



# УДАЛЕНИЕ РАДИОНУКЛИДОВ СОВРЕМЕННЫМИ ИОНООБМЕННЫМИ СМОЛАМИ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ СТРОЕНИЯ ИХ МАТРИЦЫ, НА ПРИМЕРЕ РЕАКТОРА ТИПА PWR В ГЕРМАНИИ



**Буркхард Брингс**  
Технический менеджер бизнес-подразделения  
Ионообменные смолы в Восточной Европе.  
LANXESS Deutschland GmbH

*Предлагаем вниманию читателей журнала материал, подготовленный немецким концерном LANXESS AG. LANXESS является ведущим концерном специальной химии, а его бизнес-подразделение Ионообменных смол — ведущий мировой производитель ионообменных смол.*

Реакторные установки, использующие в качестве теплоносителя как легкую, так и тяжелую воду, оснащены системой очистки воды. Данные установки предназначены для предотвращения загрязнения поверхности теплообмена (особенно тепловыделяющих элементов), и ограничения активности в воде. На фильтрах спецводоочистки удаляются:

- неактивные и радиоактивные продукты коррозии из реакторной воды;
- коррозионно агрессивные ионные примеси;
- продукты деления;

Обычно используются два, иногда три ионообменных фильтра, находящихся под высоким давлением, установленные параллельно так, чтобы они могли быть эксплуатированы поочередно или одновременно. Используются фильтры смешанного действия (ФСД). В реакторах типа PWR поддерживается щелочной водно-химический режим. В качестве подщелачивающего агента обычно используется

гидроокись лития (изотопически чистый  $7\text{Li}$ ). Также дозируется водород для снижения радиолитического разложения. В теплоноситель дозируется борная кислота для нейтронного регулирования. С помощью дозирования гидроокиси лития или удаления лития, возможно адаптировать рабочие условия (оптимальное значение pH) так, чтобы количество взвешенных продуктов коррозии приблизилось к минимуму. Это называют скоординированным методом B/Li.

Были проведены комплексные лабораторные испытания на немецкой АЭС типа PWR. Реакторная вода пропусклась через колонки со смешанным слоем (сильнокислотный катионит/сильноосновный анионит), наполненные несколькими комбинациями смолы ядерного класса (макропористый/макропористый, гель/гель, макропористый/гель). Использовался сильнокислотный катионит с различной степенью сшивки дивинилбензолом, которая менялась в пределах от 10 до 16%. На основании этих лабора-

Сравнение различных смесей для ФСД в системе очистки реакторной воды(активность в Бк/м³)

Таблица 1

Смесь для ФСД (кат/ан)	Исх	Смесь 1 (10%)	Коэфф. очистки	Смесь 2 (12%)	Коэфф. очистки	Смесь 3 (16%)	Коэфф. очистки
Матрица		Гель / Гель		Макро/гель		Макро/гель	
Продукты деления							
Cs-134	<1,2E+05	<1,0E+04		<1,7E+04		<2,4E+04	
Cs-137	1,50E+05	<1,2E+04	> 12,5	<1,9E+04	> 7,8	<2,6E+04	> 5,8
J-131	<1,0E+05	<9,1E+03		<1,4E+04		<2,0E+04	
Np-239	<1,3E+05	<1,2E+04		<2,0E+04		<2,6E+04	
Ru-103	<1,1E+05	<9,2E+03		<1,7E+04		<2,1E+04	
Ru-106	<1,1E+06	<9,7E+04		<1,7E+05		<2,2E+05	
Продукты активации							
Ag-110m	3,50E+06	<1,4E+04	> 250	<2,5E+04	> 140	<3,1E+04	> 112
Mo-99	<4,1E+04	<3,6E+03		<6,3E+03		<7,9E+03	
Na-24	1,20E+05	<8,5E+03	> 14,1	<9,7E+03	> 12,4	<1,3E+04	> 9,2
Nb-95	8,20E+06	1,60E+05	51,3	6,00E+05	13,7	1,00E+06	8,2
Sb-122	3,20E+06	<1,4E+04	> 229	<2,6E+04	> 123	<3,6E+04	> 88,9
Sb-124	4,70E+06	<1,1E+04	> 427	<1,7E+04	> 276	<2,6E+04	> 181
Sb-125	<3,5E+05	<2,1E+04		<4,3E+04		<6,0E+04	
Tc-99m	<4,4E+04	<4,4E+03		<8,4E+03		<1,2E+04	
Te-123m	5,10E+05	<4,3E+03	> 119	<7,7E+03	> 66,2	<9,6E+03	> 53,1
Te-125m	<1,3E+07	<1,3E+06		<1,8E+06		<2,5E+06	
W-187	<3,9E+05	<3,8E+04		<6,7E+04		<8,9E+04	
Zn-65	2,60E+05	<9,5E+03	> 27,4	<2,0E+04	> 13	<2,7E+04	> 9,6
Zn-69m	<3,7E+04	<3,1E+03		<7,4E+03		<1,1E+04	
Zr-95	6,30E+06	1,10E+05	57,3	4,50E+05	14	7,80E+05	8,1
Продукты коррозии							
Co-58	7,50E+07	1,10E+05	682	4,80E+05	156	1,20E+06	62,5
Co-60	4,30E+07	3,50E+05	123	1,80E+06	24	3,40E+06	12,6
Cr-51	3,30E+06	2,60E+05	13	1,90E+06	2	3,30E+06	1,0
Fe-59	<4,9E+04	<6,7E+03		3,30E+04		4,10E+04	
Mn-54	1,20E+06	8,10E+03	148	5,10E+04	24	1,10E+05	10,9
Mn-56	<1,3E+05	<1,5E+04		<5,5E+04		<1,4E+05	
Zr-97	2,50E+05	<1,0E+03	> 250	<2,1E+04	> 11,9	<3,0E+04	> 8,3



