

УДК 543.53:544.539.173.8

Экспрессный радиохимический метод определения влажности пара на АЭС с кипящими реакторами

МОСКВИН Л. Н., МЕЛЬНИКОВ В. А., ЕПИМАХОВ В. Н., ЦЫГАНКОВ Н. Я.

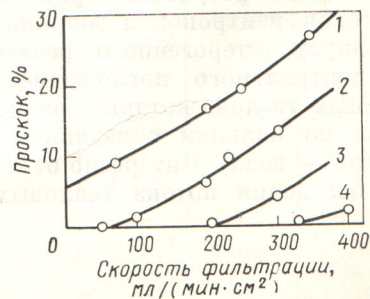
Из известных в настоящее время методов контроля влажности пара [1] для АЭС с кипящими реакторами наиболее удобен метод радиометрического контроля по соотношению удельной активности ^{24}Na в воде и в конденсате пара [2]. Определение удельной радиоактивности ^{24}Na в воде, как правило, без затруднения может быть выполнено прямым γ -спектрометрическим измерением радиоактивности пробы небольшого ($\sim 0,1$ л) объема, так как равновесная радиоактивность ^{24}Na в воде составляет $10^{-5} - 10^{-7}$ Ки/л ($10^5 - 10^3$ Бк/л). Другие радионуклиды имеют меньшие или соизмеримые уровни радиоактивности и не препятствуют измерению ^{24}Na . Измерение удельной радиоактивности ^{24}Na в конденсате осложнено рядом причин. Во-первых, влажность пара на АЭС с кипящими реакторами обычно регламентируют на уровне, не превышающем 0,1 %, что в немалой степени определяется чувствительностью известных методов анализа. В реальных условиях влажность пара обычно ниже этого предела (0,01—0,001 %) и удельная радиоактивность ^{24}Na в конденсате пара находится на уровне $10^{-10} - 10^{-11}$ Ки/л (1—0,1 Бк/л). Определить ^{24}Na на таком уровне с достаточной точностью прямым измерением проб, используя даже большие объемы проб, сложно. Во-вторых, пар обогащен относительно воды летучими продуктами деления (изотопы криптона, ксенона) и их дочерними радионуклидами (^{91}Sr , ^{92}Sr , ^{138}Cs), энергия γ -излучения которых близка энергии γ -излучения ^{24}Na [3].

Устранить эти затруднения, мешающие определять фактическую влажность пара в нормальных эксплуатационных условиях, можно путем селективного концентрирования ^{24}Na из конденсата пара. Применять для этой цели органические ионообменные смолы [4] неэффективно, так как невозможно достичь высоких факторов концентрирования. Кроме того, вследствие неизбежности поглощения натрия смолами необходимо проводить химические операции по отделению натрия от других элементов, что увеличивает погрешность анализа и приводит к значительным затратам времени.

Ранее сообщалось о разработке унифицированного метода экспрессного хроматографического анализа на блочных сорбентах и о его использовании для контроля радионуклидов в контурных и сбросных водах АЭС [5]. Положенный в его

основу принцип совмещения стадий выделения радионуклида и приготовления источников γ -излучения был использован нами и для разработки более оперативного и чувствительного метода контроля влажности пара. Для концентрирования натрия выбран неорганический ионообменник — сурьмяная кристаллическая кислота (СКК) [6], которая способна наряду с натрием сорбировать стронций и в несколько меньшей степени цезий, радионуклиды которых, однако, мешают γ -спектрометрическому измерению ^{24}Na . Влияние ^{91}Sr и ^{92}Sr может быть устранено измерением радиоактивности ^{24}Na по линии энергии его γ -излучения 2754 кэВ. На фосфомолибдате аммония (ФМА) можно отделить ^{138}Cs (2639 кэВ). Исключить сорбцию ионов натрия на ФМА можно за счет конкурирующей сорбции других катионов или увеличения кислотности раствора. Оптимальным условием выделения натрия на СКК является среда с $\text{pH} = 2$, где СКК реализует максимальные факторы концентрирования по натрию, ФМА и СКК в меньшей степени пептизируются, исключается сорбция следовых количеств ^{24}Na на ФМА и пробоотборной посуде.

Блочные пористые сорбенты на основе СКК и ФМА готовили по разработанным ранее методикам [5] в виде таблеток цилиндрической формы спеканием 10—40% СКК (или ФМА) с 90—60% политетрафторэтилена, объем сорбента ~ 10 см³, высота (20 ± 1) мм, диаметр (25 ± 1) мм. Общая пористость блочных сорбентов составляет 50—60%. Средний радиус пор, определенный по коэффициенту протекания, 30—50 мкм.



