



Аналіз гарячих теплоносіїв АЕС методом сонолюмінесцентної спектроскопії

О.І. Юрченко, Т.В. Черножук, О.М. Бакланов

Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна, майдан Свободи, 4, 61022, Харків, Україна
yurchenko@karazin.ua

Анотація

Досліджено використання сонолюмінесцентної спектроскопії для аналізу гарячих сольових теплоносіїв АЕС – хлоридів цезію та літію. Експериментально досліджено вплив температури на інтенсивність сонолюмінесценції цезію та літію. При цьому, при підвищенні температури розчину, інтенсивність сонолюмінесценції цезію дещо знижувалася та досягала свого мінімального значення при температурі 80–82 °С й далі підвищувалася, а при температурі 97–100 °С досягала свого максимально можливого значення та знову знижувалася. Інтенсивність сонолюмінесценції літію також зменшувалася при зниженні температури розчину, але це зниження було менш виражено, ніж у цезію. Дослідження впливу температури на результати визначення основної речовини у розчинах сольових теплоносіїв показало можливість точного визначення вмісту цезію та літію в сольових теплоносіях до температури 150 °С. Для досягнення кращих метрологічних характеристик результатів аналізу для ініціювання сонолюмінесценції слід використовувати надвисокочастотний ультразвук частотою 10–12 МГц при інтенсивності 20 Вт/см². Розроблено методику визначення вмісту основної речовини у розчинах сольових теплоносіїв АЕС. Правильність методики перевірено методом стандартних добавок, а також аналізом проб теплоносіїв із різним вмістом основної речовини. При цьому величина відносного стандартного відхилення результатів визначення вмісту хлориду літію (400 г/л) становила 0,076–0,084, а визначення вмісту хлориду цезію (600 г/л) – 0,060–0,069.

Ключові слова: АЕС; ультразвук; сонолюмінесцентна спектроскопія; гарячі сольові теплоносії; методика аналізу.

Отримано: 03.08.2022

Відредаговано: 21.09.2022

Схвалено до друку: 28.09.2022

Вступ

АЕС мають ряд істотних переваг перед іншими типами електростанцій: екологічна чистота, відсутність прив'язки до джерела сировини [1]. Однак екологічна чистота можлива лише за умов нормальної роботи АЕС. Найбільшу небезпеку в роботі АЕС несе система охолодження ядерного реактора. В різних типах АЕС використовують як теплоносії: високочисту воду, розплав натрію, водний розчин хлориду цезію “CsCl–1” концентрацією 400 г/л або “CsCl–12” концентрацією 600 г/л; водний розчин хлориду літію “LiCl” концентрацією 400 г/л [1, 2]. Найбільш перспективними вважаються сольові теплоносії “CsCl–1”, “CsCl–2”, “LiCl”, які мають найбільшу теплоємність і через те найбільшу ефективність [3, 4]. Однак стабільність теплофізичних характеристик сольового теплоносія значною мірою залежить від вмісту основної речовини. Зменшення кількості основної речовини в сольовому теплоносії на 5% та більше несе зміни в теплофізичних характеристиках роботи системи теплообміну АЕС, що може призвести до негативних наслідків –

від зменшення ефективності роботи реактора до аварійної ситуації, пов'язаної з перегрівом реактора [4, 5]. Тому експресне та точне визначення вмісту основної речовини в теплоносії є важливим як для ефективності роботи АЕС, так і для її безпеки [2, 3].

Для контролю вмісту основної речовини в сольових теплоносіях використовуються гравіметрія, титриметрія, потенціометрія з іоноселективними електродами та полум'яна атомно-абсорбційна спектроскопія.

Проте перші два методи мають недостатню експресність. Полум'яна атомно-абсорбційна спектроскопія при визначенні основної речовини вимагає значного розбавлення проби, що знижує точність й ускладнює аналіз. Потенціометрія з іоноселективними електродами для прямого визначення основної речовини у висококонцентрованих розчинах солей (400–600 г/л) при температурі 100 °С та вище не використовується [6].

