

ТЕХНИЧЕСКИ УНИВЕРСИТЕТ – СОФИЯ

ЕНЕРГО МАШИНОСТРОИТЕЛЕН ФАКУЛТЕТ



**Водохимичен режим
в ядрените енергийни реактори**

Костадин Зашев

**София
2013**

УВОД

1.1. Описание

Водохимичният режим представлява съвкупност от управляеми химически и физикохимически процеси, протичащи в основните и спомагателни съоръжения, които работят с вода, пара, кондензат или техните повърхности са в контакт с тях.

Водохимичният режим е не само един от най-важните параметри за поддръжка на сигурността на централата, но и един от най-важните индекси за измерване на операционните/експлоатационните състояния на централата. Подобренията във водохимичния режим, като например водороден водохимичен режим в BWR и подходящи нива на киселинност при PWR, се прилагат като ценни опции за превантивна поддръжка.

Програмата за водохимичен режим развива и обновява основните принципи на водохимичния режим, основани на индустриални проучвания и експлоатационен опит на централи. Програмата също развива водохимични средства и мерки за облекчаване на корозията, и по този начин постигане и поддържане на определени стандарти за производителност на горивото, също така минимизира радиационното ниво в централата.

Водохимичният контрол трябва да предоставя информация свързана с химичния и радиохимичния бекграунд, необходима за осигуряване на безопасна експлоатация, непокътнатост в дългосрочен план на структури, системи и компоненти, и минимизиране на натрупването на радиоактивен материал и ограничаване на радиоактивни и химични изхвърляния в околната среда.



Фигура 1.1. Оптимален контрол на водохимичния режим в BWR и PWR централите

1.2. Водохимичен режим на кипящи BWR реактори

Целите на водохимичния режим при кипящите реактори (BWR) са:

- Минимизиране на междузърнестото стрес-корозионно напукване IGSCC
- Минимизиране на стрес-корозионното напукване съпроводено с излъчване IASCC

- Минимизиране на ускорената от топлоносителя корозия FAC в основния контур
- Минимизиране на радиационните полета в централата, контролирани от водохимичния режим
- Запазване на интегритета на горивото чрез минимизиране на корозията на обвивките на ТОЕ и натрупването на накип по тях
- Минимизиране на радиолизата
- Определяне състава на подхранващата вода
 - Нежелани примеси: кобалт (дозово натоварване), хлориди и сулфати (напукване), мед (намалява ефекта от водородния ВХР)
 - Умишлени добавки: водороден ВХР – добавяне на H_2 в подхранващата вода, за да спомогне облекчаване на някои състояния като намаляване на електрохимичния корозионен потенциал (ЕСР) върху конструкционните материали (редуцира напукване), но има склонността да увеличава дозовото натоварване
 - NMCA – Добавяне на благородни метали (комбинирани с водородния ВХР), за да спомогне за нисък електрохимичен корозионен потенциал (ЕСР); също така е необходимо по-малко количество H_2 , в сравнение с използването само на водородния ВХР (HWC)
 - Цинк – използва се за намаляване на дозовото натоварване в централата (също облекчава/смекчава напукването)
 - Желязо – главна съставляваща на накипа по топлоотделящите елементи, желязото „изчерпва“ цинка като образува накип.

По време на експлоатация програмата за водохимичен контрол на ядрена централа с кипящи реактори трябва да бъде фокусирана в намаляване на примесите в топлоносителя до минимално практично и достижимо ниво, за да се избегне или минимизира междузърнеста стрес корозия и понижаване на радиационните нива.

За да се избегне или минимизира междузърнесто стрес корозионно напукване (IGSCC), трябва да бъдат инжектирани определени реактиви. Концентрацията на тези реактиви трябва да бъде контролирана на базата на подходящи измервания.

Трябва да бъдат поддържани в определени граници нивата на разтворения водород и кислород, както и тези на други примеси,.

