

Исследование структуры и свойств

Физические методы исследования и контроля

УДК 554.344.015.5

СПОСОБ ОТБОРА ПРОБ ТРИТИРОВАННОЙ ВОДЫ МЕТОДОМ ФАЗОВОГО ИЗОТОПНОГО ОБМЕНА

© А. Н. Букин, А. С. Иванова, М. Б. Розенкевич, Ю. С. Пак, С. А. Марунич¹*Статья поступила 23 июня 2016 г.*

Предложен способ отбора проб паров НТО из газов на основе метода фазового изотопного обмена (ФИО) воды. Рассмотрены теоретические основы процесса ФИО. Результаты экспериментов с отбором проб из газа со 100 и 40 %-ной относительной влажностью демонстрируют высокую точность метода. Так, различие между концентрациями трития в модельной смеси и экспериментально измеренной величиной составляет 2 – 3 % независимо от исходных параметров исследуемого газа. Предложенный способ по сравнению с барботированием через слой жидкости позволяет оценить динамику изменения концентрации НТО в анализируемом газе. Высокая эффективность улавливания исключает проскок трития, а малая степень разбавления потоков обеспечивает повышенную точность измерения низких концентраций трития.

Ключевые слова: метод отбора проб тритированного пара; измерение радиоактивности газа; фазовый изотопный обмен; тритий.

При определении содержания трития в исследуемых образцах важную роль играют агрегатное состояние вещества и предельные уровни концентрации трития. В случае твердого вещества при анализе применяют метод радиолюминесценции [1], жидкостные образцы измеряют методом жидкостной сцинтилляции [2], а концентрация трития в газовой фазе может быть определена в проточных ионизационных камерах [3]. В последнем случае измерения можно проводить в режиме онлайн. Сцинтилляционные методы предпочтительнее при разовых измерениях низкоактивных газовых проб, но требуют предварительного перевода трития из газовой фазы в жидкую.

В настоящее время для аналитического определения содержания трития в газовой фазе методом жидкостной сцинтилляции используют системы, состоящие из узла конверсии тритийсодержащих соединений до паров воды и барботера, заполненного жидкой водой или органическим поглотителем (этиленгликолем) и предназначенного для перевода тритированного водяного пара в жидкую фазу [4]. Подобные устройства достаточно просты в конструкции и надежны в эксплуатации. Существенный их недостаток — периодичность отбора проб (после каждого измерения содержимое барботера необходимо пол-

ностью заменять). Кроме того, при низких концентрациях трития в газовом потоке для его накопления в барботере (выше предела обнаружения аналитического прибора) в условиях малого парциального давления паров воды в анализируемом газе и относительно большом объеме поглощающей жидкости отбор пробы занимает продолжительное время. Это делает метод практически неприменимым для изучения закономерностей изменения концентрации трития в динамических процессах.

Цель работы — разработка метода отбора проб тритированной воды из газов на основе противоточного процесса фазового изотопного обмена (ФИО) воды [5, 6].

ФИО-технология включает использование противоточных колонн с независимыми потоками, заполненных высокоэффективными насадками (элементами, обладающими высокой пропускной способностью и обеспечивающими максимальную поверхность для контакта взаимодействующих фаз). В основе метода лежит равновесная реакция фазового изотопного обмена между жидкой водой природного изотопного состава и тритированным паром



характеризуемая коэффициентом разделения (константой равновесия) α , превышающим единицу, т.е. в

¹ РХТУ им. Д. И. Менделеева, Москва, Россия;
e-mail: aleks.bukin88@gmail.com

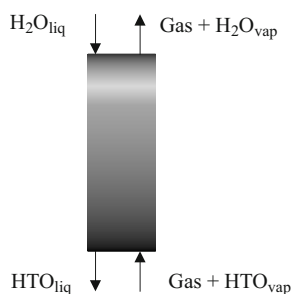


Рис. 1. Принципиальная схема процесса улавливания паров тритированной воды методом ФИО

условиях равновесия концентрация трития в жидкой воде выше, чем в паре.

