

УДК: 621.039.322

DOI: 10.53403/9785951505378\_2023\_240

# Автоматизированная система пробоотбора и анализа тяжелой воды на реакторе ПИК

**Т. В. Воронина, П. А. Григорьев, А. А. Каверзина,  
М. Ю. Климов**

НИЦ «Курчатовский институт» – ПИЯФ, Гатчина, Ленинградская обл.

*Вопросы взаимодействия изотопов водорода с конструкционными материалами для химиков, работающих на ядерных установках, в первую очередь сводятся к вопросам коррозии реакторного оборудования. В НИЦ «Курчатовский институт» – ПИЯФ в настоящее время вводится в эксплуатацию высокопоточный тяжеловодный исследовательский реактор ПИК. При эксплуатации тяжеловодных ядерных установок значительная часть дозовой нагрузки на персонал реактора обусловлена тритием. Все работы с тяжелой водой ( $D_2O$ ), включая химический контроль, являются радиационно опасными. Кроме того,  $D_2O$  – это дорогостоящий специальный неядерный материал, который необходимо возвращать после измерений обратно в тяжеловодный контур. В связи с этим актуальной задачей на реакторе ПИК является организация системы пробоподготовки и анализа тяжелой воды (АСПА ТВ). В состав АСПА ТВ для контроля химического состава  $D_2O$  включены отечественные проточные анализаторы. Для контроля изотопного состава  $D_2O$  специалисты ПИЯФ предложили использовать ИК фурье-спектрометр Matrix-F (измерение дейтерия) и радиометр Wilma (измерение трития). Эксплуатация такой системы позволит непрерывно контролировать изотопный и химический состав тяжелой воды, возвращать  $D_2O$  обратно в контур ТВО и снизить дозовую нагрузку на персонал реактора ПИК. Кроме того, АСПА ТВ повысит оперативность химического контроля тяжелой воды и тем самым расширит возможности совершенствования водно-химического режима, что является одним из наиболее эффективных способов предотвращения коррозионных повреждений.*

## Введение

В настоящее время наиболее частой причиной unplanned остановок (до 80 %) и снижения уровня мощности ядерных установок (ЯУ) является коррозионное повреждение оборудования [1]. При эксплуатации оборудования и трубопроводов энергоблоков атомных станций коррозионные проблемы сначала решали заменой поврежденных участков. Однако накопленный

опыт показал, что массовая замена поврежденных участков не решает данную проблему. Наиболее эффективным способом предотвращения коррозионных повреждений является совершенствование водно-химического режима (ВХР) [2, 3]. Водно-химический режим – это нормы, характеристики и параметры эксплуатации, определяющие состояние теплоносителей, образование отложений на оборудовании и трубопроводах, коррозию поверхностей оборудования и трубопроводов и обеспечивающие безопасную и экономичную работу ЯУ в течение проектного срока эксплуатации. ВХР устанавливает нормы качества воды первичного заполнения и подпитки; нормы качества теплоносителя во время эксплуатации; требования к средствам обеспечения ВХР; объем химического контроля и корректирующие мероприятия при отклонениях показателей качества теплоносителя от нормируемых значений.

Развитие коррозии в контуре зависит от использованных конструкционных материалов и физико-химических условий эксплуатации. Заменить конструкционные материалы и конструктивные особенности систем реактора практически невозможно, поэтому решающее значение во время эксплуатации имеет химический состав теплоносителя. Коррозионная активность реакторных теплоносителей определяется в основном показателем рН и концентрацией примесей. Задача снижения скорости коррозии конструкционных материалов трубопроводов и оборудования на всех реакторных установках (РУ) решается поддержанием высокого качества теплоносителей. Важной составляющей поддержания ВХР является грамотный и оперативный химический контроль.

### Актуальность задачи

В НИЦ «Курчатовский институт» – ПИЯФ вводится в эксплуатацию тяжеловодный высокопоточный исследовательский реактор ПИК. Использование концентрированной тяжелой воды с содержанием дейтерия не менее 99,8 % в качестве отражателя позволит получить уникальные проектные параметры нейтронных пучков:  $4,5 \cdot 10^{15}$  нейтр./см<sup>2</sup>·с в легководной ловушке и  $1,2 \cdot 10^{15}$  нейтр./см<sup>2</sup>·с в тяжеловодном отражателе (ТВО) [4, 5]. Кроме того, применение тяжелой воды в качестве отражателя позволяет размещать экспериментальные устройства любой конфигурации и при необходимости их менять.

Однако D<sub>2</sub>O имеет и свои недостатки. Во-первых, при эксплуатации тяжеловодных ЯУ значительная часть (до 40 %) дозовой нагрузки на персонал реактора обусловлена тритием, образующимся в тяжелой воде под воздействием нейтронов. Все работы с тяжелой водой, включая химический контроль, являются радиационно опасными. Во-вторых, D<sub>2</sub>O с содержанием дейтерия выше 50 % – это специальный неядерный материал [6], который подлежит такому же государственному учету и контролю, как ядерные материалы. Учитывая стоимость тяжелой воды, обращение с ней строится на минимизации потерь и снижении дозовой нагрузки на персонал. В связи с этим была поставлена задача автоматизации изотопного и химического анализа D<sub>2</sub>O и выполнение его в безотборном режиме (online). Для этого на реакторе ПИК была разработана автоматизированная система контроля изотопного и хими-

ческого состава тяжелой воды (АСПА ТВ). В отличие от существующих на атомных электростанциях систем автоматического химического контроля эта система должна была обеспечить не только измерение изотопных и химических показателей теплоносителя, но и возврат тяжелой воды обратно в контур ТВО, а также сигнализировать о выходе параметров тяжеловодных теплоносителей контуров реактора ПИК за пределы нормальной эксплуатации. Отечественного аналога такой установки не было.

## Этапы создания АСПА ТВ

Проектирование АСПА ТВ было начато в 1990-е гг. Первый проект был разработан специалистами ОАО «СПИИ ВНИПИЭТ» [7]. На первом этапе проектирования АСПА ТВ (1994 г.) были решены следующие задачи:

- определено помещение АСПА ТВ;
- установлены точки контроля АСПА ТВ:
  - из рабочих баков контура ТВО;
  - из контура ТВО после теплообменника;
  - после ионообменных фильтров ХВО ТВО;
  - после выпарной установки ХВО ТВО;
- установлены точки возврата проб после АСПА ТВ:
  - в рабочие баки контура ТВО;
  - на вход циркуляционных насосов контура ТВО;
- определены параметры теплоносителя, которые должна контролировать система:
  - изотопные: концентрация дейтерия  $a_D$ , объемная активность трития  $c_T$ ,
  - химические: удельная электрическая проводимость, показатель кислотности/щелочности pH, концентрация растворенного кислорода (КРК), концентрация растворенного водорода (КРВ), мутность, концентрация хлорид-ионов.