Трябва да бъде адекватно контролирана електропроводимостта и концентрацията на хлориди и сулфиди в топлоносителя. Концентрацията на желязо и мед в подхранващите системи (в случая с компоненти съдържащи мед) също трябва да бъде адекватно контролирана.

Преди спиране, при тези централи при които е възможно, трябва да бъде увеличен водния поток на очистващата система колкото е възможно повече, за да се минимизира количеството на активираните продукти на корозия в реакторната вода.

Трябва да бъде минимизирана активността на топлоносителя, както и натрупването и пренасянето на радиоактивен материал. По време на нормална експлоатация за тази цел може да бъде използвано инжектирането на цинк и желязо в подхранващата вода.

По време на пускане концентрацията на кислород трябва да бъде уместно контролирана и поддържана на достатъчно ниско ниво, за да се минимизира междузърнесто стрес корозионно напукване.

Като пример, в таблица 1.1. са показани крайните стойности на качествените показатели на водата по време на нормална експлоатация.

Таблица 1.1. Водохимичен режим на Кипящи реактори (BWR)

Контролиран параметър		Ниво 1	Ниво 2	Препоръчителна стойност 1	Препоръчителна стойност 2	Честота на измерване
Параметър	Единица					
Електропроводимост	μS/cm	≤10	≤1	≤0.4	≤0.15	Продължително
pH	(25°C)	4 ~ 10	5.6~8.6	--	--	D
Cl	ppb	≤ 500	≤ 100	---	≤15	W
SO ₄ ²⁻	ppb	---	---	≤100	≤10	M
Силика (Силициев двуокис)	ppb	---	---	≤1.000	---	W
Разтворен кислород	ppb	---	---	≤400	---	D
Примеси на метал	ppb	---	---	≤200	---	W
I ¹³¹	Bq/g	---	---	---	---	W
Бор	ppb	---	---	≤200	---	M

Бележки ; D: веднъж дневно измерване, W: веднъж седмично измерване, M: веднъж месечно измерване

Дефинирана е начална стойност на ограничените стойности на качествените показатели на водата от три гледни точки, а именно: интегритетът на материалите, изграждащи реактора, здравината и устойчивостта на обвивката на топлоотделящите елементи и намаляване излагането на радиация. Определени са и техническите спецификации. Разрешеното максимално равнище на качествени показатели на водата е дефинирано така че всяко „ниво 1“ да поддържа интегритета на централата и

всяко „ниво 2“ да представлява ограничените (крайните) стойности за поддържане на интегритета на централата.

„Препоръчителна стойност 1“ е желаната крайна стойност дефинирана с цел да се поддържа обичайния стандарт за работа. От друга страна, „препоръчителна стойност 2“ е целева стойност на политиката за контрол на водохимичния режим, която може да се постигне в продължение на дълъг период от време при добро операционно състояние. По отношение на новата технология за цинково инжектиране и инжектиране на благородни метали се фокусира в подреждане на съществуващото към момента знание.

1.3. Водохимичен режим на реактори с вода под налягане PWR и WWER

Контрол на реактивността чрез Бор и контрол на киселинността чрез Литий.

