

Раздел второй
**ФИЗИКА И ТЕХНОЛОГИЯ
КОНСТРУКЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ**

УДК 621.533

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОЭФФИЦИЕНТА ПОГЛОЩЕНИЯ ЙОДА
УГЛЕРОДНЫМИ МАТЕРИАЛАМИ АДСОРБЕРОВ
СИСТЕМ ВЕНТИЛЯЦИИ АЭС С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ
СТАБИЛЬНЫХ ИЗОТОПОВ**

*В.В. Левенец, В.И. Соколенко, Э.И. Винокуров, А.Ю. Лонин,
А.П. Омельник, Р.М. Сибилева, А.А. Щур*

*Национальный научный центр «Харьковский физико-технический институт»,
Харьков, Украина*

E-mail: levenets@kipt.kharkov.ua

Представлена ядерно-физическая методика определения коэффициента поглощения йода углеродными материалами с использованием стабильных изотопов йода. Разработаны и созданы модули прокачки и измерений содержания йода. Исследованы процессы динамической сорбции йода на промышленных углеродных адсорбентах, изучены возможности определения содержания йода ядерно-физическими методами и представлены метрологические характеристики рентгенорадиометрического метода. Применение методики позволит провести сертификацию углеродных адсорбентов систем газоочистки и улучшить безопасность эксплуатации АЭС.

ВВЕДЕНИЕ

Повышение безопасности эксплуатации АЭС является одним из основных направлений в развитии ядерной энергетики Украины. Система газоочистки станции, предотвращающая выброс радиоактивных загрязнений в воздушную среду, является важным фактором, определяющим экологическую и радиационную безопасность функционирования реактора. Главные требования, предъявляемые к таким системам, состоят в достижении высокоэффективной очистки воздуха (99,0...99,95%) и надежности. Разработка новых углеродных фильтров, а также необходимость контроля и определения их сроков годности для дальнейшего использования в вентиляционных системах АЭС требуют наличия методик, позволяющих определять коэффициент поглощения йода углеродными сорбентами. Существующие методики определения коэффициента поглощения йода углеродными сорбентами основаны на использовании радиоактивного йода (^{131}I) и его соединений (йодистый метил) [1]. Использование таких методик требует дополнительных мер радиационной безопасности и нормативного оформления на работу с открытыми радиоактивными источниками и соблюдения максимальной биологической безопасности в связи с тем, что йодистый метил обладает ярко выраженными канцерогенными свойствами. На данный момент украинская ядерная энергетика не располагает такими методиками.

Целью работы является создание ядерно-физической методики определения коэффициента поглощения йода углеродными материалами адсорберов систем вентиляции АЭС с использованием стабильных изотопов йода.

ОБОРУДОВАНИЕ И ЭКСПЕРИМЕНТ

Исходим из того, что адсорбционные характеристики углеродных матриц не зависят от изотопного состава йода в парогазовой смеси. Поэтому для упрощения оборудования методика определения коэффициента поглощения йода углеродными материалами базируется на парах стабильных изотопов йода. Экспериментальное оборудование предполагает наличие двух модулей:

1 – прокачки воздуха с парами йода через макет углеродного адсорбера;

2 – измерения содержания йода в поглощающем материале макета углеродного фильтра.

Модуль прокачки. Для изучения адсорбции паров йода в динамическом режиме был создан модуль прокачки (рис. 1), моделирующий работу адсорбера АУ-1500 системы вентиляции АЭС.

Величина удельного потока вентилируемого воздуха в модуле составляла $0,48 \text{ м}^3/(\text{с}\cdot\text{м}^2)$, высота слоя адсорбента – 300 мм. Макет адсорбера состоял из 6 герметично соединенных секций диаметром 48 мм и длиной 50 мм и использовался для получения данных о распределении адсорбированного йода в активированном угле. Плотность йода в прокачиваемом воздухе можно варьировать температурой генератора йода и величиной потока воздуха через него в интервале $4,7\cdot 10^{-3} \dots 7\cdot 10^{-6}$ об.%, что соответствует $(0,55 \dots 4,6)\cdot 10^{-4} \text{ г/м}^3$. Время прокачки воздуха через макет адсорбера фиксируется.

