

УДК 620.179.152

Влияние дозирования гидразина на эффективность удаления активированных продуктов коррозии из теплоносителя первого контура транспортной ЯЭУ

С. Н. Орлов, А. А. Змитродан

ФГУП «НИТИ им. А. П. Александрова», г. Сосновый Бор Ленинградской области, Россия

Аннотация

В статье рассмотрено взаимодействие гидразина с отложениями продуктов коррозии и его влияние на формы существования и эффективность удаления активированных продуктов коррозии на штатных ионообменных фильтрах из теплоносителя первого контура транспортной ядерной энергетической установки. Необходимость изучения влияния дозирования гидразина обусловлена актуальностью разработки новых, более эффективных способов удаления отложений продуктов коррозии с поверхностей оборудования первого контура. Показано, что использование гидразина для разрушения отложений не приводит к интенсификации процессов коррозии контурного оборудования и снижению эффективности работы ионообменных фильтров первого контура при эксплуатации транспортной ядерной энергетической установки.

Ключевые слова: транспортные ядерные энергетические установки, теплоноситель первого контура, коррозия, ионообменные фильтры, гидразин.

UDC 620.179.152

Influence of hydrazine dosing on the efficiency of corrosion products removal from the primary coolant of a naval reactor plant

S. N. Orlov, A. A. Zmitrodan

FSUE «Alexandrov NITI», Sosnovy Bor, Leningrad region, Russia

Abstract

The paper discusses the interaction of hydrazine with corrosion product deposits and its influence on the forms of activated corrosion products and the efficiency of their removal from the primary coolant of a naval reactor plant using standard ion-exchange filters. Since the development of new and more efficient methods for removal of corrosion products deposits from primary equipment surfaces is now becoming more relevant, the need arises for investigation of hydrazine effect. It is shown that use of hydrazine for deposits destruction does not result in intensification of corrosion process and in decrease of ion-exchange filters performance efficiency when applied to primary system equipment during operation of a naval reactor plant.

Key words: naval reactor plants, primary coolant, corrosion, ion-exchange filters, hydrozine.

Введение

Технологии удаления отложений продуктов коррозии из первого контура ядерной энергетической установки (ЯЭУ) штатными системами очистки теплоносителя при переходных режимах работы реактора разработаны и используются в настоящее время для всех основных типов водо-водяных ЯЭУ [1–2]. В ходе реализации данных технологий частицы продуктов коррозии (ПК), поступившие в теплоноситель с поверхностей оборудования первого контура за счет возмущающих действий, вызванных переходными режимами, задерживаются и накапливаются штатными системами очистки.

В ряде случаев для усиления деструктивного воздействия на отложения продуктов коррозии в теплоноситель дозируют различные химические реагенты, применение которых не оказывает негативного влияния на нормируемые и контролируемые показатели качества водно-химического режима (ВХР) первого контура [1, 2]. Например, на реакторах типа PWR для этих целей используют пероксид водорода и водород [3, 4], на реакторах ВВЭР возможно применение борной кислоты [5].

На ЯЭУ транспортного назначения для очистки первого контура предложено использовать гидразин, который способствует переводу поверхностных отложений в теплоноситель и повышению эффективности их очистки штатными ионообменными фильтрами за счет увеличения времени жизни в теплоносителе ПК и активированных продуктов коррозии (АПК) [6, 7].

Несмотря на то, что дозирование рассматриваемых реагентов в первый контур водо-водяных реакторов разрешено нормами ВХР, процесс разрушения отложений продуктов коррозии при их действии может оказывать влияние на состояние защитных оксидных пленок и, соответственно, на скорость коррозии конструкционных материалов контура при последующей эксплуатации ЯЭУ.

Так, в работе [8] показано, что дозирование пероксида водорода в контур реакторов типа PWR для разрушения отложений приводит к росту дефектов оксидной пленки и ухудшению ее защитных свойств. При выходе реактора на мощность негативный эффект нивелируется за счет перестроения структуры пленки при росте температуры теплоносителя.