На основі фізичного явища сонолюмінесценції – світіння рідинних систем в ультразвуковому полі за умови кавітації, запропоновано новий

метод аналізу – сонолюмінесцентну спектроскопію [7–14].

Сонолюмінесцентна спектроскопія є єдиним методом хімічного аналізу, що дозволяє експресно та точно визначати вміст основної речовини в технологічних розчинах із концентраціями 400–800 г/л [6, 10, 11].

Відомо використання сонолюмінесцентної спектроскопії для визначення вмісту основної речовини в розчинах сольових теплоносіїв АЕС “CsCl–1”, “CsCl–2”, “LiCl” із концентраціями основної речовини 400, 600 та 400 г/л відповідно. При цьому час аналізу не перевищував 1 хв, а відносне стандартне відхилення результатів визначення становило 0,01–0,04 [11].

Оскільки температура теплоносія під час роботи АЕС безперервно змінюється [1, 11], нами в цій роботі було досліджено залежність інтенсивності сонолюмінесценції цезію та літію від температури розчину. Робота є подальшим розвитком нового методу хімічного аналізу – сонолюмінесцентної спектроскопії.

Апаратура та методика експерименту

Використовували сонолюмінесцентний спектрометр на базі атомно-абсорбційного спектрометра ААС-3 (Німеччина). Відбір проб і вимірювання вмісту основної речовини проводили в сонолюмінесцентній камері, описаній у роботі [6].

Методика експерименту. 1000 мл розчину теплоносія під дією тиску в системі (2,0–2,2 атм.) подавали в сонолюмінесцентну камеру 1,2 л. Далі протягом не менше 5 хв розчин насичували аргоном. Потім охолоджували до необхідної температури. Далі в теплоносій на основі хлориду літію вводили хлорид цезію до концентрації ≈ 30 г/л та впливали ультразвуком частотою 1,0, 2,0 або 2,5 МГц. При цьому інтенсивність ультразвуку варіювали у діапазоні 1–20 Вт/см². Потім сонолюмінесцентний спектрометр налаштували на аналітичні лінії літію та цезію й визначали вміст основного компоненту. Подачу аргону не припиняли. Це необхідно для уникнення дегазації розчину, що досліджується. Інтенсивність ультразвуку 20 Вт/см² – це максимальна можлива інтенсивність, яка досягається в умовах

використання сучасної апаратури [6]. Весь процес протікав в автоматичному режимі.

Оскільки температура теплоносія в процесі виробництва електроенергії безперервно змінюється, навіть при вимірюванні в одній і тій же точці [6], нами було досліджено залежність інтенсивності сонолюмінесценції цезію та літію від температури розчину при змінах параметрів ультразвуку: частоти та інтенсивності.

Результати та їх обговорення

Встановлено, що при збільшенні температури досліджуваного розчину інтенсивність сонолюмінесценції цезію зменшувалася. Досягала свого мінімального значення при температурі 80–82 °С й далі знову збільшувалася, а при температурі 97–100 °С досягала свого максимально можливого значення та знову знижувалася (табл. 1).

Інтенсивність сонолюмінесценції літію також зменшувалася при зниженні температури розчину, але це зниження було менш виражено, ніж у цезію (табл. 1). Останнє можна пояснити тим, що температура кипіння металу літію є більшою, як і енергія збудження рівня, ніж у цезію [2, 3].

Із даних, наведених у табл. 1 та 2, виходить, що при підвищенні температури теплоносіїв пропорційна залежність інтенсивності сонолюмінесценції від концентрації хлоридів літію та цезію зберігалася, що дозволяє проводити їх визначення й при підвищенні температури.

Однак при підвищенні температури відносне стандартне відхилення результатів аналізу теж підвищувалося (табл. 1, 2).