Оборудование АСПА ТВ было представлено как стойка для приборов, 2 вытяжных шкафа и 5 блоков переключения потоков жидкости (БППЖ) (рис. 1). В проекте на тот момент не были определены типы проточных анализаторов и устройств подготовки проб. Проект требовал доработки, поэтому с некоторым перерывом в 2013 г. проектирование АСПА ТВ было продолжено АО «Альянс-гамма» в сотрудничестве со специалистами ПИЯФ.

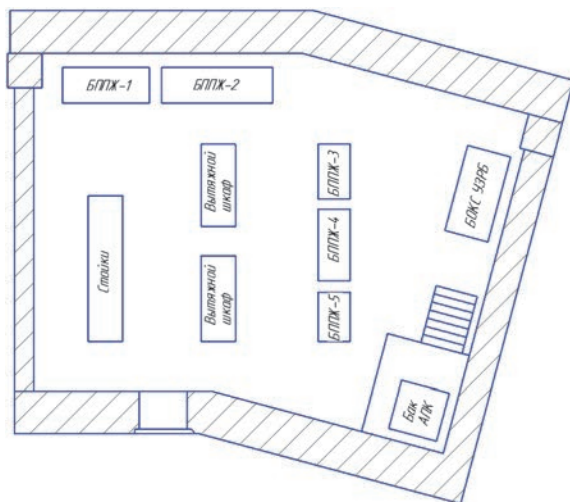


Рис. 1. Схема размещения оборудования АСПА ТВ в соответствии с проектом 1994 г.

На втором этапе проектирования были определены:

- проточные анализаторы для АСПА ТВ (табл. 1), которые должны были одновременно удовлетворять требованиям использования на объектах атомной энергетики и задачам контроля тяжелой воды контура ТВО (по диапазону, точности и чувствительности измерения);
- устройства пробоподготовки, включающие механический фильтр, датчики по температуре и давлению, расходомеры;
- щиты измерения для размещения проточных анализаторов;
- автоматическая система управления АСПА ТВ;
- система сбора и выдачи отработанных проб для возврата тяжелой воды после АСПА ТВ в контур ТВО.

Таблица 1

Перечень анализаторов АСПА ТВ

Наименование прибора/датчика	Анализируемый показатель	Количество, шт.
Кондуктометр-солемер Марк-602/ДП-025С	УЭП	2
Анализатор рН Марк 902/БД-902	рН	2
Анализатор растворенного кислорода Марк-409/ДК-409	КРК	2
Анализатор растворенного водорода Марк-509/ДВ-509	КРВ	2
Хлоридомер (автоматический) Ха-06/ПП (электроды ЭХС-01)	Концентрация хлорид-ионов	2
Сигнализатор мутности ПОТОК – СМТ(Н)	Мутность	4
БИК фурье-спектрометр Matrix-F с проточными кюветами типа IN242D01/IN242D02	Концентрация дейтерия в D <sub>2</sub> O	1
Радиометр Wilma с проточными кюветами с твердым сцинтиллятором	Объемная активность трития в D <sub>2</sub> O	1

## Обоснование показателей тяжелой воды ТВО, контролируемых АСПА ТВ

Качество тяжелой воды как отражателя реактора определяется содержанием дейтерия. Проектом реактора ПИК установлено, что концентрация тяжелой воды в контуре ТВО должна поддерживаться на уровне 99,8 %. По расчету разбавление тяжелой воды в тяжеловодном отражателе реактора ПИК на 1 % приводит к уменьшению потока тепловых нейтронов на 30 %, т. е. к заметному ухудшению нейтронно-физических параметров реактора ПИК.

В тяжеловодных контурах реактора ПИК скорость образования трития по реакции  $D(n, \gamma) \rightarrow T$  высока и составляет до  $2 \cdot 10^{11}$  Бк/дм<sup>3</sup>·год (5,4 Ки/дм<sup>3</sup>·год). Тритий оказывает заметный вклад в дозовую нагрузку на персонал реактора ПИК. Поэтому проектом [4] максимальная объемная активность тяжелой воды в контуре ТВО реактора ПИК ограничена – не более  $7,4 \cdot 10^{10}$  Бк/дм<sup>3</sup> (2 Ки/дм<sup>3</sup>), и этот показатель также нуждается в контроле.

Чтобы обеспечивать допустимые скорости коррозии конструкционных материалов, необходимо максимально снизить содержание в теплоносителе растворимых и нерастворимых примесей. Примеси водного теплоносителя в соответствии с их физико-химической природой и режимом работы технологического оборудования переносятся по контуру. Отложения загрязнений на оборудовании повышают его радиационную активность и приводят к его меньшей доступности при эксплуатации и ремонте. Химическая чистота тяжелой воды определяется в первую очередь удельной электропроводностью, которая характеризует содержание в теплоносителе растворенных примесей. Показатель рН характеризует кислотность/щелочность теплоносителя. Контролировать показатель рН тяжеловодного теплоносителя важно, так как в баке ТВО находятся экспериментальные каналы реактора ПИК, изготовленные из сплавов алюминия (АД1 и АМг3), которые чувствительны к рН. Оптимальный диапазон показателя рН для сплавов алюминия довольно узок и составляет 5,5–6,5.

Мутность (прозрачность) показывает содержание в теплоносителе нерастворимых примесей. Основным конструкционным материалом аппаратов контура ТВО являются аустенитная нержавеющая сталь марок 12Х18Н10Т и 08Х18Н10Т. Поэтому при разработке ВХР в первую очередь нужно иметь в виду не общую коррозию, а коррозионное растрескивание. В качестве активатора такой коррозии чаще всего выступают хлорид-ион и растворенный молекулярный кислород. Поэтому на всех РУ принято поддерживать содержание хлоридов в теплоносителе на минимально возможном уровне.

При работе реактора на мощности ожидается радиолиз теплоносителя. В связи с этим необходимо контролировать концентрацию растворенных газов – кислорода и водорода.

## Технологическая схема и спецификация проточных анализаторов АСПА ТВ

В проекте АСПА ТВ 2017 г. [8] были определены проточные анализаторы, устройства пробоподготовки, щиты измерения, система сбора и возврата отработанных проб.

На рис. 2 показана принципиальная схема АСПА ТВ [8].