торных испытаниях, были сделаны предположения о работе ионитов с точки зрения коэффициентов очистки от продуктов деления, активации и коррозии и сравнены с текущими эксплуатационными результатами.

Результаты, полученные в ходе лабораторных испытаний, были полностью подтверждены при реальных условиях эксплуатации. При использовании специально разработанного смешанного слоя, состоящего из нового поколения смол ядерного класса Lewatit® — монодисперсного гелевого катионита и монодисперсного гелевого анионита — были получены превосходные эксплуатационные данные работы первого контура немецкой атомной электростанции по снижению количества продуктов коррозии и увеличения коэффициента очистки от референтного изотопа Co-60.

Для определения коэффициентов очистки, были отобраны образцы охлаждающей воды из первого контура. 1 литр необработанного образца использовался в каждом случае как стартовое измерение для вычисления коэффициентов очистки.

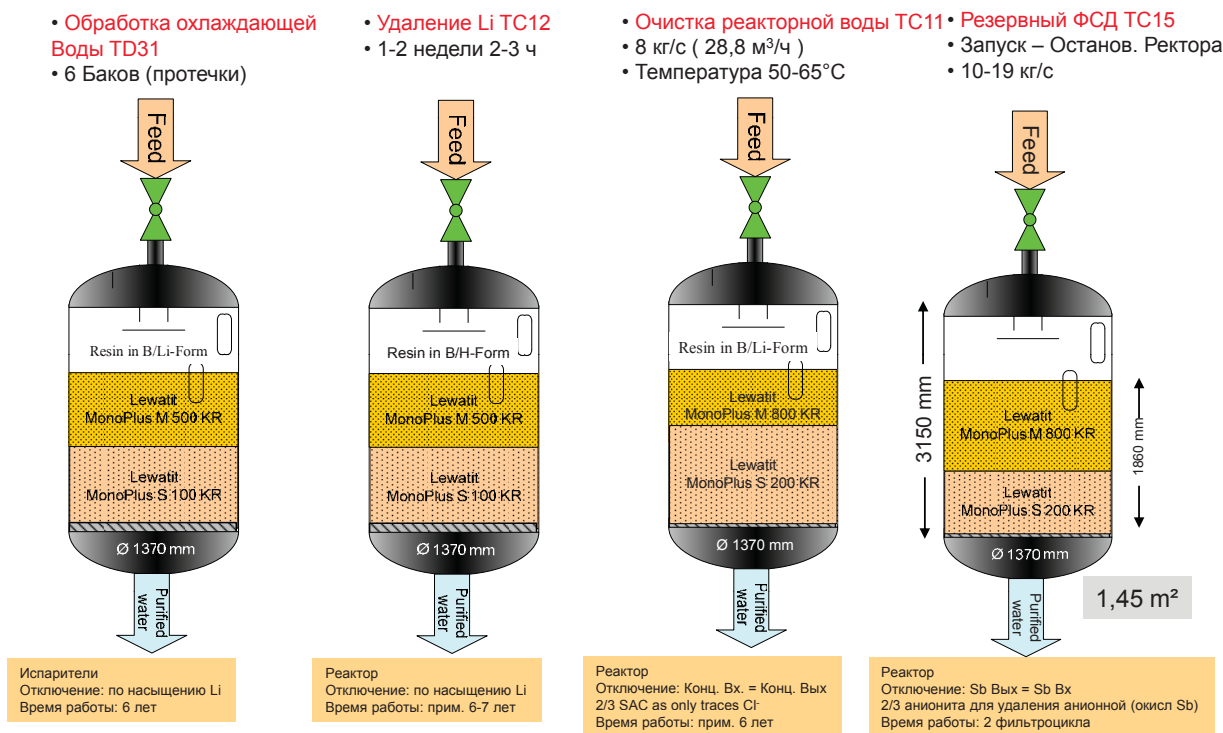
Далее, образцы охлаждающей воды первого контура пропускались через колонки, заполненные раз-