В работе [9] выдвинуто предположение, что дозирование гидразина в первый контур транспортных ЯЭУ, особенно в больших количествах при длительных сроках разгерметизации контура, также может приводить к «разрыхлению» плотных отложений продуктов коррозии.

Кроме того, ПК и ассоциированные с ними радионуклиды АПК, находятся в теплоносителе преимущественно в нерастворимой форме и удаляются ионообменными фильтрами за счет механической фильтрации [6]. Уменьшение размера частиц, происходящее при дозировании гидразина, может вызывать снижение эффективности удержания радионуклидов на фильтрах первого контура.

Целью представленной работы являлось определение изменения содержания, формы существования и эффективности удаления активированных продуктов коррозии из первого контура транспортной ЯЭУ при её работе на мощности после частичного разрушения отложений ПК в результате взаимодействия с гидразином.

Методическая база работы

Экспериментальные работы проводились в рамках эксплуатационных испытаний стендовой ЯЭУ транспортного назначения. Штатная система очистки первого контура стендовой ЯЭУ представляет собой два ионообменных фильтра, установленных на байпасной линии и заполненных смесью сильноосновного анионита и сильноокислотного катионита в соотношении 1:1.

При штатной эксплуатации транспортной ЯЭУ, согласно нормам ВХР теплоносителя первого контура, гидразин вводят в контур при его подпитке для связывания кислорода и других примесей-окислителей. В ходе экспериментального изучения возможности применения гидразина для очистки первого контура количество вводов реагента выросло в три раза. Кроме того, для разрушения отложений ПК реагент дозировали в контур при макси-

мальном гидродинамическом возмущении. Влияние данных экспериментов на интенсификацию процессов коррозии и эффективность очистки теплоносителя от долгоживущих радионуклидов определяли, сравнивая значения параметров, характеризующих содержание отложений в контуре и работоспособность фильтров, полученные до и после начала исследований.

Необходимо отметить также, что после седьмого цикла испытаний ЯЭУ практически одновременно с началом экспериментов с гидразином по техническим причинам из действия был выведен один из насосов первого контура. Данное обстоятельство необходимо учитывать при анализе, полученных результатов.

В качестве параметра, характеризующего содержание отложений в контуре, использовали усредненные значения удельной активности АПК в пробах теплоносителя, отобранных при стационарных режимах работы ЯЭУ. Стационарными являются такие режимы работы ЯЭУ, при которых не изменяются основные физические и химические условия в первом контуре (тепловая мощность, скорость циркуляции и температура теплоносителя, его химический состав). Правомерность использования данного параметра в ходе исследования обусловлена наличием динамического равновесия между содержанием активированных продуктов коррозии в теплоносителе и на поверхностях первого контура в ходе стационарных режимов работы ЯЭУ [10].

Для определения возможности формирования под действием гидразина в теплоносителе трудноулавливаемых на фильтрах коллоидных форм существования изучали долю нерастворимых форм ПК. Данный параметр определяли при фильтрации проб теплоносителя через механический ацетатцеллюлозный фильтр с размером пор 0.4 мкм. Долю нерастворимых форм существования АПК рассчитывали, как отношение активности активированных продуктов коррозии на фильтре к их суммарной активности на фильтре и в фильтрате. Радионуклиды, прошедшие через фильтр и находящиеся в ионной либо коллоидной форме, считались «условно растворимыми». Подобный метод определения форм существования ПК и АПК широко распространен в атомной энергетике и описан, к примеру, в работе [11].

В качестве параметра эффективности удаления активированных продуктов коррозии из первого контура штатными ионообменными фильтрами выбраны усредненные значения коэффициентов очистки АПК. Коэффициенты очистки ($k_{оч}$) теплоносителя на ионообменных фильтрах определяли, как отношение активности радионуклидов в пробах, отобранных до и после фильтров.