Через колонну пропускают воду природного изотопного состава, а противотоком ей поступает газ, содержащий пары тритированной воды (рис. 1). Тритий концентрируется в жидкости на выходе из колонны, а газ очищается до нормативных требований. Если концентрация трития в выходящем паре пренебрежимо мала по сравнению с его содержанием во входящем газе, то колонну можно рассматривать как устройство для полного перевода НТО из газовой в жидкую фазу.

Изотопный эффект при контакте жидкой воды и ее пара наблюдается вследствие различия парциальных давлений паров легкой (H_2O) и тритированной (T_2O или НТО) воды.

В [5] показано, что процесс ФИО должен проходить в адиабатическом режиме. В этом случае при контакте газа (относительная влажность меньше 100 %) с жидкой водой в противоточной колонне температура контактирующих потоков будет уменьшаться за счет эндотермического процесса испарения воды.

Зависимость коэффициента разделения для разбавленных растворов от температуры может быть описана следующими уравнениями [7]:

$$\alpha = \sqrt{\frac{P_{H_2O}}{P_{T_2O}}}, \quad (2)$$

$$\ln \frac{P_{H_2O}}{P_{T_2O}} = \frac{68702,3}{T^2} - \frac{244,687}{T} + 0,224388. \quad (3)$$

Так, при температуре очищаемого газа $25^\circ C$ (относительная влажность близка к 0) стационарная температура потоков в колонне составит всего $6^\circ C$ [8]. В диапазоне $6 - 25^\circ C$ значение коэффициента α может меняться от 1,092 до 1,120 [5].

При процессе ФИО применительно к отбору тритированного пара из газовой фазы уравнение материального баланса для разделительной колонны следующее:

$$G_{vap, in} z_{in} + L_{liq, in} x_{in} = G_{vap, out} z_{out} + L_{liq, out} x_{out}, \quad (4)$$

где G_{vap} и L_{liq} — потоки водяного пара и жидкой воды на входе и выходе колонны, г/ч; x и z — удельные ак-

тивности трития в воде и водяном паре на входе и выходе колонны, Бк/кг (в нашем случае $x_{in} = 0$).

Высота колонны, на которой устанавливается равновесие между противоточными фазами жидкой воды и ее пара, называется высотой эквивалентной теоретической ступени разделения $h_{эКВ}$ [9]. Колонна с высотой насадочного слоя H будет содержать $n = H/h_{эКВ}$ теоретических тарелок. В такой колонне степень детритизации газа DF (для случая 100 %-го насыщенного парами воды газа на входе) может быть рассчитана по следующему уравнению:

$$DF = \frac{z_{in}}{z_{out}} = \frac{\lambda}{\alpha - \lambda} \left[\left(\frac{\alpha}{\lambda} \right)^{n+1} - 1 \right], \quad (5)$$

где

$$\lambda = G_{vap}/L_{liq} \quad (6)$$

величина мольного соотношения потоков.

Для колонны, обеспечивающей в стационарном режиме $DF_{стат} \geq 100$, можно считать, что z_{out} пренебрежимо мала по сравнению с z_{in} . Преобразуя уравнения (4) и (6), получаем выражение для зависимости удельной активности трития в жидкости на выходе от активности в паре на входе:

$$x_{out} = \frac{G_{vap, in}}{L_{liq, out}} z_{in} = \lambda z_{in}. \quad (7)$$

На практике больший интерес представляет задача определения объемной активности газа A_{gas} , которая может быть рассчитана по следующему уравнению:

$$A_{gas} = x_{out} \frac{L_{liq, out}}{G_{gas}}, \quad (8)$$

где G_{gas} — поток поступающего в колонну газа, м³/ч.

Уравнения (7) и (8) верны только для случая стационарного режима. При первоначальном пуске потоков газа и жидкости внутри разделительной колонны сначала происходит накопление статической ($\Delta H_{стат}$) и динамической ($\Delta H_{дин}$) задержек (по жидкости) и трития в них.