Як видно з результатів, наведених у табл. 2, використовуючи для ініціювання сонолюмінесценції ультразвуку високої частоти – 12 МГц, можливо вести пряме визначення основної речовини до температури теплоносія 150 °С.

Слід також зазначити, що при використанні для ініціювання сонолюмінесценції ультразвуку більш високої частоти в порівнянні з використанням ультразвуку низької частоти відносне стандартне відхилення результатів визначення зменшувалося для розчинів із концентрацією більше ніж 100 г/л (табл. 2). Частота ультразвуку, що використовувався для ініціювання сонолюмінесценції, впливала

Таблиця 1

Інтенсивність сонолюмінесценції літію та цезію у водних розчинах їхніх хлоридів залежно від температури та концентрації розчинів

Компонент, що визначається. Концентрація розчину, г/л		Інтенсивність сонолюмінесценції, від. од.					
		20	80	100	120	130	150
LiCl	300	6,93	5,40	6,01	5,04	2,41	1,23
	400	8,52	7,21	7,94	6,32	3,12	1,41
CsCl	400	11,34	10,42	11,02	9,80	4,53	2,32
	600	17,41	15,21	15,92	14,11	7,71	4,02

Примітка. У таблиці наведено усереднені результати шести дослідів. Частота УЗ – 1 МГц для розчину LiCl; для CsCl – 2 МГц, інтенсивність УЗ – 12 Вт/см².

Таблиця 2

Залежність результатів визначення вмісту хлоридів літію та цезію від температури теплоносіїв

Температура, °С	Введено г/л	Температура, °С							
		LiCl				CsCl-2			
		УЗ 22 кГц		УЗ 12 МГц		УЗ 22 кГц		УЗ 12 МГц	
		x	S _r	x	S _r	x	S _r	x	S _r
20	0	397	0,022	389	0,031	597	0,011	597	0,028
	50	446	0,032	441	0,012	645	0,028	649	0,010
80	0	571	0,047	390	0,034	589	0,037	591	0,029
	50	618	0,051	438	0,036	644	0,042	617	0,034
100	0	376	0,052	385	0,051	562	0,072	587	0,038
	50	427	0,070	429	0,062	618	0,048	639	0,041
120	0	365	0,131	367	0,072	549	0,101	556	0,052
	50	400	0,132	418	0,065	583	0,111	605	0,055
150	0	321	0,161	335	0,076	496	0,142	537	0,060
	50	402	0,180	368	0,084	510	0,151	561	0,069
170	0	303	0,230	309	0,109	476	0,172	512	0,110
	50	311	0,284	339	0,116	517	0,151	556	0,114

Таблиця 3

Залежність інтенсивності сонолюмінесценції хлоридів літію та цезію від частоти ультразвуку та концентрації розчинів при температурі 150 °С

Компонент, що визначається. Концентрація розчину, г/л		Інтенсивність сонолюмінесценції, від. од.			
		10 МГц	12 МГц	13 МГц	15 МГц
LiCl	100	6,2	4,9	1,5	0,5
	200	12,3	5,0	3,0	1,0
	300	17,9	14,8	4,4	1,4
	400	23,1	19,3	5,8	1,7
	λ, нм	670,7	671,5	671,6	671,7
CsCl	100	20,1	14,2	4,6	1,7
	200	40,0	28,0	9,1	3,3
	400	80,0	55,7	18,0	6,2
	600	118,1	82,3	27,1	8,0
	λ, нм	852,1	852,5	852,5	852,6

Примітка. У таблиці наведено усереднені результати шести дослідів. Інтенсивність УЗ – 20 Вт/см².