Для ретроспективного анализа эффективности выведения ПК и АПК из теплоносителя на фильтрах первого контура в работе использовали активности радионуклидов ^{60}Co , ^{54}Mn и количество железа, накопленные смолой за период между отборами ее проб. Радионуклиды ^{60}Co , ^{54}Mn выбраны для анализа из-за их значительного времени полураспада, сравнимого или превосходящего временной интервал между отборами смолы из фильтров, что позволяет не учитывать снижение их активности за счет радиоактивного распада.

Концентрацию железа в пробах измеряли методом атомно-эмиссионной спектрометрии. В качестве средства измерения использовался эмиссионный спектрофотометр с индуктивно-связанной плазмой iCAP 6500 Radial. Относительная погрешность измерений в рассматриваемом в работе диапазоне концентраций железа (1–100 мкг/кг) составляла не более 32 %.

Удельную активность гамма-излучающих радионуклидов определяли на полупроводниковом гамма-спектрометре «Гамма-1П», погрешность измерения составляла не более 21.5 %.

Результаты работы и их обсуждение

Удельная активность АПК в теплоносителе первого контура при стационарных режимах работы установки, усредненная по циклам испытаний ЯЭУ, представлена на рис. 1. Как видно из рис. 1, после начала экспериментов по изучению процесса разрушения отложений продуктов коррозии при действии гидразина (между седьмым и восьмым циклами эксплуатации установки), удельная активность АПК в теплоносителе первого контура увеличилась примерно в 2 раза.

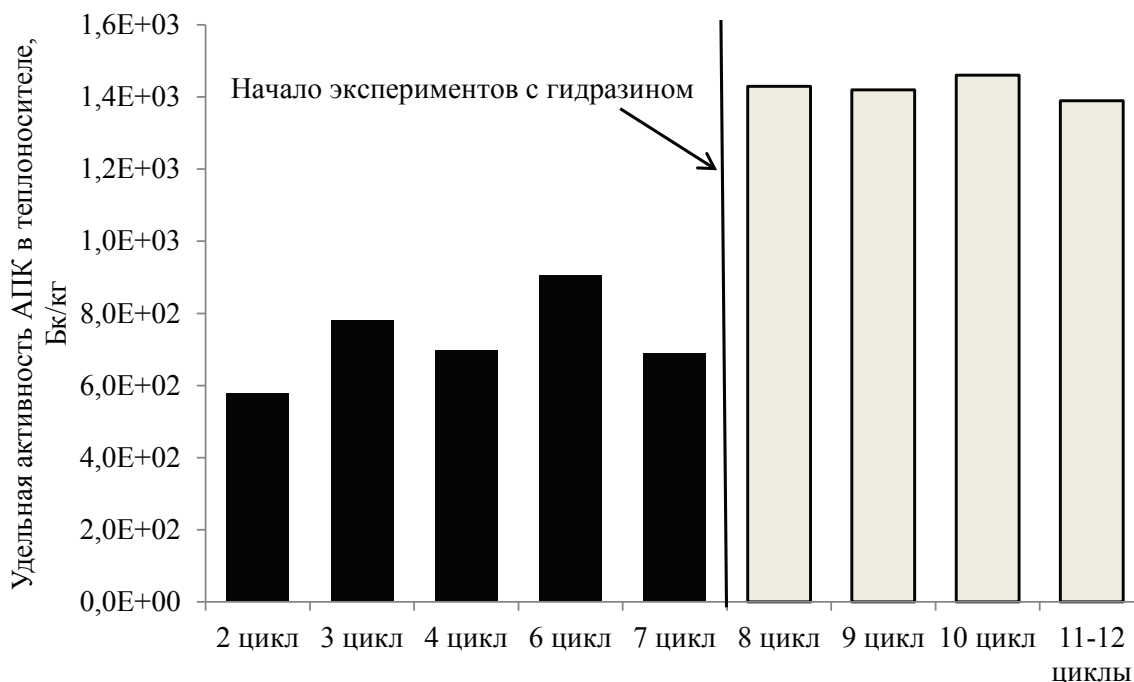


Рис. 1. Среднее значение удельной активности АПК в теплоносителе первого контура при работе ЯЭУ в стационарных режимах.