Режим колонны, при котором не меняются материальные потоки по веществу и изотопу, называется стационарным, а промежуток времени от пуска потоков до его установления — временем выхода. Учитывая, что в пусковой период концентрация трития меньше, чем в стационарном режиме, можно считать, что колонна, обеспечивающая $DF_{стат} \geq 100$, всегда работает при практически 100 %-ном извлечении трития из газового потока независимо от близости к стационарному режиму.

Если принять, что активность (концентрация) трития в паре по высоте колонны линейно меняется от z_{in}

на входе до z_{in}/DF на выходе, то получим уравнение для оценки времени выхода колонны в стационарный режим (λ близка к 1):

$$\tau = \frac{\Delta H_{\text{акт}} (z_{in} - z_{in}/DF)}{2G_{\text{vap, in}} z_{in}}, \quad (9)$$

где

$$\Delta H_{\text{акт}} = \Delta H_{\text{стат}} + \Delta H_{\text{дин}}. \quad (10)$$

На практике стационарный режим наступает заметно быстрее, чем это показывают оценки по (9). Различие объясняется характером движения жидкости по насадке при малых плотностях орошения колонны. $\Delta H_{\text{стат}}$ представляет собой не обменивающийся неподвижный приповерхностный слой жидкости, по которому тонкой пленкой стекает $\Delta H_{\text{дин}}$. При оценке времени выхода в стационарный режим учитывали только $\Delta H_{\text{дин}}$:

$$\tau = \frac{\Delta H_{\text{дин}} (z_{in} - z_{in}/DF)}{2G_{\text{vap, in}} z_{in}}. \quad (11)$$

В ходе экспериментов определяли влияние исходной влажности газа (RH) на эффективность детритизации методом ФИО и время выхода разделительной колонны в стационарный режим. Схема экспериментальной установки приведена на рис. 2. Газ насыщался парами воды в насытителе 2, в котором циркулировала тритированная вода. Затем его подавали в разделительную колонну 1, которую орошали водой природного изотопного состава. Результаты экспериментов представлены в таблице (условия проведения экспериментов: $G = 12 \text{ м}^3/\text{ч}$, $T_{in} = 19,8 \text{ }^\circ\text{C}$, $H = 4,8 \text{ м}$).

Видно, что независимо от исходной влажности газа время выхода колонны в стационарный режим определяется только соотношением между задержкой и поступающим тритием. Заметное расхождение $\tau_{\text{теор}}$ и $\tau_{\text{экс}}$ для случая ненасыщенного газа объясняется тем, что в расчете не учитывали эффекты массо- и теплопереноса, возникающие при насыщении газа в колонне.

В процессе исследований концентрация трития в газовой фазе росла вследствие повышения его концен-