Зависимость проскока следовых количеств ^{24}Na от скорости фильтрации раствора через блочный сорбент, содержащий 5 (1), 10 (2), 20 (3) и 40% (4) СКК при высоте сорбционного слоя 20 мм (○ — эксперимент)

Условия концентрирования натрия были найдены в модельных опытах с применением радиоактивных индикаторов (^{22}Na и ^{137}Cs). Зависимость степени сорбции ^{22}Na от скорости фильтрации раствора через блочные сорбенты с различным содержанием СКК определяли, пропуская с различными скоростями подкисленные до $\text{pH} = 2$ пробы воды объемом 20 л (рисунок). Для выбранной геометрии блочных сорбентов, содержащих 20% СКК, при установленном объеме пробы 20 л предельно допустимая скорость фильтрации составляет 1,0 л/мин. Фактор концентрирования (объем пробы/объем сорбента) больше $2 \cdot 10^4$. Проверку полноты сорбции ^{137}Cs на ФМА проводили на блочных сорбентах с 20% ФМА: при фильтрации проб воды с $\text{pH} = 2$ объемом 20 л со скоростью 1 л/мин проскок ^{137}Cs через блочный сорбент с ФМА обнаружен не был.

Применение ионообменника, селективного к натрию, и предварительное удаление ^{138}Cs из теплоносителя позволяют устранить присущую ионообменному анализу стадию элюирования, необходимую для отделения натрия от сорбированных примесных ионов. Фиксированная геометрическая форма сорбента в виде цилиндрической таблетки позволяет проводить прямые измерения его радиоактивности на детекторе γ -излучения, откалиброванном по эффективности для данной (в виде таблеток) геометрии источников без приготовления специального источника.

Таким образом, методика анализа состоит из двух стадий. Первая — фильтрации пробы с $\text{pH} = 2$ через последовательно расположенные таблетки ФМА и СКК; вторая — спектрометрические измерения радиоактивности СКК. С этой целью отбирают пробу конденсата пара объемом 2—5 л, в нее вводят концентрированную соляную кислоту (5 мл на 1 л воды), перемешивают и пропускают через колонку с сорбентами ФМА и СКК со скоростью не больше 1 л/мин. Затем пропускают 100 мл 0,01 М HCl порциями по 50 мл и продувают воздухом для удаления избытка раствора. Колонку разбирают, таблетку с СКК помещают в измерительную кювету. Гамма-спектрометрические измерения проводят с использованием детектора, откалиброванного по эффективности регистрации γ -квантов для геометрии источников в виде таблеток.

Воспроизводимость метода определяется уровнем радиоактивности ^{24}Na в конденсате. Коэффициент вариации составляет 5, 15, 30 и 50 при удельной радиоактивности ^{24}Na соответственно 10^{-6} — 10^{-8} ; 10^{-9} ; 10^{-10} и 10^{-11} Ки/л (10^4 — 10^2 , 10, 1 и 0,1 Бк/л). Нижний предел определения удельной активности ^{24}Na лимитируется объемом пробы, взятой на анализ, и типом детектора. При объеме пробы конденсата 2 л и при измерении на сцинтилляционном детекторе $\text{Na}(\text{Tl})\Gamma$ 160×160 мм этот предел составляет $1 \cdot 10^{-11}$ Ки/л (0,1 Бк/л). Время анализа не превышает 1 ч. При радиоактивности ^{24}Na в реакторной воде 10^{-5} — 10^{-7} Ки/л (10^5 — 10^3 Бк/л) чувствительность определения влажности пара выше всех методов, известных в настоящее время.

Преимущества метода были продемонстрированы в ходе сепарационных испытаний на Чернобыльской АЭС: методика позволила проводить оперативный контроль влажности пара (от 1,8 до 0,01 %) в зависимости от уровня воды в барабанах-сепараторах. Одновременно было установлено, что попытки определения влажности пара на уровне 0,1% и ниже путем прямых измерений радиоактивности ^{24}Na в конденсате пара на $\text{Ge}(\text{Li})$ -детекторе даже после выдержки проб конденсата пара в течение 1—2 сут (для распада мешающих определению ^{24}Na радионуклидов) не позволили получить достоверных результатов. В то же время возможности экспрессного радиохимического метода полностью перекрывают контролируемый диапазон влажности пара без специальной дозировки натрия в теплоноситель.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Rütz J. «Kernenergie», 1971, Bd 14, N 6, S. 182.
2. Герасимов В. В., Касперович А. И., Мартынова О. И. Водный режим атомных электростанций. М., Атомиздат, 1976, с. 130.
3. Вопросы атомной науки и техники. Сер. Ядерные константы. Вып. 27. М., изд. ЦНИИатоминформ, 1977.
4. Мынкин К. П. Сепарационные устройства паровых котлов. М., «Энергия», 1974, с. 39.
5. Москвин Л. Н., Мирошников В. С., Мельников В. А. «Радиохимия», 1979, № 2, с. 311.
6. Abe M., Ito T. «Bull. Chem. Soc. Japan», 1969, v. 42, p. 2683.

Поступила в Редакцию 11.06.79