Объяснением данного факта, помимо влияния проводимых экспериментов, может являться снижение эффективности очистки теплоносителя при уменьшении его расхода через фильтры в результате вывода из действия одного из насосов первого контура, произошедшего в тот же период. После первоначального роста (после седьмого цикла испытаний) в дальнейшем, несмотря на продолжение экспериментов и увеличение количества вводов гидразина, среднее значение удельной активности АПК в теплоносителе не изменялось. Данный факт подтверждает, что, вероятно, причиной роста удельной активности АПК, является снижение эффективности очистки теплоносителя, а не эксперименты, сопровождавшиеся дозированием гидразина в контур.

Для определения взаимосвязи роста средней удельной активности АПК в теплоносителе и снижения эффективности его очистки были проанализированы значения суммарной удельной бета-активности в пробах теплоносителя через два часа после отбора, полученных в ходе режимов радиационно-технологического контроля (РТК). Данная активность преимущественно определяется продуктами деления и не должна значительно зависеть от роста содержания активированных продуктов коррозии в контуре.

При проведении режимов радиационно-технологического контроля реактор работает не менее 9 часов на уровне мощности $P = 30\% P_n$ с подключенной системой очистки. Расход теплоносителя в контуре до седьмого цикла обеспечивался за счёт работы двух насосов

первого контура на «большой скорости», после седьмого цикла — одним насосом. Значения суммарной удельной бета-активности в пробах теплоносителя через два часа после отбора, усредненные по циклам испытаний, представлены на рис. 2.

Как видно из данных, представленных на рис. 2, удельная бета-активность в пробах теплоносителя через два часа после отбора на несколько порядков выше активности активированных продуктов коррозии, и, соответственно, рост их содержания не может оказывать существенного влияния на значение данного параметра.

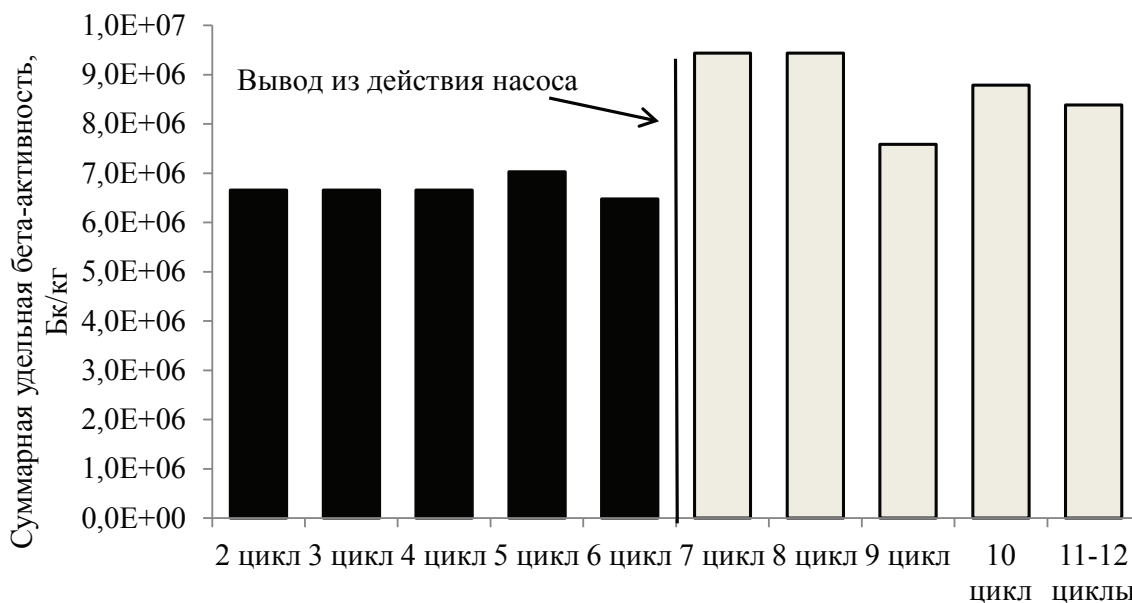


Рис. 2. Среднее значение суммарной удельной бета-активности в пробах теплоносителя через два часа после отбора проб при работе ЯЭУ в режимах РТК.