личными смешанными слоями ионитов. Каждый из компонентов соответствующего смешанного слоя был предварительно насыщен борной кислотой и раствором LiOH. Испытания повторялись в течение двух дней.

Полученные результаты позволили вычислить коэффициенты очистки для типичного качества реакторной воды на немецкой АЭС во время остановок реактора. Результаты получены на колонках, заполненных различными комбинациями ионитов.

Смесь, состоящая из двух гелевых монодисперсных ионитов, Lewatit MonoPlus® S 200 KR и Lewatit MonoPlus® M 800 KR, показала самые высокие коэффициенты очистки от продуктов деления, так же как и от продуктов активации и коррозии. Особенно высокие коэффициенты очистки были получены для референтных изотопов Co-58 и Co-60 98% от суммарной дозы Co-60). Эти результаты имели решающее значение при принятии решения об использовании смеси гелевых смол в ФСД на спецводоочистке реакторной воды.

Две других смеси, содержащие комбинации макропористых катионитов с различной степенью сшивки (12% и 16%) и гелевых анионитов показали



**Рисунок 1**  
Схема очистки реакторной воды 3 x ФСД в работе + 1 ФСД резервный на АЭС Германии

низкие коэффициенты очистки от Co-60, составляющие только 9-22% от аналогичного показателя у смеси гелевых смол, Lewatit MonoPlus® S 200 KR и Lewatit MonoPlus® M 800 KR.

Также у смеси содержащей макропористую смолу, коэффициенты очистки по остальным продуктам распада и коррозии составляли приблизительно 40-50% от аналогичных показателей у новых гелевых ядерных смол Lewatit®.

### ПРАКТИЧЕСКОЕ ПРИМЕНЕНИЕ НА АЭС В ГЕРМАНИИ:

На основании отличных результатов лабораторных испытаний два ФСД спецводоочистки первого контура АЭС были засыпаны 28 апреля 2007 новыми ядерными смолами Lewatit®.

На рис. 1 показана схема спецводоочистки АЭС после засыпки смолами Lewatit MonoPlus® S 200 KR и Lewatit MonoPlus® M 800 KR.