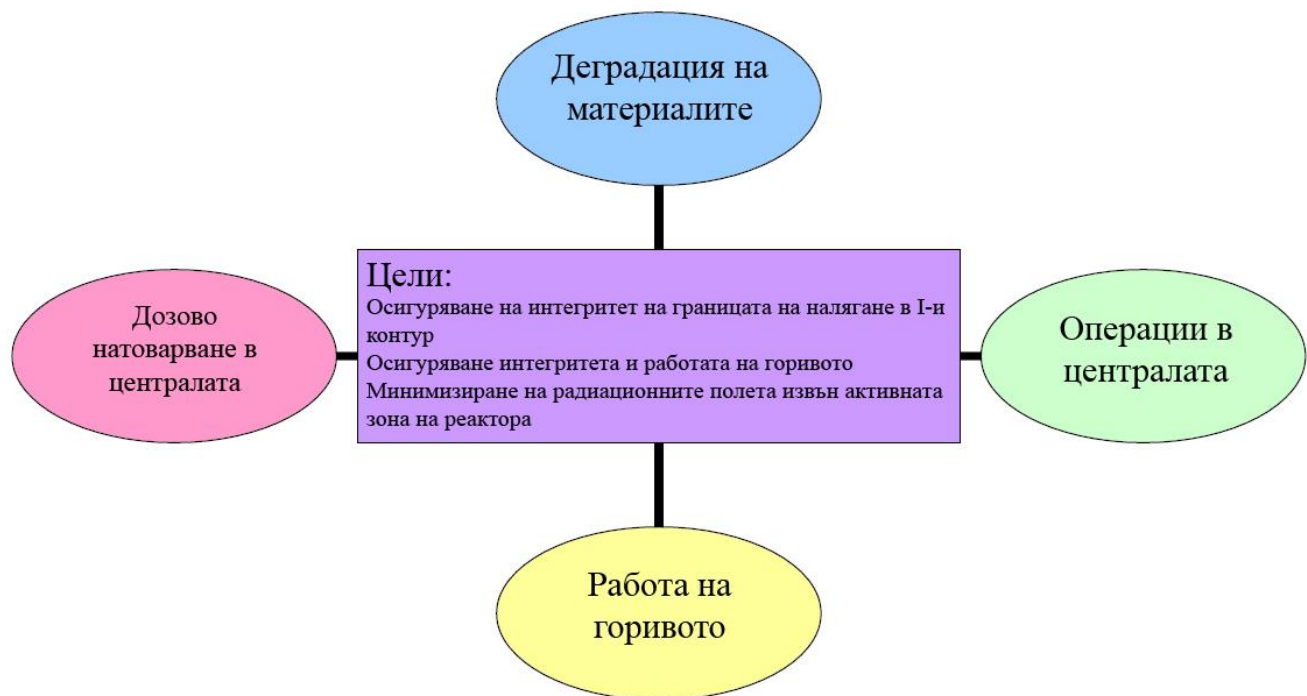
С увеличаване на рН се наблюдава намаляване нивата на общата корозия и отлагането на отпадъчни продукти(накип) в активната зона

1. поддържане на $pH_T > 6,9$ (базирано на разтворимостта на Fe_3O_4)
2. поддържане на $pH_T > 7,4$ (базирано на разтворимостта на $NiFe_2O_4$)

Концентрацията на литий зависи от концентрацията на бор (където по-дълги цикли/увеличаване на мощността на реактора означава повишаване на бора)

1. 2 ppm литий е количество, което не създава предпоставки за корозия на Zr-4, но по-високите нива представляват проблем

Съществува баланс между получаването на накип/аномалии в аксиалната неравномерност/по-високи дозови натоварвания (при ниско рН) и корозия на обвивката на ТОЕ/PWSCC (при високо рН)



Фиг. 1.2. Оптимизация на ВХР при реактори с вода под налягане (PWR)

На фигура 1.2. е показан препоръчителният метод за контрол на рН на първи контур при PWR. Методът за контрол на киселинността е определен от три гледни точки, а именно интегритетът на материала, изграждащ атомния реактор, здравината и устойчивостта на обвивката на топлоотделящия елемент и намаляване на стойностите на дозово натоварване. От друга страна, ограничената стойност на II-и контур е дефинирана от гледна точка на интегритета на парогенератора и контролно-измервателните уреди на II-и контур.

Присъствието на променлива концентрация на разтворени ^{10}B и борна киселина в топлоносителя контролиращи реактивността на активната зона трябва да бъде непрекъснато измервано, ако е възможно и оценявано.