Также из рис. 2 видно, что после того, как в седьмом и последующих циклах испытаний расход теплоносителя через фильтры при проведении режима РТК стал обеспечиваться одним циркуляционным насосом, значение суммарной удельной бета-активности в пробах теплоносителя через два часа после отбора увеличилось практически в 1.5 раза. Данный факт подтверждает, что рост активности АПК в теплоносителе, зафиксированный после окончательного вывода насоса первого контура из действия после седьмого цикла испытаний, объясняется снижением эффективности очистки теплоносителя и, по-видимому, не связан с проводимыми экспериментами по изучению эффективности применения гидразина для очистки первого контура. Таким образом, признаков интенсификации процессов коррозии в результате дозирования гидразина в первый контур транспортной ЯЭУ и его взаимодействия с отложениями продуктов коррозии в данной работе не обнаружено.

На рис. 3 представлено сравнение доли нерастворимых форм существования АПК в теплоносителе первого контура работающей на стационарном уровне мощности транспортной ЯЭУ до и после начала экспериментов, посвященных изучению процесса разрушения отложений продуктов коррозии при действии гидразина.

Из данных, представленных на рис. 3, видно, что и до, и после экспериментов с гидразином активированные продукты коррозии находились в теплоносителе преимущественно в форме нерастворимых частиц. Рост содержания трудноуловимых на фильтрах коллоидных форм существования АПК при действии реагента не происходил и, соответственно, не наблюдалось предпосылок для снижения эффективности очистки теплоносителя.

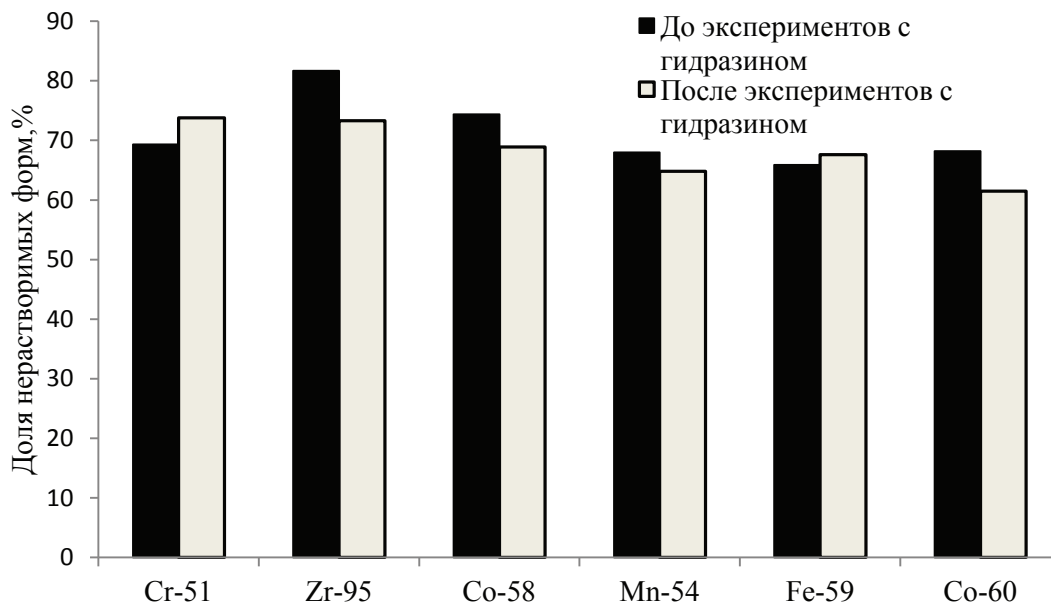


Рис. 3. Доля нерастворимых форм существования АПК в теплоносителе первого контура.

На рис. 4 представлены средние значения коэффициентов очистки АПК и альфа-излучающих нуклидов на фильтрах первого контура при стационарных режимах работы установки до и после начала экспериментов с дозированием гидразина.