Адсорбционная емкость адсорбента оценивалась исходя из эксплуатации АУ-1500 в штатном режиме работы в течение 30 лет. Так, при потоке воздуха через адсорбер в $1500 \text{ м}^3/\text{ч}$ за 30 лет непрерывной работы через АУ-1500 проходит $3,9\cdot 10^8 \text{ м}^3$ воздуха,

в котором объемная концентрация йода составляет $2 \cdot 10^{-16}$ об.% или $7,8 \cdot 10^{-10} \text{ м}^3$ паров йода, что соответствует $\sim 8 \cdot 10^{-6} \text{ г}$ йода. При номинальном потоке воздуха через генератор паров йода макета и комнатной температуре плотность йода в потоке вентилируемого воздуха составляет $\sim 0,005 \text{ г/м}^3$. За час через макет адсорбера проходит около 3 м^3 воздушной смеси, т.е. $\sim 0,015 \text{ г}$ йода. Таким образом, макет обладает огромным динамическим диапазоном (4 порядка) по массе йода в прокачиваемой парогазовой смеси и позволяет за разумное время прокачки (минуты) моделировать для углеродного адсорбента 30-летнюю работу адсорбера в системе вентиляции АЭС в штатном режиме.

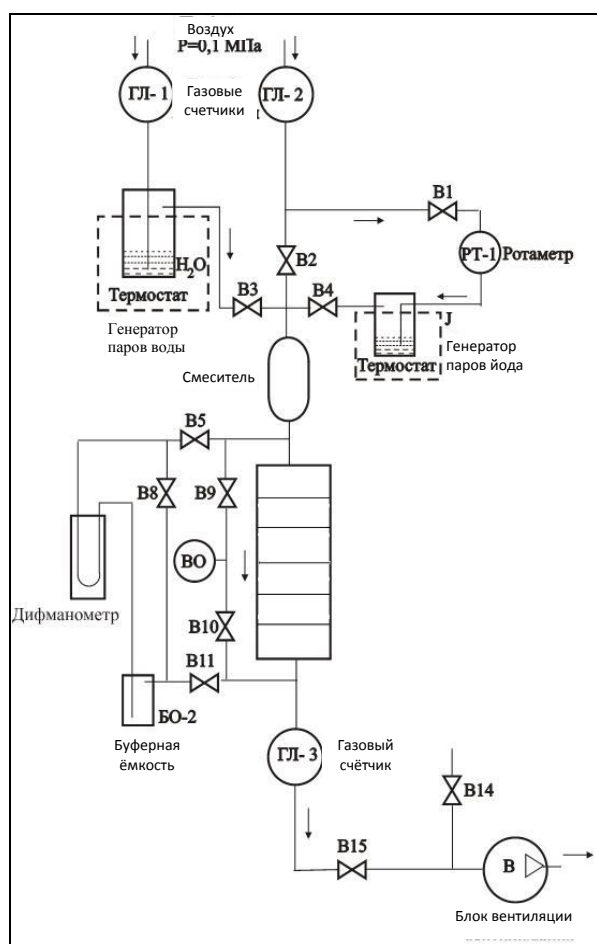


Рис. 1. Модуль прокачки паровоздушной смеси с парами йода макетами, моделирующими работу адсорбера АУ-1500

Модуль измерения. Модуль определения содержания йода (МОСИ) создан в процессе выполнения этой работы (рис. 2). При определении радиоактивных изотопов йода часто используют радиометрию, нейтронно-активационный, гамма-активационный и масс-спектрометрический анализы [2–6]. Однако в нашем варианте при высокочувствительном определении содержания йода в углеродной матрице предпочтительным является использование методов элементного анализа, основанных на возбуждении и регистрации характеристического рентгеновского излучения (х.р.и.) йода [7, 8].

Для выбора наиболее оптимального варианта были проведены экспериментальные исследования аналитических и технических характеристик методик и установок для анализа содержания йода в углероде, основанных на методах: рентгенорадиометрического анализа (РРА), рентгеноспектрального с ионным возбуждением (ХРИ), рентгенофлуоресцентного анализа (РФА). В исследованиях использовались: установка элементного анализа ЭЛЕАН [9]; аналитический ядерно-физический комплекс СОКОЛ [10]; макет установки для РРА МОСИ, которые были разработаны и созданы в ННЦ ХФТИ.