Добавянето или премахването на съставки повишаващи алкалността трябва да бъде използвано с цел да се поддържа оптимално рН (рН при

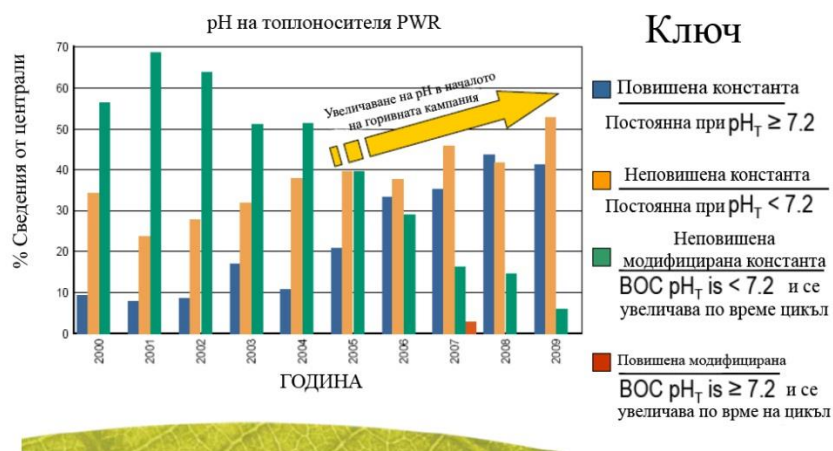
работна температура) по всяко едно време през експлоатацията. При PWR реакторите, обикновено се добавя литиев хидрооксид (литиева основа), докато при реакторите от типа ВВЕР – калиев хидрооксид (калиева основа) след което тази алкална смес (инжектирания калий, получения литий от неутронната реакция с бора и възможния натрий – като примес) се наблюдава и следи. Целта на поддържане на тази оптимална стойност на рН е: (I) да се минимизират нивата на еднородната корозия на циркулационните материали, масовия пренос на продуктите на корозия и дозовите натоварвания; (II) да се предотврати подлагането на материалите на стрес-корозионно напукване; (III) да се избегне корозия по обвивката на топлоотделящите елементи и (IV) да се предотвратят неочаквани промени в мощността свързани с натрупване на накип по ТОЕ (crud induced power shifts).

Концентрацията на водород трябва да бъде поддържана в оптимални граници с цел да се подтисне производството на кислород чрез радиолиза и да се задържи електрохимичния потенциал на достатъчно ниско ниво с цел да се предотврати стрес корозионно напукване на неръждаемата стомана. В допълнение, подправената вода в главните циркулационни кръгове трябва да бъде дегазирана и така всякакъв остатъчен кислород трябва да бъде елиминиран, ако неговото ниво превишава установените граници.

Причиняващите корозия замърсители (примеси) трябва да бъдат в установените граници, за да се избегне корозия на компоненти от основния контур. Най-важните съставни части на химическите съставки са кислород, хлориди, флуориди и вероятно сулфати.

Концентрацията на химически съставки с ниска разтворимост (което може да доведе до образуване на накип по повърхността на ТОЕ и съответно да предизвика повишаване на температурата и последващо разрушаване на

топлоотделящия елемент) трябва да бъде запазена на минимум. Подобни химически съставки включват калциеви, магнезиеви, алуминиеви, органични съставки и вероятно силициев диоксид (чийто йони могат да формират зеолит).



САЩ : 3.2 ppm Li / pH 7.1 съгласувано или 3.5 ppm Li / pH 7.3 конст.
12 или 18 месечни цикли, обвивката на TOE е ZIRLO или Duplex

Фиг. 1.3. Настояща стратегия на САЩ за реактори с вода под налягане (PWR)