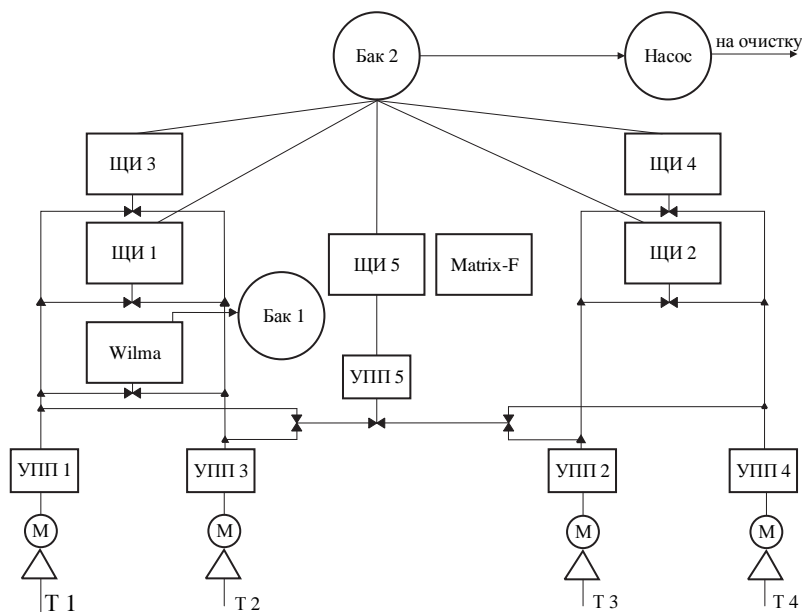


Рис. 2. Схема АСПА ТВ по проекту 2017 г.: ЩИ – щит измерения; УПП – устройство пробоподготовки; Т1–Т4 – точки отбора проб тяжелой воды; М – мутномер

Из точек отбора Т1–Т4 тяжелая вода сначала направляется на мутномер. Это связано с тем, что далее по линии подачи пробы в устройствах пробоподготовки (УПП) стоят фильтры на механические примеси. После измерения мутности  $D_2O$  идет на УПП, пройдя через которые, попадает на щиты измерений ЩИ1–ЩИ5, где находятся проточные анализаторы кондуктометры и рН-метры, кислородомеры и водородомеры (ЩИ1, ЩИ 2), хлоридомеры (ЩИ3, ЩИ4), проточный радиометр (без ЩИ) и ИК фурье-спектрометр (ЩИ5). После всех измерений пробы собираются в бачке (система сбора и возврата отработанных проб), из которого насосом подаются обратно в контур или рабочие баки ТВО.

Для контроля химических параметров тяжелой воды, таких как удельная электропроводность, показатель рН, концентрация растворенного кислорода и концентрация растворенного водорода, использованы отечественные проточные анализаторы ООО «ВЗОР», которые широко применяются на АЭС и имеют хорошие отзывы. Для измерения содержания хлоридов и мутности в проект включили также датчики отечественного производства:

- для измерения содержания хлоридов-ионов – хлоридомер (автоматический) ХА-06 производства ООО «ЭЛП», г. Санкт-Петербург;
- для контроля мутности – сигнализатор мутности ПОТОК-СМТ(Н) производства ООО «НПП «Аквастандарт», г. Севастополь.

Для контроля изотопного состава тяжелой воды специалисты ПИЯФ предложили использовать проточные датчики зарубежного производства: фурье-спектрометр Matrix-F (производства «Bruker»), внесен в Реестр средств измерения РФ) и проточный радиометр Wilma (производства «LabLogic», внесен в Реестр средств измерения РФ).

В 2014–2017 гг. система АСПА ТВ была спроектирована. В 2017 г. были выполнены закупки оборудования. В 2019–2020 гг. система была смонтирована. В настоящее время (2021–2022 гг.) выполняются пусконаладочные работы.

## Организация изотопного контроля тяжелой воды на АСПА ТВ

**Определение концентрации дейтерия в тяжелой воде.** Для определения концентрации дейтерия в  $D_2O$  в ПИЯФ был выбран метод инфракрасной спектроскопии, основанный на зависимости показателя поглощения тяжелой воды от содержания в ней изотопов водорода – протия и дейтерия. Этот метод выбран благодаря его высокой чувствительности, скорости и малому количеству необходимого для анализа вещества. Кроме того, ИК-спектроскопия позволяет организовать контроль  $D_2O$  в проточном режиме.

В настоящее время лабораторный анализ выполняется на ИК фурье-спектрометре Tensor 37 (MIR). Этот прибор работает в среднем ИК-диапазоне, а для анализа используются самые чувствительные валентные и деформационные колебания воды. Методика анализа на лабораторном приборе отработана много лет назад, аттестована во ВНИИМ им. Д. И. Менделеева [9].

Однако для online-измерений средний ИК-диапазон имеет свои недостатки. Из-за большого поглощения в этой спектральной области для измерений требуются «тонкие» кюветы (толщиной менее 1 мм), работать с которыми в режиме online сложно. Сами приборы – это, как правило, либо однолучевые приборы, которые требуют регистрации фона перед каждым измерением, что крайне затруднительно при online-измерениях, либо громоздкий двухлучевой прибор, который сложно встроить в технологический контур.

Поэтому для решения поставленной задачи решено было попробовать использовать БИК фурье-спектрометр, т. е. прибор, работающий в ближней ИК-области. В этом случае мы анализируем обертоны и составные колебания воды, поэтому толщина проточной кюветы может быть увеличена до 5 мм. Прибор имеет выносное кюветное отделение, и, что немаловажно, такие приборы уже существовали в промышленном исполнении и широко использовались в нефтехимической промышленности.

Однако необходимо было убедиться, что чувствительность БИК фурье-спектрометра будет достаточной для организации online-контроля концентрации дейтерия в тяжелой воде.

В 2014–2015 гг. в лаборатории на реакторе ПИК была выполнена предварительная работа на лабораторном приборе (МРА, «Bruker»). Весовым способом было приготовлено 19 градуировочных растворов тяжелой воды. Были получены спектры тяжелой воды в широком диапазоне концентраций (рис. 3). По этим данным были построены градуировочные зависимости, которые показали, что в диапазоне проектных концентраций погрешность определения содержания дейтерия в тяжелой воде составляет не более 0,01 % [10], что достаточно для организации online-контроля. По результатам работы была предложена комплектация системы для online-измерения содержания дейтерия в тяжелой воде на основе промышленного БИК фурье-спектрометра Matrix-F.

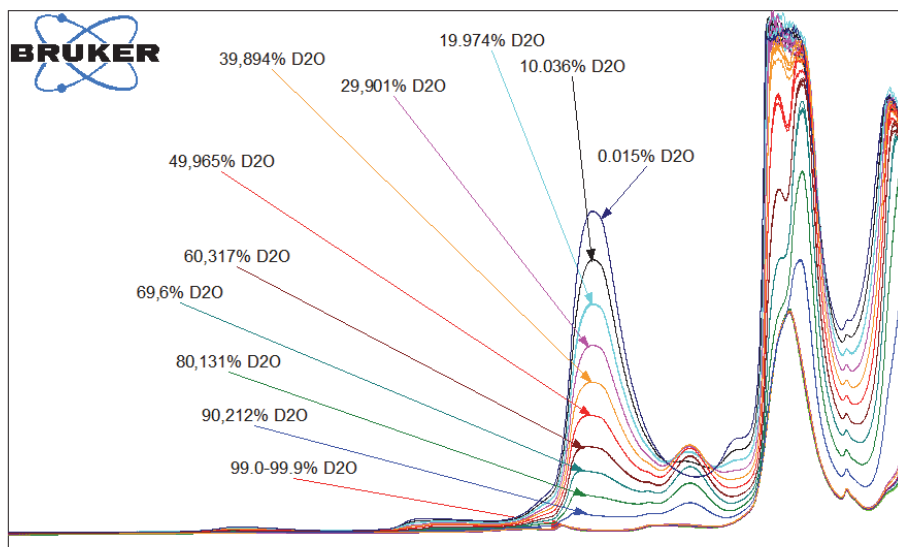


Рис. 3. Спектры тяжелой воды в широком диапазоне концентраций (0,02–99,99 ат. %), полученные на лабораторном БИК фурье-спектрометре

В 2017–2019 гг. после закупки оборудования в лабораторных условиях был создан макет проточного анализатора тяжелой воды, который состоит из Matrix-F, проточной кюветы толщиной 2 мм и оптоволокну для передачи сигнала с кюветы на прибор, в термостате находится емкость с тяжелой водой, циркуляция организована при помощи перистальтического насоса. Для градуировки проточного анализатора было приготовлено 70 градуировочных растворов тяжелой воды. На рис. 4 представлены полученные на макете проточного анализатора спектры тяжелой воды. По этим данным выполнена градуировка. Полученные результаты подтвердили возможность использования Matrix-F в качестве подсистемы нижнего уровня АСПА ТВ для контроля содержания дейтерия в теплоносителе контура ТВО реактора ПИК [11].