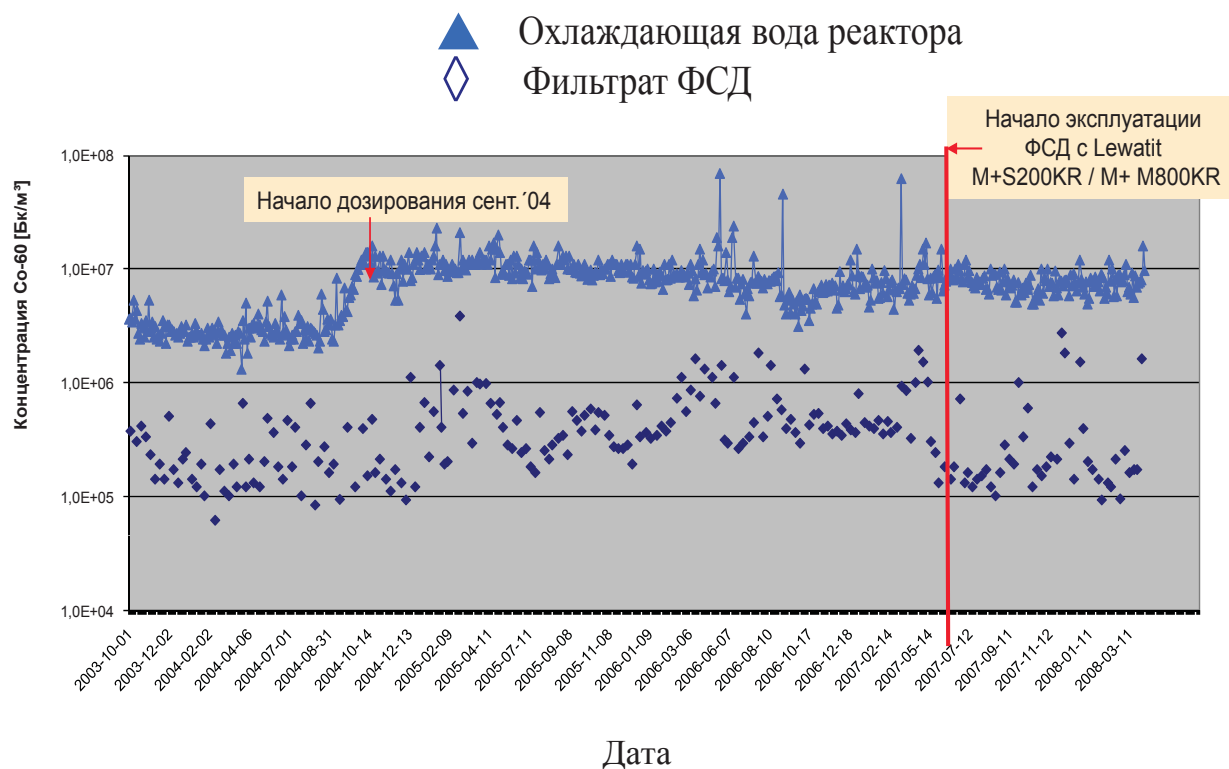
Оценка работы смолы на протяжении 26 фильтроциклов (время эксплуатации 12 месяцев) проводилась еженедельным контролем соответствующих коэффициентов очистки, с помощью анализа образцов воды на входе и выходе из ФСД. Особое внима-

ние уделялось снижению количества референтных изотопов Co-60 и Co-58 и также стабильности и обменной емкости ионообменной смолы.