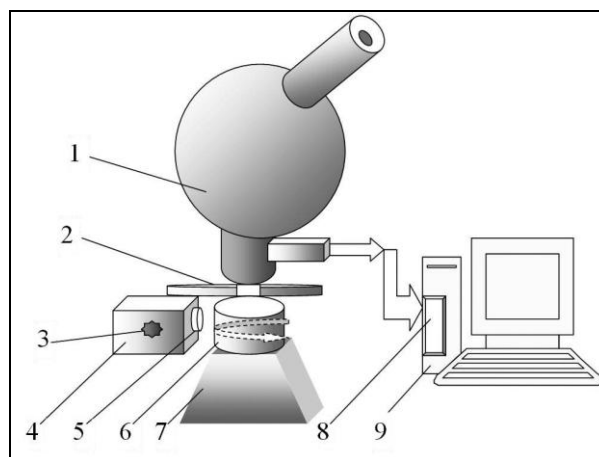


Рис. 2. Модуль измерения содержания йода:
1 – детектор; 2 – коллиматор с поглощающим фильтром; 3 – радиоактивный источник;
4 – контейнер для источника;
5 – коллиматор с поглощающим фильтром;
6 – исследуемый образец;
7 – устройство для поворота образца;
8 – спектрометрический тракт;
9 – персональный компьютер

Анализ полученных данных показал, что наиболее предпочтительным в рамках поставленной задачи является использование метода РРА. В процессе выполнения работы исследовано влияние характеристик первичного (возбуждающего) излучения на спектр х.р.и. и выбран тип радиоактивного источника (^{241}Am); по результатам исследований функций отклика 10 блоков детектирования с различными типами кристаллов выбран тип блока детектирования х.р.и. в диапазоне 30...40 кэВ; определены рентгенооптическая схема установки МОСИ и характеристики поглощающих фильтров и коллиматоров; выбраны параметры функционирования спектрометрического тракта.

Количественное определение йода осуществлялось по методу внешнего стандарта с использованием градуировочного графика. Для построения градуировочного графика были использованы калибровочные образцы с концентрациями йода в углероде: 0,5; 0,1; 0,05; 0,01; 0,005; 0,001 мас.%. На рис. 3 показаны спектры х.р.и. от калибровочных образцов, возбуждаемые радиоактивным источником «ИГИА-1м-5» с изотопом ^{241}Am . Регистрация излучения осуществлялась детектором

с кристаллом Ge(HP) с разрешением 250 эВ по линии 6,4 кэВ. Была осуществлена подгонка линейной функцией по полученным значениям по методу наименьших квадратов ($Y = 21002,2038 \cdot X + 492,168342$). Коэффициент корреляции между площадью аналитического пика и концентрацией – $r_{xy} = 0,99863$.

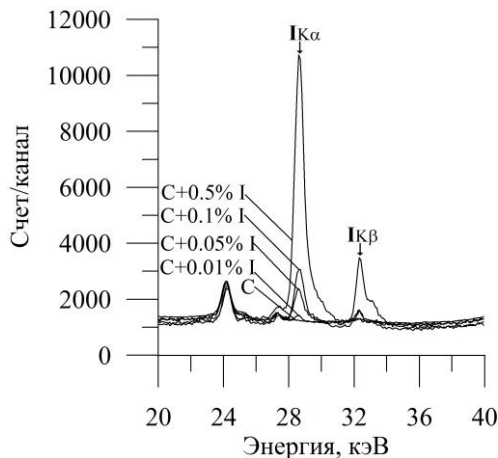


Рис. 3. Спектры х.р.и. от калибровочных образцов, возбуждаемые радиоактивным источником ^{241}Am . Детектор Ge(HP)

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОЭФФИЦИЕНТА ПОГЛОЩЕНИЯ

Сорбент состоит из цилиндрических гранул активированного угля диаметром 2...2,5 мм и длиной 1...6 мм. При массе угля 6,5 г общее количество гранул (средняя длина гранулы ~ 3,7 мм) составляет около 720 штук, а их общая поверхность, которая омывается потоком воздуха, ~ 250 см². Исходя из этого, уголь в макете адсорбера можно рассматривать (рис. 4) как изотропную пористую среду, которая практически не оказывает сопротивления при прокачке через него воздуха.