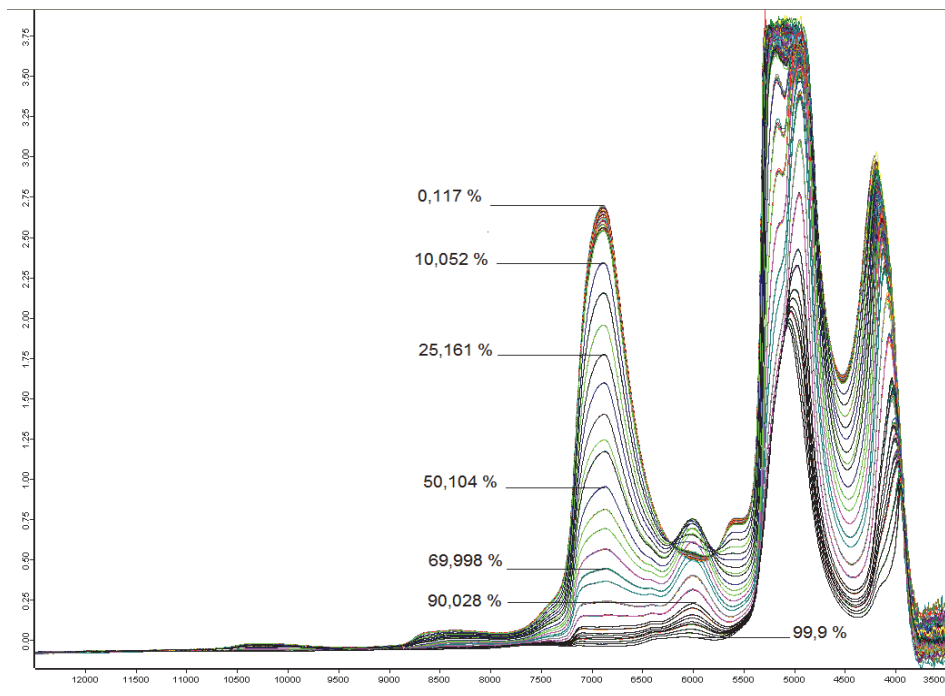


Рис. 4. Спектры тяжелой воды в широком диапазоне концентраций (0,02–99,99 ат. %), полученные на макете проточного анализатора

## С М E T Process Monitoring

Реальное время Обзор D2O (D2O Lab)

График Таблица

D2O (D2O Lab)

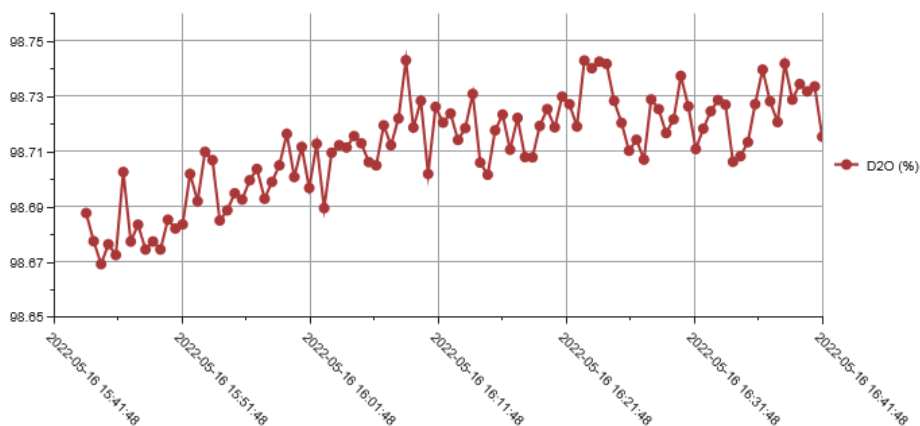


Рис. 5. Результаты измерения концентрации дейтерия в тяжелой воде во время пуско-наладочных работ АСПА ТВ. Вид на мониторе Matrix-F

В 2020 г. анализатор был смонтирован в составе системы АСПА ТВ реактора ПИК. В 2021–2022 гг. были выполнены работы по пусконаладке Matrix-F в рамках системы. На рис. 5 показаны результаты измерения концентрации D<sub>2</sub>O во время пусконаладочных работ АСПА ТВ. Параллельно выполнялся лабораторный анализ D<sub>2</sub>O на Tensor 37. Были получены близкие результаты. Работа на АСПА ТВ по увеличению точности градуировки Matrix-F продолжается.

## **Определение объемной активности трития в тяжелой воде**

Для анализа тяжелой воды на тритий в лаборатории используется жидкосцинтилляционный счетчик – радиометр Triathler LSC (фирмы ХАЙДЕКС). Однако использование жидкого сцинтиллятора имеет очевидные недостатки для online-контроля – образуются невозвратные отходы из растворов сцинтиллятора и тяжелой воды. Следовательно, для системы АСПА ТВ потребуются дополнительные емкости для подачи жидкого сцинтиллятора и сбора грязных проб тяжелой воды.

Поэтому для реактора ПИК производители проточного радиометра Wilma («LabLogic») укомплектовали прибор проточными кюветами с твердым сцинтиллятором объемом 200 мкл (свободный объем 50 мкл) и 400 мкл (свободный объем 140 мкл). В качестве твердого сцинтиллятора использован мелкодисперсный порошок CaF<sub>2</sub>.

Летом 2017 г. прибор успешно прошел испытания во ВНИИМ им. Д. И. Менделеева. Была выполнена работа по установлению основных метрологических характеристик прибора, результатом чего явилось включение радиометра Wilma в Реестр средств измерения РФ, свидетельство № WIL/0417/002 [12].

В 2017–2018 гг. в лабораторных условиях были выполнены градуировки проточного радиометра на кюветах с твердым и жидким сцинтиллятором [13]. На рис. 6 показаны хроматограммы, полученные на Wilma. На рис. 7 представлена градуировочная зависимость объемной активности тяжелой воды от числа зарегистрированных импульсов (распадов), полученная для кюветы с твердым сцинтиллятором. Результаты длительных измерений подтвердили стабильность работы проточного радиометра: эффективность регистрации Wilma по тритию для кювет с твердым сцинтиллятором составила не менее 9 %, для кювет с жидким сцинтиллятором – 14 %.