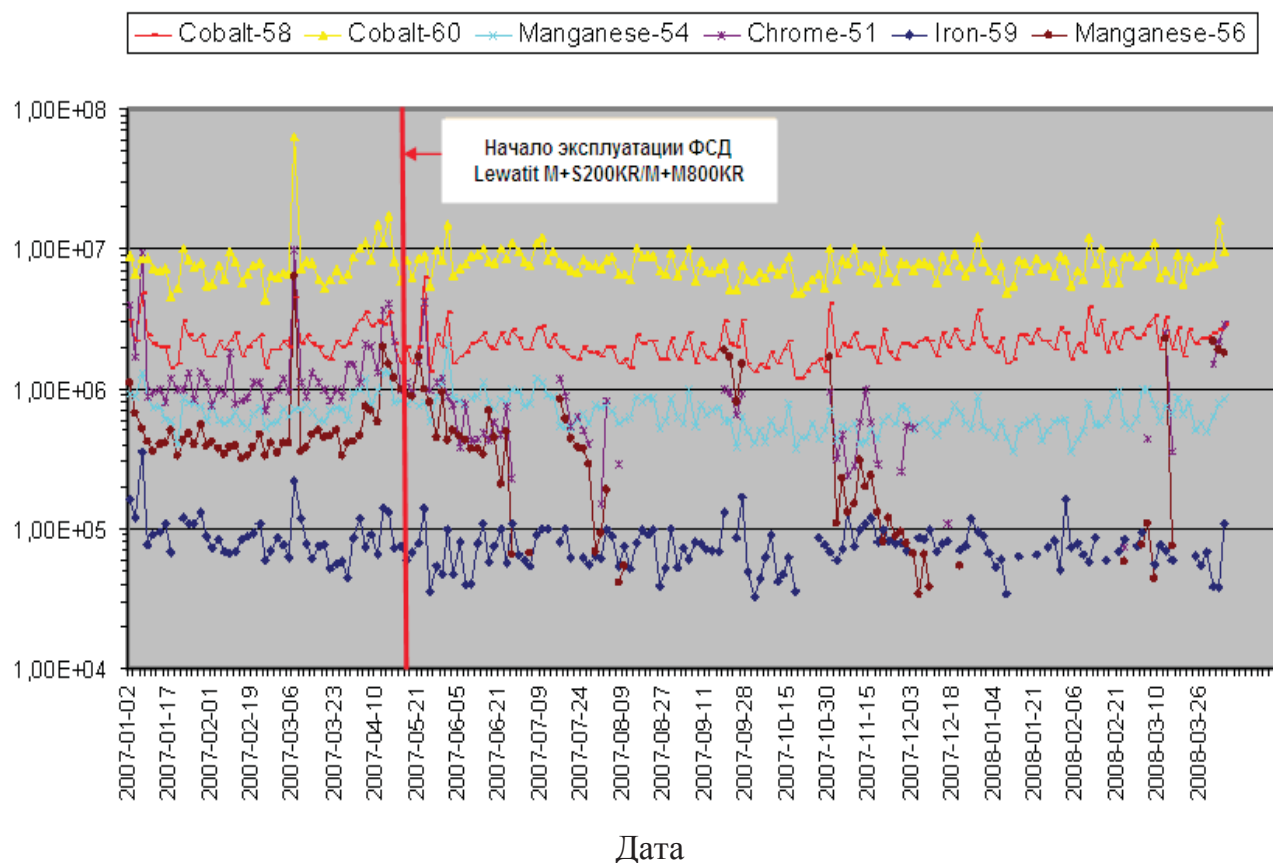
На рис. 2 показаны концентрации Co-60 в реакторной воде и в фильтрате ФСД на спецводоочистке охлаждающей воды реактора. Коэффициенты очистки от загрязнений для Co-60 фактически удвоились по сравнению с данными за предыдущий год. В целом, получен низкий разброс данных по активности на выходе с ФСД при работе на полную мощность. Также была продемонстрирована высокая обменная емкость и температурная устойчивость в условиях первого контура АЭС.

На рис. 3 показаны концентрации изотопов коррозионного происхождения Co-58, Co-60, Mn-54, Mn-56, Cr-51 и Fe-59.

Здесь, также, тенденция к снижению концентрации является легко распознаваемой для некоторых продуктов коррозии. Кроме этого Cr-51 и Mn-56 не были обнаружены в контуре начиная с пуска ФСД, засыпанных новыми смолами Lewatit. Кратковременные пики Cr-51 и Mn-56 обусловлены колебаниями нагрузки, кратковременными остановами и эффектами пробоотбора.



**Рисунок 2**  
Снижение Co-60 в теплоносителе реактора при очистке на смолах ядерного класса Lewatit® на АЭС типа PWR в Германии



**Рисунок 3**  
Содержание изотопов коррозионного происхождения в теплоносителе немецких АЭС с реактором типа PWR при использовании для очистки смол Lewatit®

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

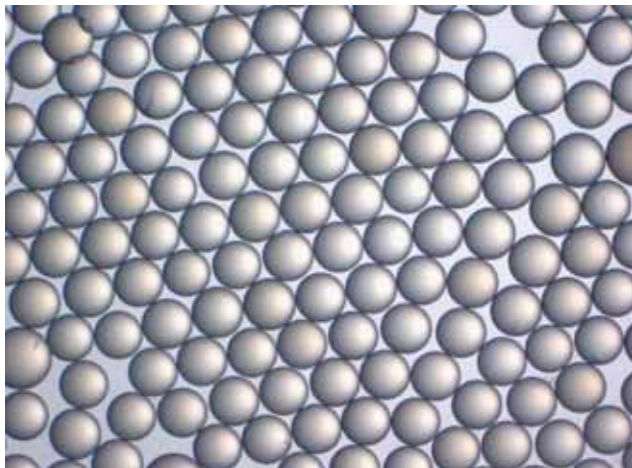
Результаты, полученные в ходе лабораторных испытаний, были полностью подтверждены при реальных условиях эксплуатации АЭС. При использовании специально разработанного смешанного слоя, состоящего из нового поколения смол ядерного класса Lewatit® — монодисперсного гелевого катионита и монодисперсного гелевого анионита — были получены превосходные эксплуатационные данные работы первого контура немецкой атомной электростанции по снижению количества продуктов коррозии и увеличению коэффициента очистки от референтного изотопа Co-60.