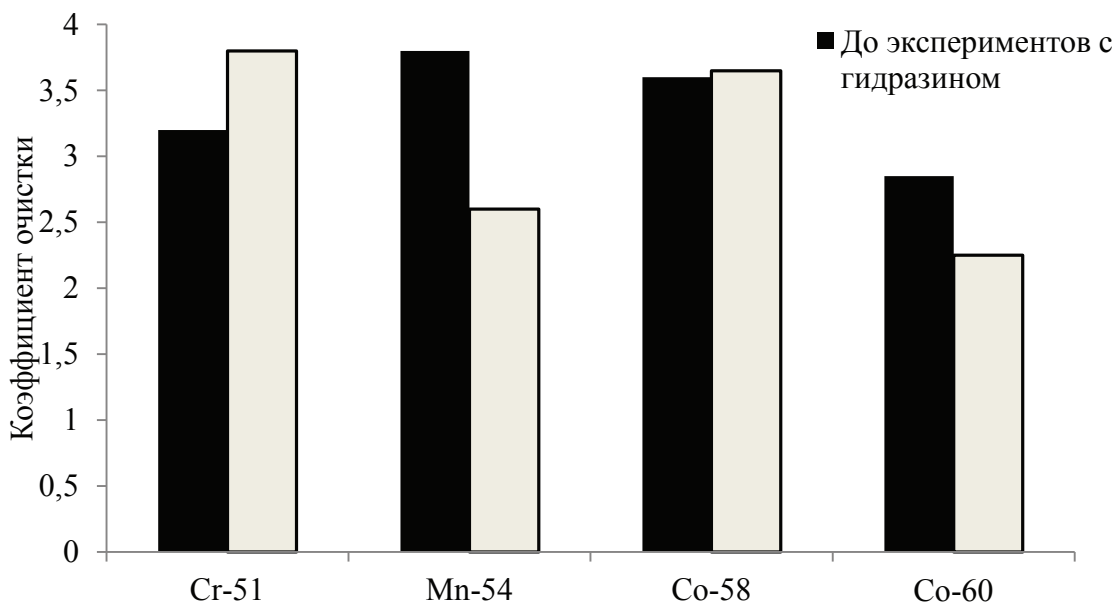


Рис. 4. Средние значения коэффициентов очистки радионуклидов на фильтрах первого контура.

Как видно из данных, представленных на рис. 4, коэффициенты очистки активированных продуктов коррозии на штатных ионообменных фильтрах после начала экспериментов по изучению процесса разрушения отложений продуктов коррозии при действии гидразина, не изменились. В целом, значения коэффициентов очистки активированных продуктов коррозии на фильтрах существенно ниже, чем для радионуклидов йода, находящихся в теплоносителе в ионной форме (порядка 100). Данный факт подтверждает, что АПК находятся в теплоносителе преимущественно в нерастворимой форме.

В табл. 1 представлены данные по накоплению долгоживущих радионуклидов ^{60}Co , ^{54}Mn и стабильного железа на фильтрах до и после начала экспериментов по дозированию гидразина.

Таблица 1

Накопление АПК и ПК на фильтрах первого контура

Период наблюдения	Наработка смолы, ч	Накопленная активность, Бк		Накопленное количество железа, г
		^{60}Co	^{54}Mn	
До экспериментов	8000	$2.7 \cdot 10^9$	$1.6 \cdot 10^{10}$	29.1
После экспериментов	10000	$1.4 \cdot 10^9$	$2.5 \cdot 10^{10}$	26.2

Из данных, представленных в табл. 1, следует, что уровень накопления АПК и ПК на фильтрах до и после начала экспериментов с гидразином практически совпадает. Сопоставимый уровень накопления наблюдается, несмотря на то, что после седьмого цикла испытаний ЯЭУ (сразу после начала экспериментов) эффективность очистки теплоносителя уменьшилась из-за вывода из действия насоса и снижения расхода теплоносителя через фильтры.