Полученные результаты подтвердили возможность использования Wilma в качестве подсистемы нижнего уровня АСПА ТВ для контроля содержания трития в теплоносителе контура ТВО. В 2020 г. анализатор был смонтирован в составе системы АСПА ТВ [11]. В 2021–2022 гг. были выполнены работы по пусконаладке Wilma в рамках системы АСПА ТВ на реакторе ПИК. Активность трития (накопление трития) в теплоносителе ТВО будет изменяться медленно, поэтому анализатор работает online, но в периодическом режиме, т. е. отбирает пробу из байпасной емкости по установленной периодичности: 1 раз в сутки или 1 раз в неделю.

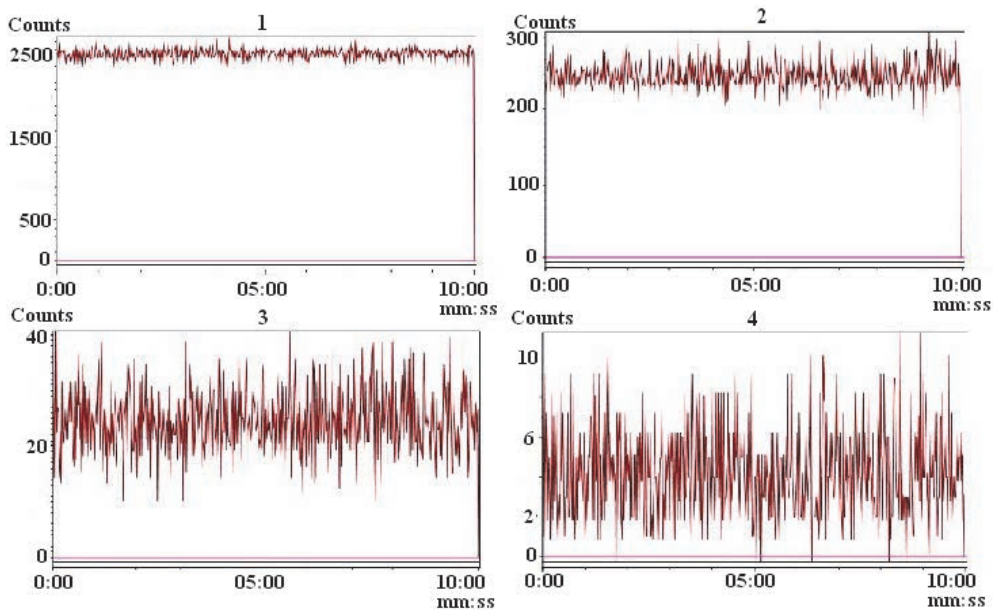


Рис. 6. Хроматограммы, полученные на проточном радиометре Wilma для тяжелой воды с различным содержанием трития: 1 –  $4,07 \cdot 10^8$  Бк/л; 2 –  $4,29 \cdot 10^7$  Бк/л; 3 –  $4,44 \cdot 10^6$  Бк/л; 4 –  $4,44 \cdot 10^5$  Бк/л. Кювета с твердым сцинтиллятором (объем 200 мкл)

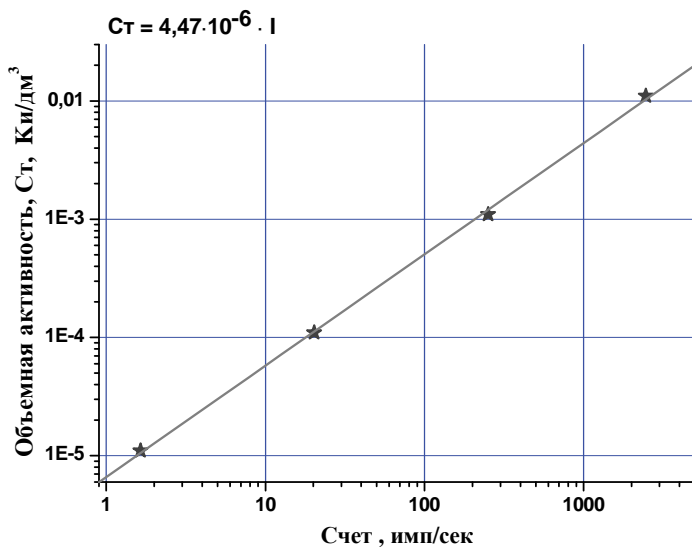


Рис. 7. Зависимость объемной активности тяжелой воды от числа зарегистрированных импульсов, для радиометра Wilma и кювета с твердым сцинтиллятором (объем 200 мкл)

## Организация химического контроля тяжелой воды на АСПА ТВ

На рис. 8 приведены фотографии смонтированных и прошедших пусконаладку проточных кондуктометров, рН-метров, водородомеров и кислородомеров (ООО «ВЗОР»), хлоридомеров, мутномеров, радиометра и БИК фурье-спектрометра.



а



б



в



г



д



е



ж

Рис. 8. Проточные анализаторы АСПА ТВ: а – кондуктометр-солемер Марк-602/ДП-025С, б – анализатор рН Марк 902/БД-902, в – хлоридомер (автоматический) Ха-06/ПП (электроды ЭХС-01), г – анализатор растворенного водорода Марк-509/ДВ-509, д – БИК фурье-спектрометр Matrix-F с проточными кюветами типа IN242D01/IN242D02, е – радиометр Wilma с проточными кюветами с твердым сцинтиллятором, ж – анализатор растворенного кислорода Марк-409/ДК-409

Таким образом, на реакторе ПИК создана автоматизированная система пробоотбора и анализа тяжелой воды [14], которая позволит:

- обеспечить возврат тяжелой воды в контур ТВО;
- повысить оперативность химического контроля тяжелой воды;
- исключить человеческий фактор из технологического контроля;
- снизить дозовую нагрузку на персонал реактора;
- контролировать концентрацию дейтерия в тяжеловодном отражателе исследовательского реактора ПИК, чтобы поддерживать его нейтронно-физические характеристики;
- расширить возможности совершенствования ВХР тяжеловодных систем реактора ПИК.

Кроме того, на АСПА ТВ была выполнена работа по определению экспериментальной разницы показаний проточных анализаторов на  $H_2O$  и  $D_2O$ , результаты которой представлены ниже.

## Экспериментальное определение разницы показаний анализаторов АСПА ТВ на тяжелой и легкой воде

Масса молекулы  $D_2O$  на 11 % превышает массу молекулы  $H_2O$ . Это приводит к различиям в их физических, химических и биологических свойствах (табл. 2).