Таблиця 4

Інтенсивність сонолюмінесценції елементів у розчинах теплоносіїв залежно від інтенсивності ультразвуку та концентрації розчинів при температурі 150 °С

Компонент, що визначається. Концентрація розчину, г/л		Інтенсивність сонолюмінесценції, від. од.			
		17 Вт/см ²	18 Вт/см ²	19 Вт/см ²	20 Вт/см ²
LiCl	100	1,0	3,0	4,0	4,9
	200	1,9	5,8	7,9	5,0
	300	3,0	8,7	11,7	14,8
	400	3,9	11,5	16,0	19,3
	λ, нм	671,5	671,5	671,5	671,5
CsCl	100	3,1	9,0	11,3	14,2
	200	6,0	17,7	22,1	28,0
	400	11,7	36,0	44,0	55,7
	600	17,5	59,4	65,4	82,3
	λ, нм	852,5	852,5	852,5	852,5

Примітка. У таблиці наведено усереднені результати шести дослідів. Частота УЗ – 12 МГц.

на величину інтенсивності сонолюмінесценції при високих температурах (табл. 3).

Інтенсивність сонолюмінесценції хлоридів літію та цезію при зміні частоти ультразвуку від 10 до 15 МГц зменшувалася. При цьому найбільше зменшення інтенсивності було при зміні частоти ультразвуку від 12 до 15 МГц (табл. 3).

Інтенсивність сонолюмінесценції одних і тих же елементів під час підвищення інтенсивності УЗ збільшувалася до максимально можливої

інтенсивності 20 Вт/см², що обмежена технічними можливостями на теперішній час [6] (табл. 4).

Із даних досліджень, наведених у табл. 3, 4, виходить, що інтенсивність сонолюмінесценції прямо пропорційна концентраціям хлоридів літію та цезію при частотах ультразвуку 10–15 МГц. Тобто аналіз теплоносіїв – хлоридів літію та цезію – можливий до температури 150 °С. Однак при цьому для досягнення кращих метрологічних результатів аналізу частота ультразвуку повинна

бути 10–12 МГц при максимально можливій інтенсивності 20 Вт/см².

Висновки

Таким чином, нами показано можливість використання сонолюмінесцентної спектроскопії

для визначення вмісту основної речовини в розчинах теплоносіїв навіть до температури 150 °С. При цьому для досягнення кращих метрологічних результатів аналізу частота ультразвуку повинна бути 10–12 МГц при максимально можливій інтенсивності 20 Вт/см².

Анализ горячих теплоносителей АЭС методом сонолюминесцентной спектроскопии

О.И. Юрченко, Т.В. Черножук, А.Н. Бакланов

Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина, пл. Свободы, 4, 61022, Харьков, Украина
yurchenko@karazin.ua

Аннотация

Исследовано использование сонолюминесцентной спектроскопии для анализа горячих солевых теплоносителей АЭС. Показана возможность экспрессного и точного определения содержания основного вещества в солевых теплоносителях до 150 °С. Для достижения лучших метрологических характеристик результатов анализа для инициирования сонолюминесценции следует использовать сверхвысокочастотный ультразвук частотой 10–12 МГц при интенсивности 20 Вт/см². Разработана методика определения содержания основного вещества в растворах солевых теплоносителей АЭС. Правильность методики проверена методом стандартных добавок, а также анализом проб теплоносителей с разным содержанием основного вещества. При этом величина относительного стандартного отклонения результатов определения содержания хлорида лития (400 г/л) составила 0,076–0,084, а определения содержания хлорида цезия (600 г/л) – 0,060–0,069.

Ключевые слова: АЭС; ультразвук; сонолюминесцентная спектроскопия; горячие солевые теплоносители; методика анализа.