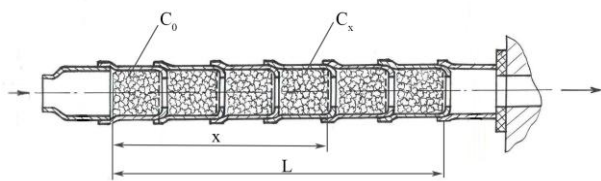


Рис. 4. Макет адсорбера для динамической прокачки паров йода

При длине макета L , площади поперечного разреза макета адсорбера S , линейной скорости прокачки воздуха V , концентрации йода в начале макета C_0 , концентрации йода в объеме угля на расстоянии x от начала адсорбера $C(x)$ скорость сорбции йода на уголь из соответствующей порции воздуха можно определить по формуле:

$$\frac{dC(x)}{dt} = -AC(x),$$

где A – относительный коэффициент сорбции йода углем из соответствующей порции воздуха. При линейной скорости прокачки воздуха $V = \frac{dx}{dt}$ и с

учетом того, что $V = \frac{B}{S}$ (B – объемная скорость прокачки) получим

$$\frac{dC(x)}{C(x)} = -\frac{AS}{B} dx.$$

После интегрирования уравнения получим зависимость концентрации йода по длине макета адсорбера от скорости прокачки воздуха:

$$C(x) = C_0 \cdot \exp\left(-\frac{ASx}{B}\right).$$

Введем $k = ASL$ – коэффициент объемной сорбции, и если n – количество секций адсорбера, то тогда распределение йода можно будет выразить формулой:

$$C(n) = C_0 \cdot \exp\left(-\frac{kn}{B}\right).$$

При $n = 6$, с учетом, что коэффициент поглощения (K) равен $K_{noz} = \frac{C(0)}{C(6)}$ получаем следующее уравнение:

$$\ln \frac{1}{K_{noz}} = \ln \frac{C(0)}{C(6)} = -\frac{6k}{B}.$$

Согласно рекомендациям МАГАТЭ [11] и стандартам США и ЕС [12] минимальное значение отношения содержание йода в воздухе на входе в макет адсорбера к его содержанию на выходе из макета адсорбера должно быть не менее чем 100.

Тогда при отношении $\ln \frac{C(0)}{C(6)}$, равном 4,605,

можно утверждать, что сорбент пригоден для его использования в воздушных очистных системах АЭС.

ИЗМЕРЕНИЯ

Измерения выполнялись для ряда углеродных адсорбентов различных производителей DGF2, Carbotech (Германия), Norit RKJ (Бельгия), СКТ-3И (Россия), Электрод-Д (Украина). Такой выбор адсорбентов определен наличием у них комплекса необходимых технологических характеристик: высокой прочности при истирании; приемлемого аэродинамического сопротивления слоя и высокой адсорбционной способности по йоду и йодистому метилу. Предварительно были проведены исследования физико-механических характеристик сорбентов [13]. Изучались: их твердость, коэффициент истирания, аэродинамическая емкость и т. д.

Сорбенты загружались в модуль для динамической прокачки (загружались 6 секций). Заданная плотность паров йода в потоке воздуха в экспериментах составляла 0,077 г/м³. Время прокачки воздушного потока с парами молекулярного йода через макет адсорбера (τ): 2, 4 и 6 ч. По завершению прокачки макет сорбционной установки разбирался. Сорбент из каждой секции подвергался анали-

тическому контролю, для этого проводился отбор образцов массой 5,00 г. Определение содержания йода в каждой секции осуществлялось в модуле измерений.

РЕЗУЛЬТАТЫ

В работе изучались режимы динамической прокачки паров йода в созданном модуле и метрологические характеристики модуля измерений при использовании адсорбентов, представленных на рынке. В процессе изучения угольных сорбентов были исследованы характеристики поглощения йода отдельными гранулами. На рис. 5 показано содержа-