Таблица 2

Сравнение физико-химических свойств  $H_2O$  и  $D_2O$  [18]

Показатель воды	$H_2O$	$D_2O$
Молекулярная масса, а.е.м.	18,015	20,027
Плотность при 25 °С, г/мл	0,997	1,104
Температура кипения при атмосферном давлении, °С	100,00	101,43
Температура плавления при атмосферном давлении, °С	0,000	3,813
Вязкость относительная при 25 °С	1,000	1,232
Константа диссоциации (ионное произведение воды)	$1,0 \cdot 10^{14}$	$1,35 \cdot 10^{15}$
Показатель преломления (6438 Å)	1,331	1,327
Подвижность ионов при 25 °С:		
– $H^+$ ( $D^+$ )	315,2	220,4
– $K^+$	64,2	52,5
– $Na^+$	43,2	34,9
– $Cl^-$	65,2	53,4
– $NO_3^-$	61,6	51,0
Коэффициент замедления нейтронов	61	5700

Таким образом:

1. Подвижность (предельная молярная проводимость) ионов тяжелой воды  $D^+$  и  $OD^-$  в 1,4 раза ниже, чем подвижность ионов легкой воды  $H^+$  и  $OH^-$  [15, 16].

2. Подвижность катионов – калия, натрия и др., анионов – хлоридов, нитратов и др. [17] в тяжелой воде ниже, чем в легкой, в 1,21–1,26 раза.

3. Растворимость солей в тяжелой воде на 7–12 % меньше, чем в легкой [17].

4. Тяжелая вода слабее ионизирована, чем легкая [17, 18]. Ионное произведение (константа ионизации) для тяжелой воды равна  $1,35 \cdot 10^{15}$ , тогда как для легкой воды  $1,0 \cdot 10^{14}$  ( $pD = 14,9$  против  $pH = 14,0$ ) [8].

Это однозначно должно отразиться на результатах измерения удельной электропроводности, показателя pH и концентрации катионов и анионов (например, хлоридов), особенно при измерении кондуктометрическим или потенциометрическим методом. Поэтому в лабораторных условиях была выполнена работа с целью экспериментально установить разницу в показаниях приборов на тяжелой и легкой воде с равным содержанием измеряемого показателя на базе проточных анализаторов АСПА ТВ.

## **Определение разницы в показаниях проточных кондуктометров при измерении удельной электропроводности легководных и тяжеловодных растворов с равным солесодержанием**

Теоретически подвижность катионов и анионов [17] в тяжелой воде ниже, чем в легкой, в 1,21–1,26 раза. Следовательно, можно ожидать, что при равном солесодержании удельная электропроводность тяжелой воды будет примерно в 1,2 раза ниже, чем легкой.

Для определения разницы при определении удельной электропроводности был собран лабораторный стенд, в котором для измерений использовались проточные кондуктометры АСПА ТВ МАРК-602/1, для организации циркуляции – насос перистальтический LS-301. Для работы было приготовлено 3 контрольных раствора (КР) NaCl с молярными концентрациями 0,01; 0,001 и 0,0001 М на легкой и тяжелой воде. 0,01 М раствор NaCl готовили весовым способом (из стандарт-титра) без приготовления промежуточного раствора. Растворы 0,001 моль/дм<sup>3</sup> и 0,0001 моль/дм<sup>3</sup> готовили из 0,01 М раствора NaCl. Для приготовления КР использовали плоскодонные мерные колбы первого класса с одной кольцевой отметкой на цилиндрической части емкостью 1 дм<sup>3</sup>, погрешность объема не более  $\pm 0,4$  см<sup>3</sup> по ГОСТ 1770-74. Перед проведением работ используемую посуду многократно промыли ХОВ и пронумеровали. КР одной концентрации готовили в одних и тех же колбах. Расчет УЭП приготовленных растворов выполняли по формуле

$$\text{УЭП} = ((C \cdot l_+) + (C \cdot l_-)) \cdot 1000, \quad (1)$$

где  $C$  – концентрация контрольного раствора NaCl, моль/дм<sup>3</sup>;  $l_+$  – ионная подвижность катиона, (См·м<sup>2</sup>)/моль;  $l_-$  – ионная подвижность аниона, (См·м<sup>2</sup>)/моль; 1000 – коэффициент пересчета в мкСм/см.

Ионные подвижности Na<sup>+</sup> и Cl<sup>-</sup> в легкой воде взяты из справочника [15]. УЭП исходной легкой воды (<0,1 мкСм/см) в расчете не учитывали. Результаты расчета удельной электропроводности КР приведены в табл. 3. Результаты, полученные экспериментально, приведены в табл. 4.

Таблица 3

Результаты расчета удельной электропроводности для приготовления КР NaCl

КР	Концентрация КР, моль/дм <sup>3</sup>	Ионная подвижность, мкСм/см		УЭП (расчет), мкСм/см
		Na	Cl	
КР1	0,01	50,1	76,4	1265,0
КР2	0,001			126,5
КР3	0,0001			12,7

Таблица 4

Сравнение результатов измерения удельной электропроводности на легкой и тяжелой воде

КР	$\lambda_{\text{изм}}$ , мкСм/см		$\delta_{\text{абс}} \pm \Delta \delta_{\text{абс}}$ , мкСм/см	$\delta_{\text{отн}}$ , %
	H <sub>2</sub> O	D <sub>2</sub> O		
КР1	1160 ± 23	964 ± 19	196 ± 30	17
КР2	121 ± 2	101 ± 2	20 ± 3	17
КР3	13,4 ± 0,3	11,6 ± 0,2	1,8 ± 0,4	13

Таким образом, с использованием проточных анализаторов АСПА ТВ экспериментально показано, что при равном солесодержании удельная электропроводность растворов тяжелой воды ниже, чем легкой, на 17 %. Это необходимо учитывать в дальнейшем, анализируя результаты химического контроля тяжеловодных теплоносителей. Так, при равном значении удельной электропроводности содержание растворимых примесей в тяжелой воде будет в 1,17 (1,2) раза выше, чем в легкой воде. Например, регламентом химического контроля [19] установлено предельно допустимое значение удельной электропроводности, равное 4 мкСм/см как для легкой, так и для тяжелой воды. Однако солесодержание в тяжелой воде с удельной электропроводностью 4 мкСм/см равно солесодержанию в легкой воде с удельной электропроводностью 4,8 мкСм/см. Следовательно, чтобы обеспечить такое же химическое качество (такое же солесодержание) тяжеловодного теплоносителя, необходимо нормы для тяжеловодного теплоносителя снизить с 4,0 до 3,4 мкСм/см.

Расчеты значений в табл. 4 проводили по следующим формулам:

1) абсолютная разница значений УЭП для раствора с одним солесодержанием между легкой и тяжелой водой

$$\delta_{\text{абс}} = \lambda_{\text{H}_2\text{O}} - \lambda_{\text{D}_2\text{O}}; \quad (2)$$

2) погрешность абсолютной разницы значений УЭП

$$\Delta\delta_{\text{абс}} = \sqrt{\Delta\lambda_{\text{H}_2\text{O}}^2 + \Delta\lambda_{\text{D}_2\text{O}}^2}; \quad (3)$$

3) относительная разница значений УЭП для раствора с одним содержанием между легкой и тяжелой водой

$$\delta = \frac{\delta_{\text{абс}}}{\lambda_{\text{H}_2\text{O}}} \cdot 100 \%, \quad (4)$$

где  $\delta_{\text{абс}}$  [мкСм/см] – абсолютная погрешность;  $\lambda_{\text{H}_2\text{O}}$  [мкСм/см] – удельная электропроводность легкой воды;  $\lambda_{\text{D}_2\text{O}}$  [мкСм/см] – удельная электропроводность тяжелой воды.