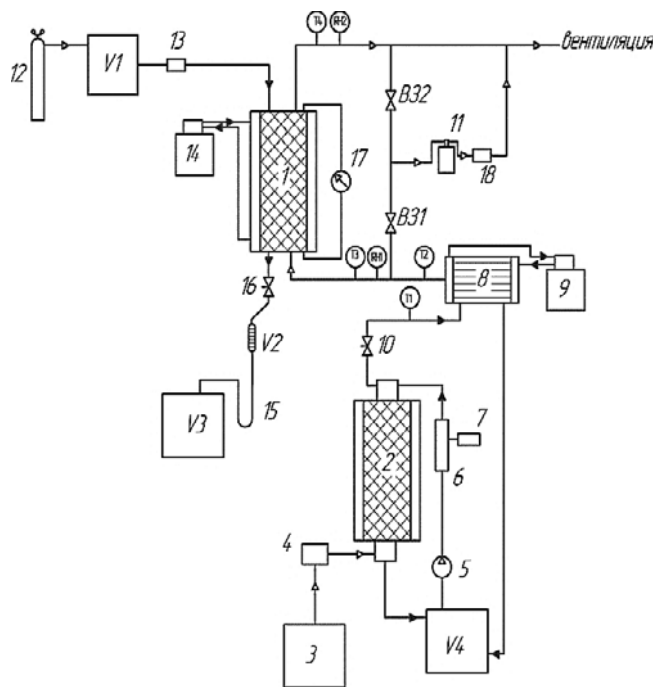
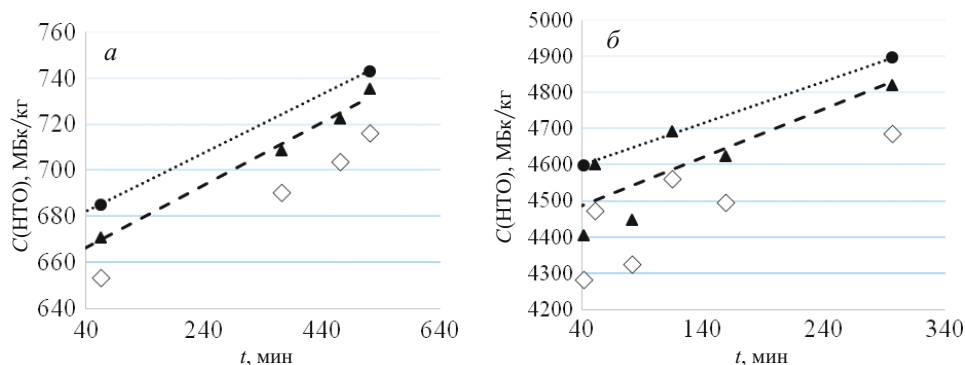


Рис. 2. Схема экспериментальной установки: 1 — колонна ФИО; 2 — аппарат-насытитель; 3 — компрессор; 4, 18 — контроллер расхода газа; 5 — перистальтический насос; 6 — электронагреватель; 7 — ЛАТР; 8 — теплообменник; 9 — термостат; 10, 11, 16 — пробоотборники; 12 — баллон с гелием; 13 — контроллер потока воды; 14 — криостат; 15 — гидрозатвор; 17 — манометр; V1, V2, V3, V4 — емкости с природной водой, мерная, приемная, с тритированной водой; B31, B32 — запорные краны; T1, T2, T3, T4 — термопары; RH1, RH2 — гигрометры

трации в аппарате-насытителе за счет изотопного эффекта при испарении воды. Сопоставление активности трития в газовой фазе, определенной путем полного вымораживания пара из входящего воздуха, с расчетной величиной, полученной по уравнению (7), показывает, что данная методика позволяет оценивать динамику изменения активности трития во времени.

На графике (рис. 3) представлены расчетные [по уравнению (7)] значения $z_{in, calc}$, полученные на основе экспериментальных данных $x_{out, exp}$. Видно, что различие между расчетом и экспериментом не превышает 3 % независимо от исходных параметров исследуемого газа. При этом увеличение активности трития во входящем газе приводит к росту его активности

Рис. 3. Удельные активности трития в жидкости на выходе из колонны и в паре на входе для случаев насыщенного (а) и ненасыщенного (б) газов ($\diamond$ — $x_{out, exp}$, $\bullet$ — $z_{in, exp}$, $\blacktriangle$ — $z_{in, calc}$)



Результаты экспериментов по отбору проб паров НТО из потока воздуха

$L_{\text{H}_2\text{O}}$, г/ч	RH , %	T_{out} , °C	$\Delta H_{\text{дин}}$, г	$\Delta H_{\text{стат}}$, г	λ	DF	$\tau_{\text{экс}}$, мин	$\tau_{\text{теор}}$, мин
218	100	19,8	360	240	0,980	232	≈40	47
151	40	13,1	240	200	0,972	538	≈40	72

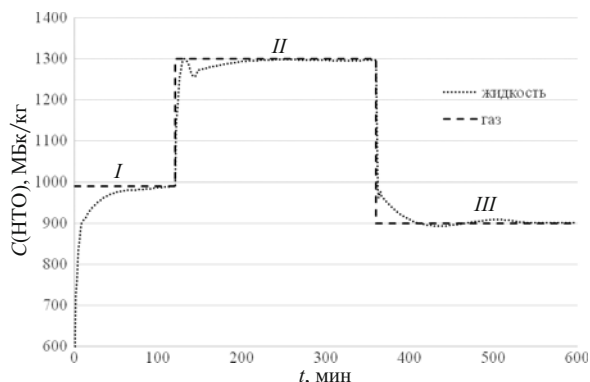


Рис. 4. Отклик системы на скачкообразное изменение концентрации трития на входе в колонну