То есть, количество продуктов коррозии и ассоциированных с ними радионуклидов, удаляемых на фильтрах первого контура из единицы объема теплоносителя, после начала экспериментов по изучению возможности использования гидразина для удаления отложений выросло.

Выводы

На основании проведенной работы можно сделать следующие выводы.

1. Активированные продукты коррозии при работе ЯЭУ на стационарном уровне мощности находятся в теплоносителе преимущественно в форме нерастворимых частиц. Увеличение доли условно растворимых соединений при проведении экспериментов с дозированием гидразина не наблюдается.

2. Взаимодействие продуктов коррозии с гидразином не вызывает снижения эффективности удаления активированных продуктов коррозии на штатной системе очистки первого контура и не приводит к интенсификации коррозии конструкционных материалов при дальнейшей работе транспортной ЯЭУ на мощности.

3. Полученные результаты свидетельствуют, что проведение очистки первого контура с применением гидразина не приведёт к ухудшению показателей водно-химического режима первого контура транспортной ЯЭУ.

Литература

1. Мероприятия по снижению мощности дозы в помещениях 1-го контура АЭС / В. Г. Крицкий, Ю. А. Радионов, П. С. Стяжкин, Е. В. Зеленина. СПб.: ВНИПИЭТ, 2010. 175с.
2. *Riddle J. M.* PWR shutdown chemistry practices: EPRI technical report / J. M. Riddle, Paolo Alto. EPRI, 1998. 218 p.
3. Development of corrosion product behavior and radiation fields at the Sizewell B PWR from 1995 to 2008 / C. Bates, K. Garbett, K. Hinds, G. Lancaster, M. Mantell, G. Renn // International conference on water chemistry of nuclear reactor system. Berlin, 2008. P. 10.

4. *Mailand I.* Shutdown chemistry—an approved method to reduce dose rate / I. Mailand, H. Venz // International conference on water chemistry of nuclear reactor system. Berlin, 2008. P. 8.
5. *Доильницын В. А.* Малоотходная технология дезактивации первого контура энергоблоков атомных станций / В. А. Доильницын, К. В. Миронов // Известия СПбГТИ (ТУ)..2012. № 17. С. 67–69.
6. *Орлов С. Н.* Влияние гидразина на перераспределение отложений продуктов коррозии в I контуре транспортных ядерных энергетических установок на остановленном реакторе / С. Н. Орлов, А. А. Змитродан, С. Г. Мысик // Теплоэнергетика. 2018. № 4. С. 54–59.
7. *Орлов С. Н.* Повышение эффективности очистки теплоносителя I контура транспортных ЯЭУ от α -излучающих радионуклидов / С. Н. Орлов, А. А. Змитродан, С. Г. Мысик // Теплоэнергетика. 2019. № 7. С. 21–26.
8. Stability of oxide films on stainless steel during simulated PWR shutdown and start-up conditions / M. Vojinovic, T. Buddas, M. Halin, T. Laitinen, K. Makela, M. Makela, T. Saario, P. Sirkia, K. Tompuri // Conference water chemistry of nuclear reactor systems. Bournemouth, 2000. Vol. 1. P. 73–78.
9. Безреагентная технология удаления «рыхлых» коррозионных отложений из первого контура стенда-прототипа транспортной ЯЭУ / И. С. Орленков, Б. А. Гусев, А. А. Ефимов, Л. Н. Москвин, А. М. Алешин // Технология обеспечения жизненного цикла ЯЭУ. 2016. № 4. С. 45–58.
10. *Ефимов А. А.* Усовершенствованные технологии поддержания водно-химических режимов и проведения химических промывок контуров ЯЭУ и ТЭУ: диссертация на соискание ученой степени доктора технических наук: 05.14.03. / Ефимов Анатолий Алексеевич. СПб., 2018. 216 с.
11. Методы химического и радиохимического контроля в ядерной энергетике. / Л. Н. Москвин, М. Ф. Гумеров, А. А. Ефимов, В. М. Красноперов, Г. Г. Леонтьев, В. А. Мельников; под общ. ред. Л. Н. Москвина. М.: Энергоатомиздат. 1989. 264 с.