### **Определение разницы в показаниях проточных хлоридомеров при измерении легководных и тяжеловодных растворов с равным содержанием хлоридов**

Для определения разницы при измерении концентрации хлоридов были использованы проточные хлоридомеры АСПА ТВ ХА-06. В основе действия ХА-06 лежит потенциометрический способ определения малых концентраций хлорид-ионов в проточной ячейке с двумя одинаковыми хлоросеребряными электродами. Один электрод играет роль электрода сравнения и омывается потоком раствора, не содержащего хлорид-ионов (раствором сравнения – ХОВ), другой – измерительный, омывается потоком анализируемого раствора. При подаче в ячейку анализируемого раствора между электродами возникает разность потенциалов, которая линейно зависит от концентрации хлорид-ионов в растворе.

Тот факт, что подвижность (предельная молярная проводимость) ионов тяжелой воды  $\text{D}^+$  и  $\text{OD}^-$  в 1,4 раза ниже, чем подвижность ионов легкой воды  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$  [17], теоретически не должен повлиять на результаты измерения на проточном хлоридомере ХА-06, так как анализируемая среда подается в оба канала анализатора (канал измерения и канал сравнения). Однако можно ожидать, что более низкая подвижность хлоридов в тяжелой воде скажется на показаниях ХА-06. При одинаковом содержании  $\text{NaCl}$  в легкой и тяжелой воде показания прибора могут различаться в 1,2 раза (на 20 %).

Для работы были приготовлены контрольные растворы: 4 КР на легкой воде и 5 КР на тяжелой воде. Для приготовления КР использовали плоскодонные мерные колбы первого класса с одной кольцевой отметкой на цилиндрической части емкостью 1 дм<sup>3</sup>, погрешность объема не более  $\pm 0,4$  см<sup>3</sup> по ГОСТ 1770-74. Растворы одной концентрации готовили в одних и тех же колбах. Для тяжеловодных и легководных растворов использовались разные емкости. Рас-



творы готовились из раствора КСl с концентрацией 1 г/дм<sup>3</sup>, предоставленного заводом-изготовителем, методом объемного разбавления ХОВ с использованием дозатора Biohit 20–200 мкл и дозатора пипеточного ДПВ-1-200-1000. Для приготовления контрольных растворов КР1–КР4 использовали легкую воду. Удельная электропроводность исходной легкой воды, измеренная погружным методом, составляла 0,3–0,7 мкСм/см. Для приготовления контрольных растворов КР5–КР9 использовали тяжелую воду, удельная электропроводность которой составила 0,8 мкСм/см. Объем КР1–КР9 составлял 1 дм<sup>3</sup>. Концентрации контрольных растворов КР1–КР9 приведены в табл. 5.

Таблица 5

Концентрация контрольных растворов КР1–КР9

№ КР	$C_{\text{КР}}$ , мкг/дм <sup>3</sup>	Исходная вода	Объем раствора КСl 1 г/дм <sup>3</sup> , использованный для приготовления, мкл
КР1	50	H <sub>2</sub> O	50
КР2	100	H <sub>2</sub> O	100
КР3	200	H <sub>2</sub> O	200
КР4	800	H <sub>2</sub> O	800
КР5	50	D <sub>2</sub> O	50
КР6	200	D <sub>2</sub> O	200
КР7	400	D <sub>2</sub> O	400
КР8	600	D <sub>2</sub> O	600
КР9	800	D <sub>2</sub> O	800

Перед началом измерения тяжеловодных растворов первичный преобразователь анализатора (канал сравнения и канал измерения) предварительно промывали D<sub>2</sub>O. Только после тщательной промывки в канал измерения подавали тяжеловодные контрольные растворы, начиная с самого разбавленного. Результаты, полученные экспериментально для легководных и тяжеловодных контрольных растворов с известным содержанием хлоридов, приведены в табл. 6 и на рис. 9.

Таблица 6

Сравнение результатов измерения хлоридомеров ХА-06 на H<sub>2</sub>O и D<sub>2</sub>O

КР(H <sub>2</sub> O)/КР(D <sub>2</sub> O)	$C_{\text{КР}}$ , мкг/дм <sup>3</sup>	$C_{\text{изм}}$ , мкг/дм <sup>3</sup>		$\delta_{\text{изм}} \pm \Delta \delta_{\text{изм}}$ , мкг/дм <sup>3</sup>	$\delta_{\text{отн}}$ , %
		H <sub>2</sub> O/ H <sub>2</sub> O	D <sub>2</sub> O/ D <sub>2</sub> O		
КР1/КР5	50	51	66	15 ± 10	29
КР3/КР6	200	199	239	40 ± 32	20
КР4/КР9	800	809	912	103 ± 123	13

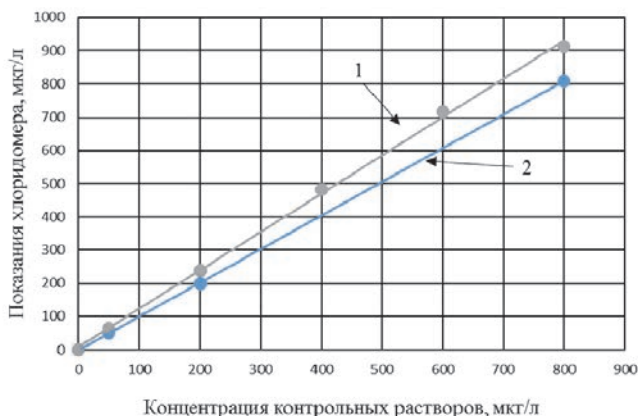


Рис. 9. Сравнение показаний ХА-06 ЩИЗ № 120 концентрации тяжело-водных и легководных КР по легководной градуировке: 1 – D<sub>2</sub>O; 2 – H<sub>2</sub>O

Для легкой и тяжелой воды получена линейная зависимость. Однако тяжеловодная градуировка отличается от легководной. Значения концентрации хлоридов, измеренные в контрольных тяжеловодных растворах анализатором ХА-06, завышены на 20–30 %. Такое различие было ожидаемо, поэтому использовали заложенную в приборе возможность ручной корректировки градуировочного коэффициента  $S_1$  и определили его значение как для легкой (1,07), так и для тяжелой (0,93) воды.

Завышение показаний хлоридометров на тяжелой воде можно объяснить физико-химическими отличиями тяжелой и легкой воды с учетом принципа измерения анализатора. Концентрация хлоридов  $C$ , которую показывает хлоридомер ХА-06, находится следующим образом:

$$C = \frac{\Delta E}{S_1 \cdot k}, \tag{5}$$

где  $\Delta E$  [мВ] – разность потенциалов, возникающая между электродами;  $S_1$  – градуировочный коэффициент, вводимый в настройки прибора;  $k$  – внутренний коэффициент в приборе.