в выходящем потоке жидкости, а в отличие от барботажной схемы разбавления образца не происходит, так как при $\lambda \approx 1$ $x_{\text{out}} \approx z_{\text{in}}$. Это позволяет повысить частоту и производить более точные измерения.

Для оценки времени отклика системы (рис. 4) на изменение активности трития во входящем газе при постоянстве остальных параметров провели следующий эксперимент: после выхода колонны $V4$ (см. рис. 2) в стационарный режим воду в емкости $V4$ (1090 МБк/кг) заменили на воду с большей активностью (1430 МБк/кг). После достижения нового стационарного режима воду вновь поменяли (990 МБк/кг). Отметим, что активность трития во входящем газе несколько ниже, чем в емкости $V4$. Это связано с коэффициентом разделения при насыщении газа парами тритированной воды.

Скорость выхода системы в стационарный режим при изменении концентрации трития в газе, поступающем в колонну, оценивали для случаев полного накопления и донакопления изотопов.

Режим полного накопления характеризуется резким изменением концентрации, при этом исходным количеством изотопа в задержке можно пренебречь. Для выхода колонны в первый стационарный режим (см. рис. 4, участок I) потребовалось не менее 40 мин, что согласуется с полученными экспериментальными данными (см. таблицу). (За стационарный режим принят момент времени, при котором различие между активностями трития в жидкости и газе не превышает 5 %.)

При изменении активности трития во входящем газе на 20 – 40 % (режим донакопления) время ожида-

ния (по сравнению со случаем полного накопления) заметно сокращается. Так, при повышении (участок II) и уменьшении (участок III) активности трития в газе на 30 % время выхода колонны в стационарный режим составило 20 – 25 мин. Меньшее время отклика в режиме донакопления объясняется сопоставимыми значениями концентраций трития в задержке и во входящем потоке газа.

Таким образом, метод ФИО — эффективный способ перевода тритированных паров в жидкость. При высоких степенях детритизации ($DF > 100$) концентрация трития в жидкости на выходе из колонны связана с его концентрацией на входе через величину мольного соотношения потоков λ . Определив динамику изменения концентрации трития в жидкости на выходе, можно восстановить динамику изменения его концентрации в газе. Однако нужно учитывать, что на стадии первого запуска колонны происходит накопление изотопа и отбор пробы на анализ невозможен. Несмотря на этот недостаток предложенный подход позволяет заметно повысить точность измерений по сравнению с методами барботирования и измерения с помощью ионизационных камер.

ЛИТЕРАТУРА

- Ohuchi-Yoshida H., Hatano Y., Kino Y., Kondo Y. Tritium depth profile in matter using an imaging plate / Fusion Eng. Design. 2012. Vol. 87. P. 423 – 426.
- Al-Haddad M. N., Fayoumi A. H., Abu-Jarad F. A. Calibration of a liquid scintillation counter to assess tritium levels in various samples / Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment. 1999. Vol. 438. P. 356 – 361.
- Chen Z., Peng S., Cheng S., Tan Z., Wang H., Masao M. Analysis of ion recombination in ionization chambers for tritium measurements / Fusion Eng. Design. 2015. Vol. 101. P. 52 – 55.
- Munyon W. J., Reilly D. W., Webb J. AGHCF gaseous-effluent tritium sampling system: design considerations and performance testing results / Health Phys. 2008. Vol. 94. P. 75 – 85.
- Perevezentsev A. N., Rozenkevich M. B., Pak Y. S., Marunich S. A., Bukin A. N. Phase isotope exchange of water as a gas detritiation method / Theor. Found. Chem. Eng. 2013. Vol. 1. P. 47 – 54.
- Hayashi T., Iwai Y., Kobayashi K., Nakamura H., Yamanishi T., Perevezentsev A. R and D of atmosphere detritiation system for ITER in JAEA / Fusion Eng. Design. 2010. Vol. 85. P. 1386 – 1390.
- Van Hook A. Vapor Pressures of the Isotopic Waters and Ices / J. Phys. Chem. 1968. Vol. 72. P. 1234 – 1244.
- <http://www.psychrometric-calculator.com/> Calculate Thermodynamic Properties of Moist (Humid) Air [electronic resource] (access 13.11.15).
- Andreev B. M., Magomedbekov E. P., Raitman A. A., Rozenkevich M. B., Sakharovsky Yu. A., Khoroshilov A. V. Separation of isotopes of biogenic elements in two-phase systems. — Elsevier, 2007. — 304 p.