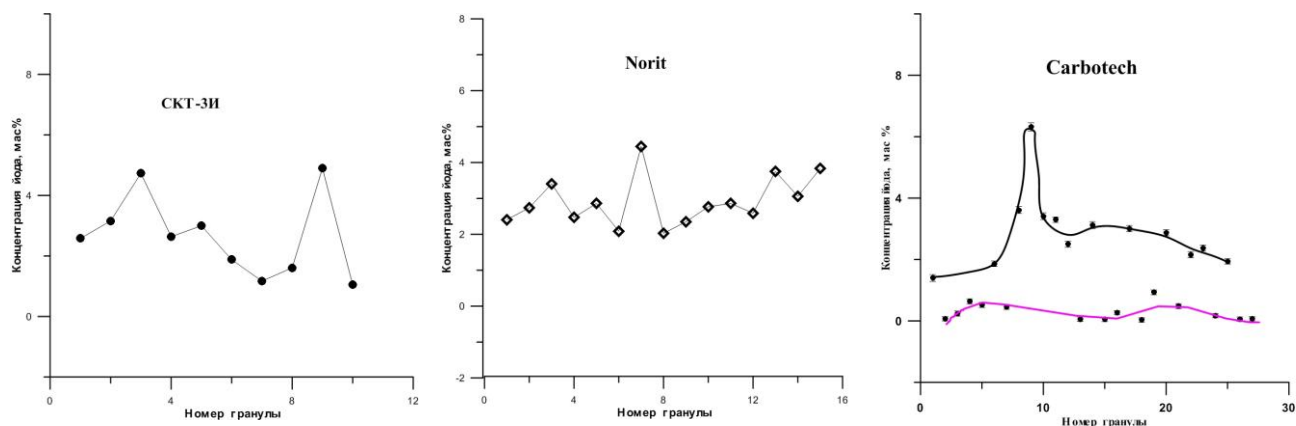


Рис. 5. Содержание йода в отдельных гранулах сорбента

Экспериментальная проверка методики определения коэффициента очистки производилась на углеродном адсорбенте Norit. Проведенные эксперименты по динамической прокачке паров йода в модуле показали, что существует оптимальное время прокачки. По измеренным содержаниям йода в веществе каждой секции макета была построена зависимость логарифма концентрации (С) йода от номера секции (N) и выполнена подгонка функцией вида $\ln(C) = a \cdot N + b$ (рис. 6), которая впоследствии была использована для определения коэффициента поглощения йода ($K_{ог}$). Для угольного адсорбента Norit $K_{ог} = 99,96$, что согласуется с данными нормативных документов.

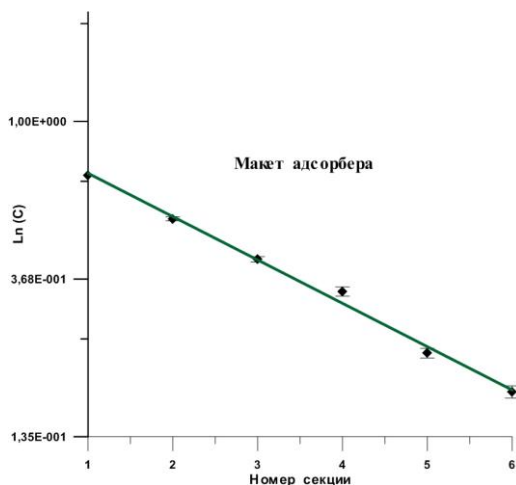


Рис. 6. Зависимость логарифма концентрации йода от номера секции

ние йода в отдельных гранулах сорбентов, используемых в системах вентиляции АЭС.

Такой разброс в адсорбционных свойствах отдельных гранул сорбента потребовал выяснения представительности анализа. Из полученных данных было показано, что проба массой ~ 5 г для подобного сорта углеродных адсорбентов (размерный фактор) является представительной для определения содержания йода. При этом погрешность измерения концентрации йода составляет 0,003...0,007%.

ВЫВОДЫ

Разработана ядерно-физическая методика определения коэффициента поглощения йода углеродными адсорбентами для адсорберов системы газоочистки АЭС на основе стабильных изотопов йода.

Разработан и создан макет стенда для выполнения методики, состоящий из модуля динамической прокачки паров йода и модуля определения содержания йода в адсорбенте методом ПРА на источнике ^{241}Am .

Выполнен комплекс исследований по оптимизации режимов динамической прокачки паровоздушной смеси и метрологических характеристик определения содержания йода в адсорбере.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

- ГОСТ Р. Сорбенты йодные для атомных электростанций. Метод определения индекса сорбционной способности. М., 2011, 30 с.
- J.H. Chao. Determination of ^{129}I in ^{131}I -pharmaceuticals Produced in THOR // *Applied Radiation and Isotopes*. 1998, v. 49, N 12, p. 1587-1590.
- C. Ingelbrecht, J. Lupo, K. Raptis, et al. ^{129}I targets for studies of nuclear waste transmutation // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A*. 2002, v. 480, p. 204-208.
- J.H. Chao, C.L. Tseng, C.J. Lee, et al. Analysis of I-129 in radwastes by neutron activation // *Applied Radiation and Isotopes*. 1999, v. 51, p. 137-143.
- Chaohui Hen, Xiaolin Hou, Yaolin Zhao, et al. ^{129}I level in seawater near a nuclear power plant determined by accelerator mass spectrometer // *Nuclear*

Instruments and Methods in Physics Research A. 2011, v. 632, p. 152-156.