Коэффициент  $k$  зависит от многих факторов, заложен для измерений на легкой воде и определяется по формуле (3):

$$K = \frac{\gamma \cdot \sqrt[3]{D_{Cl}}}{\sqrt{PP} \cdot \sqrt[3]{D_{Ag}}}, \tag{6}$$

где  $\gamma$  – коэффициент активности ионов в D<sub>2</sub>O;  $PP = \{Ag^+\} \cdot \{Cl^-\}$  – произведение растворимости ионов серебра и хлора;  $D_{Ag}$ ,  $D_{Cl}$  – коэффициенты диффузии ионов серебра и хлора (вместо коэффициентов диффузии можно использовать подвижности ионов  $Ag^+$  и  $Cl^-$  – их отношение такое же).

Значения  $PP$  и  $\gamma$  заложены заводом-изготовителем в ХА-06 для легкой воды. Однако известно, что растворимость солей в тяжелой воде на 7–12 %

меньше, чем в легкой, а подвижность катионов и анионов в тяжелой воде ниже, чем в легкой, в 1,21–1,26 раза. По расчету по формуле (6) коэффициент в знаменателе этой формулы для тяжелой воды будет

$$k(D_2O) \approx \frac{(\gamma/1,26) \cdot \sqrt[3]{D_{Cl}}}{\sqrt{PP/(1,07 \cdot 1,07)} \cdot \sqrt[3]{D_{Ag}}} = 0,84 \cdot k(H_2O),$$

$$k(D_2O) \approx \frac{(\gamma/1,22) \cdot \sqrt[3]{D_{Cl}}}{\sqrt{PP/(1,12 \cdot 1,12)} \cdot \sqrt[3]{D_{Ag}}} = 0,90 \cdot k(H_2O).$$

В связи с этим можно ожидать завышение результата измерения для тяжело-водных растворов примерно на 20 %, что и было установлено экспериментально. Поэтому градуировку хлориномеров ХА-06 АСПА ТВ для контроля тяжелой воды в ТВО необходимо выполнять только на тяжело-водных растворах, тогда при эксплуатации результаты измерений концентрации хлоридов на ХА-06 не потребуют пересчета (в отличие от показаний кондуктометров при измерении удельной электропроводности). Показания анализаторов будут соответствовать содержанию хлоридов в тяжело-водном теплоносителе.

## **Определение разницы в показаниях других проточных анализаторов при измерении легко-водных и тяжело-водных растворов**

### 1. Определение разницы для показателей рН/рD.

Как было сказано выше, тяжелая вода слабее ионизирована, чем легкая. Ионное произведение (константа ионизации) для тяжелой воды  $1,35 \cdot 10^{15}$ , тогда как для легкой воды  $1,0 \cdot 10^{14}$  (рD = 14,9 против рН = 14,0) [17, 18]. Нейтральный показатель рD для тяжелой воды равен 7,44 [18]. Запланирована работа по экспериментальному определению показателя рD в тяжелой воде. Теоретически ожидается сдвиг показателя на 0,4 в сторону завышения.

2. Определение разницы мутности, содержания продуктов коррозии и солей жесткости.

Такие важные для контроля химические показатели, как мутность (прозрачность), концентрация продуктов коррозии (по железу и алюминию), определяются фотометрическим методом. Общая жесткость определяется титриметрическим методом. Теоретически при измерении данными методами анализа разницы в показателях концентрации железа и алюминия, солей жесткости, мутности не ожидается.

## **Список литературы**

1. Крицкий В. Г. Проблемы коррозии и водно-химических режимов АЭС. – С.-Пб. 1996. С. 263.

2. Герасимов В. В., Касперович А. И., Мартынова О. И. Водный режим атомных электростанций. – М.: Атомиздат, 1976. С. 397.
3. Маргулова Т. Х., Мартынова О. И. Водные режимы тепловых и атомных электростанций. – М.: Высшая школа, 1987. С. 318.
4. Отчет по обоснованию безопасности комплекса с исследовательским ядерным реактором ПИК (ООБ ИР ПИК), 18РК-015.00 ООБ. Гатчина, 2018.
5. Захаров А. С., Коноплев К. А., Косолапов И. М. и др. Возмущения нейтронных потоков в отражателе реактора ПИК : препринт. ПИЯФ-2976. – Гатчина, 2015. С. 21.
6. НП-030-19. Федеральные нормы и правила в области использования атомной энергии «Основные правила учета и контроля ядерных материалов». – М.: Федеральная служба по экологическому, технологическому и атомному надзору, 2019. С. 43.
7. Рабочая документация. Монтажные чертежи подключения к существующим установкам комплекса ПИК АСПА ТВ. Инв. № 558201.0100.931759-ТХ. – Сосновоборское проектно-изыскательское отделение ВО «ВНИПИЭТ», 1994. Листов 6.
8. Технологические решения. Основной комплект рабочих чертежей. Технология производства. Радиохимические лаборатории. Обращение с РВ и РАО. Инв. № 40.12.14-100А-ТХ3. – АО «Альянс-гамма», 2017. Листов 27.
9. Методика выполнения измерений содержания дейтерия в тяжелой воде методом ИК-спектроскопии № 18ЭД.ПИК-051.00М, 2018. С. 20.
10. Воронина Т. В., Запитецкая И. В. Перспективы создания дополнительной системы безопасности реактора ПИК на базе промышленного фурье-спектрометра в ближней инфракрасной области // Материалы VII межотраслевой науч.-техн. конф. «Проблемы и перспективы развития химического и радиохимического контроля в атомной энергетике» (Атомэнергоаналитика-2014). Сосновый Бор, 2014. С. 67–79
11. Voronina T. V., Tugusheva D. Yu., Nikitin E. A. Online deuterium content monitoring in the heavy-water moderator of the PIK reactor // Progress of Cryogenics and Isotopes Separation. 2019. Vol. 22, Issue 1. P. 29–36.
12. Свидетельство № WIL/0417/002.
13. Воронина Т. В., Тугушева Д. Ю., Толстоухов С. С. Online-контроль содержания трития в водных теплоносителях реактора ПИК на базе проточного радиометра Wilma // Технологии обеспечения жизненного цикла ЯЭУ. 2018. № 2 (12). С. 32–41.
14. Воронина Т. В., Тугушева Д. Ю. Автоматизированная система пробоотбора и анализа тяжелой воды на реакторе ПИК // Энергетик. 2020. № 4. С. 20–22.
15. Краткий справочник физико-химических величин. – С.-Пб.: Иван Федоров, 2003. С. 240.
16. Некрасов Б. В. Основы общей химии. – М., 1965. С. 534.
17. Киршенбаум И. Тяжелая вода. – М.: Изд-во иностр. лит-ры, 1953. С. 437.
18. Stefanescu I., Chitu, A. Measuring the pD of heavy water solutions. Scientific Symposium on Advances in Cryogenics and Isotope Separation. – Calimanești (Romania), 1996. P. 52.
19. Регламент химического контроля водных теплоносителей и технологических сливов реактора ПИК, инв. № 22РК-027.00Р, 2022. С. 25.