Analysis of hot coolants of nuclear power plants by sonoluminescence spectroscopy

O. Yurchenko, T. Chernozhuk, O. Baklanov

V.N. Karazin Kharkiv National University, Svobody sq., 4, 61022, Kharkiv, Ukraine
yurchenko@karazin.ua

Abstract

The use of sonoluminescence spectroscopy to analyse hot salt coolants of nuclear power plants, such as caesium and lithium chlorides, was studied. The influence of temperature on the intensity of sonoluminescence of caesium and lithium was experimentally tested. At the same time, with increasing temperature of the solution, the intensity of sonoluminescence of caesium decreased slightly and reached its minimum value at a temperature of 80–82 °С and then increased, reaching its maximum possible value at a temperature of 97–100 °С and decreased again. The intensity of sonoluminescence of lithium also decreased with decreasing temperature of the solution, but this decrease was less significant than that of caesium. The study of the influence of temperature on the results of the determination of the main substance in solutions of salt coolants showed the possibility of accurate determination of the content of caesium and lithium in salt coolants up to a temperature of 150 °С. To achieve better metrological characteristics of the analysis results, ultrahigh-frequency ultrasound with a frequency of 10–12 MHz at an intensity of 20 W/cm² should be used to initiate sonoluminescence. A method of determining the content of the main substance in solutions of salt coolants of NPP has been developed. The correctness of the technique was verified by the method of standard additives, as well as by the analysis of coolant samples with different contents of the main substance. At the same time, the value of the relative standard deviation of the results of the determination of the content of lithium chloride (400 g/l) was 0.076–0.084, and the determination of the content of caesium chloride (600 g/l) was 0.060–0.069.

Keywords: nuclear power plant; ultrasound; sonoluminescence spectroscopy; hot salt coolants; analysis method.