Structure and properties investigation

Physical Methods of Investigation and Monitoring

UDC 554.344.015.5

METHOD OF SAMPLING TRITIATED VAPORS FROM GAS PHASE USING PHASE ISOTOPIC EXCHANGE METHOD

© A. N. Bukin, A. S. Ivanova, M. B. Rozenkevich, Yu. S. Pak, and S. A. Marunich

Submitted June 23, 2016.

A new method of sampling tritiated vapors (TV) from gas phase is developed on the basis of the phase isotopic exchange (PhIE) of water. Theoretical foundations of the PhIE process are described. Experimental results of gas sampling (100- and 40% relative humidity) demonstrate high accuracy of the method. Thus, the difference between tritium concentrations in the model mixture and experimentally measured value is 2 – 3%, regardless of the initial parameters of the test gas. The proposed method is more informative compared to bubbling through the liquid, and provides tracing changes in TV concentration in the tested gas. High capture performance eliminates the leakage of tritium, whereas a small degree of flow dilution can improve the accuracy of measuring low tritium concentrations.

Keywords: method of sampling tritiated vapor; phase isotopic exchange; measurements of gas radioactivity; tritium.

REFERENCES

1. Ohuchi-Yoshida H., Hatano Y., Kino Y., Kondo Y. Tritium depth profile in matter using an imaging plate / Fusion Eng. Design. 2012. Vol. 87. P. 423 – 426.
2. Al-Haddad M. N., Fayoumi A. H., Abu-Jarad F. A. Calibration of a liquid scintillation counter to assess tritium levels in various samples / Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment. 1999. Vol. 438. P. 356 – 361.
3. Chen Z., Peng S., Cheng S., Tan Z., Wang H., Masao M. Analysis of ion recombination in ionization chambers for tritium measurements / Fusion Eng. Design. 2015. Vol. 101. P. 52 – 55.
4. Munyon W. J., Reilly D. W., Webb J. AGHCF gaseous-effluent tritium sampling system: design considerations and performance testing results / Health Phys. 2008. Vol. 94. P. 75 – 85.
5. Perevezentsev A. N., Rozenkevich M. B., Pak Y. S., Marunich S. A., Bukin A. N. Phase isotope exchange of water as a gas detritiation method / Theor. Found. Chem. Eng. 2013. Vol. 1. P. 47 – 54.
6. Hayashi T., Iwai Y., Kobayashi K., Nakamura H., Yamanishi T., Perevezentsev A. R and D of atmosphere detritiation system for ITER in JAEA / Fusion Eng. Design. 2010. Vol. 85. P. 1386 – 1390.
7. Van Hook A. Vapor Pressures of the Isotopic Waters and Ices / J. Phys. Chem. 1968. Vol. 72. P. 1234 – 1244.
8. <http://www.psychrometric-calculator.com/> Calculate Thermodynamic Properties of Moist (Humid) Air [electronic resource] (access 13.11.15).
9. Andreev B. M., Magomedbekov E. P., Raitman A. A., Rozenkevich M. B., Sakharovsky Yu. A., Khoroshilov A. V. Separation of isotopes of biogenic elements in two-phase systems. — Elsevier, 2007. — 304 p.