мала. Поэтому регенерационные растворы карбоксильной загрузки следует собирать

отдельно от регенерационных растворов основного блока фильтрации. После удаления аминов эти воды можно сбрасывать на поля фильтрации или при определенных условиях в гидросферу. Ограничением длительности эксплуатации фильтров предварительной очистки может быть ухудшение радиационной обстановки за счет накопления в них активированных продуктов коррозии.

Закключение. Теоретически обосновано и экспериментально доказано, что на АЭС с ВВЭР использование в системах спецводоочистки и блочных обессоливающих установках фильтров предварительной очистки с загрузкой карбоксильных ионитов позволяет:

с высокой эффективностью извлекать из очищаемых потоков балластные соли лития, калия, аммония и моноэтаноламина с одновременным снижением щелочности растворов;

регенерировать фильтроматериалы без избытка кислоты, что обеспечивает 10-кратное снижение объема вторичных отходов, которые предположительно могут быть выведены из-под радиационного контроля;

направлять на штатные фильтры систем спецводоочистки и блочных обессоливающих установок потоки, свободные от веществ, используемых на АЭС в качестве корректирующих добавок. За счет этого достигается существенное повышение эффективной емкости универсальных ионитов (оценочно период эксплуатации фильтра смешанного действия может быть увеличен до 18 мес.), а также снижение объема и солесодержания вторичных жидких отходов.

Выбор карбоксильных катионитов может определяться разными факторами: минимальным удельным расходом кислоты на регенерацию, например, С-115, наибольшей длительностью фильтроцикла (С-104), привлекательностью условий импортозамещения (Токем-200) и др. В настоящей работе изучены товарные образцы смол при атмосферном давлении и комнатной температуре. Не исключено, что при изменении давления и температуры целевые свойства катионитов могут быть улучшены.

Работа выполнена в рамках госзаказа Минобрнауки РФ 2014/191, НИР № 651.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Чугунов А.С., Нечаев А.Ф. Особенности проблемы «обезвреживания» радиоактивных концентратов атомных электростанций и пути ее решения. — Изв. Санкт-Петерб. гос. технолог. ин-та, 2011, № 10(36), с. 32—38.
2. Чугунов А.С. Методика сравнительной оценки кислотных и селективных свойств слабокислотных катионитов. — Там же, 2014, № 26(52), с. 20—25.
3. Полянский Н.Г., Горбунов Г.В., Полянская Н.Л. Методы исследования ионитов. М.: Химия, 1976.

Поступила в Редакцию 27.06.14

УДК 621.039.58

МОДЕЛИРОВАНИЕ КОАГУЛЯЦИИ АЭРОЗОЛЕЙ ПРОДУКТОВ ДЕЛЕНИЯ

Сорокин А.А. (ИБРАЭ РАН, г. Москва)

Основным методом анализа безопасности АЭС и радиационного загрязнения окружающей среды при гипотетической запроектной аварии является моделирование поведения реактора на всех стадиях ее развития с помощью специальных интегральных кодов. Необходимым условием количественной оценки радиационного загрязнения помещений защитной оболочки является корректное моделирование образования и переноса аэрозолей в первом контуре [1, 2]. Аэрозоли образуются в результате нуклеации паров продуктов деления, структурных материалов и, возможно, оксидов урана топливной матрицы. Источником гетерогенных центров могут быть также частицы продуктов коррозии и аэрозоли нелетучих продуктов деления. Коагуляция является одним из основных механизмов дальнейшего роста частиц. Радиус частиц аэрозолей в первом контуре при аварии составляет от 10^{-9} до 10^{-5} м [2—4].

Код разрабатывается для моделирования поведения многокомпонентных аэрозолей. Рассматривается пространственная ячейка с однородным распределением газовых и аэрозольных компонентов и термодинамических параметров среды. Рассматривается приближение композитных частиц, состав которых является средним для всех частиц данного размера. При этом для частиц разного размера состав может различаться. Отметим, что прямое моделирование динамики многокомпонентных аэрозолей предполагает учет зависимости фазовой плотности частиц от массы компонентов, составляющих частицу. Однако этот подход в настоящее время в интегральных кодах не реализован вследствие чрезмерно больших затрат времени на расчет.

Универсальным способом моделирования динамики аэрозольных частиц является метод фракций. В рамках этого метода спектр размеров частиц, например, объема подразделяется на отдельные фракции с фиксированными или подвижными границами. В результате общее интегрально-дифференциальное уравнение динамики аэрозолей переходит в систему нелинейных дифференциальных уравнений первого порядка для концентрации или массы частиц каждой фракции [2, 5]. Основным недостатком метода является эффект индуцированной численной диффузии по оси размеров вследствие искусственного перераспределения определенной доли образовавшихся после столкновения частиц во фракцию с размерами, превышающими реальный размер. Очевидным способом минимизации эффекта является увеличение числа рассматриваемых фракций. Однако при этом соответственно возрастает и время расчета примерно как квадрат размерности системы уравнений. Поэтому важно использовать эффективные численные алгоритмы для минимизации времени расчета при сохранении приемлемой точности.

В настоящей работе на модельных задачах сравниваются два подхода метода фракций, рассматриваемые как опции в разрабатываемой модели: фиксированные монодисперсные моды — его упрощенная версия используется в модуле SOPHAEROS [6, 7] и фиксированные усредненные монодисперсные моды [8].

Модель частиц. Поведение многокомпонентных частиц определяется системой уравнений для массы M_i^p p -го продукта деления в частицах i -й размерной фракции в единице объема пространственной ячейки. Масса и concentra-