Различные ионообменные смолы, используемые в смешанном слое, были близко скоординированы к друг другу. Полимерные матрицы, на которых базируются отдельные ионообменные смолы, были улучшены, чтобы дать им высокую осмотическую и механическую стабильность, улучшенную кинетику обмена и высокую селективность к продуктам

коррозии, которые необходимо удалять из первого контура. Смолы имеют крайне высокий коэффициент монодисперсности (коэффициент однородности 1.1). Показатель разделения смол в ФСД было также улучшен.

В итоге, можно сказать что, с помощью двух новых смол Lewatit® ядерного класса Lewatit MonoPlus® M 800 KR и Lewatit MonoPlus® S 200 KR (рисунок 4, 5), которые отличаются

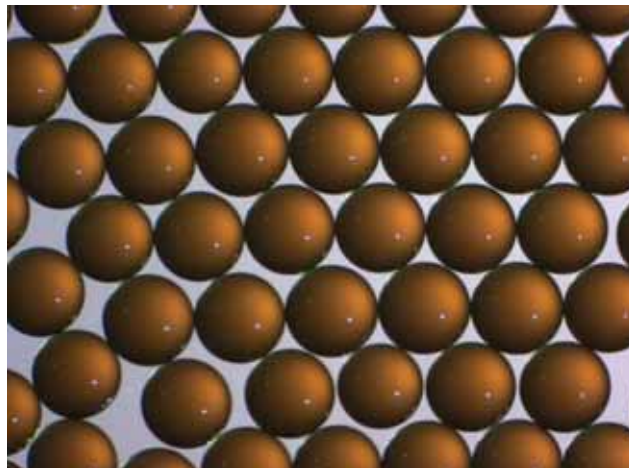
- модификацией полимерной матрицы;
- увеличенной степенью сшивки;
- новой технологией производства;
- чрезвычайно низким уровнем примесей металлов;
- коэффициентом монодисперсности 1,1; и правильного подбора смол для смешанного слоя, следующие результаты были получены на атомной электростанции:
- более низкий разброс данных по активности в фильтрате ФСД на спецводоочистке первого конту-



**Рисунок 4**  
**Lewatit MonoPlus® M 800 KR**

ра при работе на полную мощность;

- тенденция к снижению количества референтного изотопа Co-60;
- почти двукратное увеличение отдельных коэффициентов очистки;
- Cr-51 и Mn-56 фактически не наблюдаются в ох-



**Рисунок 5**  
**Lewatit MonoPlus® S200 KR**

лаждающей воде реактора начиная с момента постоянной работы с новыми ионообменными смолами Lewatit®;

- чрезвычайно высокая степень очистки по цирконию и ниобию (частицы загрязнения от теплоделяющих элементов).

*Б. Брингс занимает должность технического менеджера Бизнес-подразделения Ионообменные смолы в Восточной Европе немецкого концерна специальной химии LANXESS AG. Являясь специалистом по подготовке в промышленности, тепловой и атомной энергетике, он руководит глобальными разработками в сфере ядерной промышленности.*

*Б. Брингс начал свою карьеру в компании Bayer AG в начале 70-х гг. в должности химика-технолога. Сначала он работал в исследовательском отделе по красителям, а впоследствии продолжил свою профессиональную деятельность в отделе антикоррозионных продуктов. Занимая должность специалиста по применению продукции, Б. Брингс руководил разработкой активированного гидразин гидрата Levoxin. Позднее он перешел в Бизнес-подразделение Ионообменные смолы, ныне являющегося частью концерна LANXESS AG.*

ООО LANXESS  
Руководитель отдела  
ионообменных смол по СНГ  
Мария Дикусар  
ММДЦ «Москва-Сити», Башня «Федерация»  
123100 РФ г. Москва Пресненская наб., 12  
Тел.: +7 495 234 2080  
Факс: +7 495 956 6279  
e-mail: maria.dicuser@lanxess.com  
lewatit@lanxess.com  
www.lanxess.ru, www.lewatit.com