6. I.M. Neklyudov, A.N. Dovbnya, N.P. Dikiy, et al. Features of adsorbed chemical elements and their isotopes distribution in iodine air filters au-1500 of nuclear power plant. // *Problems of Atomic Science and Technology. Series «Nuclear Physics Investigations»*. 2013, N 3(85), p. 192-200.

7. В.П. Афонин, Н.И. Комяк, В.П. Николаев и др. *Рентгенофлуоресцентный анализ*. Новосибирск: «Наука», 1991, с. 173.

8. В.М. Коляда, А.К. Зайченко, Р.В. Дмитренко. *Рентгеноспектральный анализ с ионным возбуждением*. М.: «Атомиздат», 1978, с. 247.

9. В.В. Левенец, А.А. Щур, А.П. Омельник и др. Анализ элементного состава платинородиевых сплавов методом РФА // *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. 2003, т. 69, №5, с. 7-20.

10. В.Н. Бондаренко, Л.С. Глазунов, А.В. Гончаров и др. Аналитический ядерно-физический комплекс НИЦ ХФТИ «Сокол» // *Book of Abstracts «International Conference Current Problems in Nuclear Physics and Atomic Energy»*. Kyiv, May 29 – June 03, 2006, p. 852-857.

11. *Testing and Monitoring of Off-Gas Cleaning Systems at Nuclear Facilities*: Technical Report. Series N 247, IAEA, Vienna, 1984.

12. ASTM Standarts D 3803-2004 *Standarts Test Method for Nuclear-Grade Activated Carbon*; Doc. V/559/74EURUATOM Seminar über Iodfilter und ihre Prüfung, Karlsruhe, 1974.

13. V.I. Sokolenko, V.V. Levenets, E.I. Vinokurov, T.K. Grigorova, A.Yu. Lonin, A.P. Omelnik, R.M. Sibileva, A.A. Shchur. Study of iodine adsorption in the dynamic mode for several carbon adsorbents // *Вопросы атомной науки и техники. Серия «Ядерно-физические исследования»*. 2015, №3(97), с. 69-72.

Статья поступила в редакцию 25.11.2015 г.

ВИЗНАЧЕННЯ КОЕФІЦІЄНТА ПОГЛИНАННЯ ЙОДУ ВУГЛЕЦЕВИМИ МАТЕРІАЛАМИ АДСОРБЕРІВ СИСТЕМ ВЕНТИЛЯЦІЇ АЕС З ВИКОРИСТАННЯМ СТАБІЛЬНИХ ІЗОТОПІВ

V.V. Levenets, V.I. Sokolenko, E.I. Vinokurov, O.Yu. Lonin, O.P. Omelnik, R.M. Sibileva, A.O. Щур

Представлена ядерно-фізична методика визначення коефіцієнта поглинання йоду вуглецевими матеріалами з використанням стабільних ізотопів йоду. Розроблені і створені модулі прокачування і вимірювань вмісту йоду. Досліджено процеси динамічної сорбції йоду на промислових вуглецевих адсорбентах, вивчено можливості визначення вмісту йоду ядерно-фізичними методами і представлено метрологічні характеристики рентгенорадіометричного методу. Застосування методики дозволить провести сертифікацію вуглецевих адсорбентів систем газоочистки і поліпшити безпеку експлуатації АЕС.

DETERMINATION OF THE COEFFICIENT OF IODINE ABSORPTION CARBON MATERIALS ADSORBER VENTILATION NPP USING STABLE ISOTOPES

V.V. Levenets, V.I. Sokolenko, E.I. Vinokurov, A.Yu. Lonin, A.P. Omelnik, R.M. Sibileva, A.A. Shchur

Submitted by nuclear-physical methods of determining the coefficient of absorption of iodine carbon materials using stable isotopes of iodine. Designed and created by pumping and measuring iodine content units. The processes of dynamic sorption of iodine on industrial carbon adsorbents studied the possibility of determining the iodine content of nuclear-physical methods and presents the metrological characteristics x-ray method. Application methods allow for the certification of carbon adsorbents gas cleaning systems and improve the safety of nuclear power plant operation.