Список літератури

1. Зарецкий А.И. Атомная электростанция: преимущества и перспективы. Минск: Беларусь, 2013. 119 с.
2. Острейковский В.А., Швыряев Ю.В. Безопасность атомных станций. Москва: Физматлит, 2008. 349 с.
3. Скалозубов В.И., Ключников А.А., Ващенко В.Н., Яровой С.С. Анализ причин и последствий аварии на АЭС Fukushima как фактор предотвращения тяжелых аварий в корпусных реакторах: монография. Чернобыль: Ин-т проблем безопасности АЭС, 2012. 280 с.
4. Воронов В.Н., Ларин Б.М., Сенина В.А. Химико-технологические режимы АЭС с ВВЭР: учебное пособие для вузов. Москва: Издательский дом МЭИ, 2006. 390 с.
5. Скалозубов В.И., Билей Д.В., Габлая Т.В. и др. Развитие и оптимизация систем контроля АЭС с ВВЭР; под ред. В.И. Скалозубова. Чернобыль: Ин-т проблем безопасности АЭС НАН Украины, 2008. 512 с.
6. Yurchenko O., Baklanov A., Chernozhuk T. Chemical applications of ultrasound. On the use of ultrasound in the analyses and technology of brains and sodium chloride solutions. Lambert academic publishing, 2021. 185 p.
7. Борисенко В.А. Сонолюминесценция: эксперименты и модели. *Акустический журнал*. 2015. Т. 61. № 3. С. 333–360.
8. Маргулис М.А. Сонолюминесценция. *УФН*. 2000. Т. 170. № 3. С. 263–284.
9. Липатова И.М., Лосев Н.В. Химические эффекты гидроакустического воздействия в гидрогелях крахмала. *Журнал прикладной химии*. 2008. Т. 81. Вып. 8. С. 1290–1295.
10. Liu Yan, Li Guo-yuan. Developing a new spectroscopy analytical method – sonoluminescence. *Spectroscopy and spectral analysis*, 2002, vol. 22, no. 6, pp. 1030–1032 (in Chinese).
11. Юрченко О.И., Бакланова Л.В., Черножук Т.В., Бакланов О.М. Сонолюминесценция в химическом анализе: монография. Харьков: ХНУ ім. В.Н. Каразіна, 2016. 112 с.
12. Бакланов А.Н. Использование спектров сонолюминесценции элементов в аналитической химии. *Вопросы химии и химической технологии*. 2003. № 3. С. 13–18.
13. Liu Van, Chinece J. Use sonoluminescence in medical detection. *Spectroscopy Lab.*, 2001, vol. 18, no. 1, pp. 75–78.
14. Воронцов А.М. и др. Сонолюминесцентный метод оперативного контроля качества природных вод. *Журнал прикладной химии*. 2008. Т. 81. Вып. 1. С. 59–64.
3. Skalozubov V.I., Klyuchnikov A.A., Vashchenko V.N., Yarovoy S.S. Analiz prichin i posledstviy avarii na AES Fukushima kak faktor predotvrashcheniya tyazhelykh avari v korpusnykh reaktorakh: monografiya [Analysis of the causes and consequences of the accident at the Fukushima NPP as a factor in preventing severe accidents in pressurized reactors: monograph]. Chernobyl, 2012. 280 p. (in Russian).
4. Voronov V.N., Larin B.M., Senina V.A. Khimiko-tekhnologicheskiye rezhimy AES s VVER: uchebnoe posobie dlya vuzov [Chemical-technological regimes of nuclear power plants with WCPR: textbook for universities]. Moscow, 2006. 390 p. (in Russian).
5. Skalozubov V.I., Biley D.V., Gablaya T.V. et al. Razvitiye i optimizatsiya sistem kontrolya AES s VVER [Development and optimization of control systems for NPPs with WCPR]; V.I. Skalozubov (Ed.). Chernobyl, 2008. 512 p. (in Russian).
6. Yurchenko O., Baklanov A., Chernozhuk T. Chemical applications of ultrasound. On the use of ultrasound in the analyses and technology of brains and sodium chloride solutions. Lambert academic publishing, 2021. 185 p.
7. Borisenok V.A. Sonoluminestsentsiya: eksperimenty i modeli [Sonoluminescence: experiments and models]. *Acoustical Physics*, 2015, vol. 61, no. 3, pp. 333–360 (in Russian).
8. Margulis M.A. Sonoluminestsentsiya [Sonoluminescence]. *Advances in Physical Sciences*, 2000, vol. 170, no. 3, pp. 263–284 (in Russian).
9. Lipatova I.M., Losev N.V. Khimicheskiye efekty gidroakusticheskogo vozdeystviya v gidrogelyakh krakhmala [Chemical effects of hydroacoustic action in starch hydrogels]. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2008, vol. 81, no. 8, pp. 1290–1295 (in Russian).
10. Liu Yan, Li Guo-yuan. Developing a new spectroscopy analytical method – sonoluminescence. *Spectroscopy and spectral analysis*, 2002, vol. 22, no. 6, pp. 1030–1032 (in Chinese).
11. Yurchenko O.I., Baklanova L.V., Chernozhuk T.V., Baklanov O.M. Sonoluminestsentsiya v khimichnomu analizi: monografiya [Sonoluminescence in chemical analysis: monograph]. Kharkiv, 2016. 112 p. (in Ukrainian).
12. Baklanov A.N. Ispolzovaniye spektrov sonoluminestsentsii elementov v analiticheskoy khimii [The use of sonoluminescence spectra of elements in analytical chemistry]. *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*, 2003, no. 3, pp. 13–18 (in Russian).
13. Liu Van, Chinece J. Use sonoluminescence in medical detection. *Spectroscopy Lab.*, 2001, vol. 18, no. 1, pp. 75–78.
14. Vorontsov A.M. et al. Sonoluminestsentnyy metod operativnogo kontrolya kachestva prirodnykh vod [Sonoluminescent method of operational control of the quality of natural waters]. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2008, vol. 81, no. 1, pp. 59–64 (in Russian).

References

1. Zaretskiy A.I. Atomnaya elektrostantsiya: preimushchestva i perspektivy [Nuclear power plant: advantages and prospects]. Minsk, 2013. 119 p. (in Russian).
2. Ostreykovskiy V.A., Shvyryayev Yu.V. Bezopasnost atomnykh stantsiy [Safety of nuclear power plants]. Moscow, Fizmatlit Publ, 2008. 349 p. (in Russian).