ВОС: В началото на горивната кампания

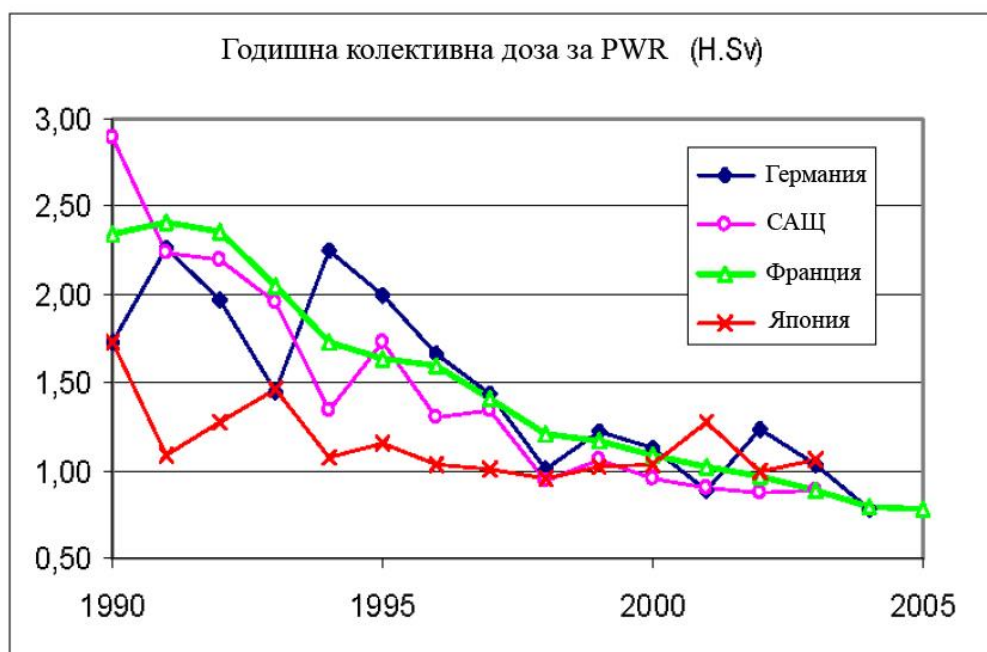
Инжектиране на цинк

1. За дозовото натоварване/намаляване на радиационното ниво
2. За смекчаване на стрес корозионното напукване в I-и контур (PWSCC)
3. отчита се, че настоящите притеснения по отношение на горивото могат да са причина за изключване на цинково инжектиране от някои централи.
 - дългосрочно намаляване на отлаганията по повърхността на горивото
 - краткосрочна загриженост за реакторите с „високи“ изисквания

4. Използването на цинк започва през 1994 и до 2010 се използва в над 70 PWR реактора в света (приблизително от 20% от всички атомни централи)

Инжектиране на водород

1. прибавя се, за да подтисне радиолизата на водата (намаление)
2. влияние върху стрес корозионно напукване в основния контур (PWSCC)



Фиг. 1.4. Последници от цялата оптимизация: Еволюция на годишната колективна доза

1.3. Водохимичен режим при РБМК реактори

За руска ядрена централа със забавител графит и реактори от типа РБМК, трябва да бъде поддържан неутрален водохимичен режим без употребата на каквито и да е киселини и основи. Водохимичния режим трябва да бъде постигнат чрез употребата на подхранваща вода с висока чистота и ефективни почистващи инсталации (за кондензата и топлоносителя).

В програмата за водохимичен контрол на РБМК, трябва да бъде осигурено, че има:

- (a) Минимални натрупвания по топлообменните повърхности и тръби;
- (b) Минимална корозия и корозия-ерозия (напр. междузърнесто стрес корозионно напукване, корозия причинена от ускорен поток) на материалите на главните пароводни тръбопроводи;
- (c) Висококачествена наситена пара, която не е причина за образуване на капчици по пътя на парния поток в турбината, осигурявайки по този начин добро качество на сепарация на водата.

Нивата на водохимичните параметри трябва да бъдат поддържани в определени граници.

Разтворения водород и кислород също трябва да бъдат запазвани в определени граници. За да се намали риска от корозия, концентрацията на кислород трябва да бъде поддържана на възможно най-ниското ниво.

За да се минимизира нивото на ^{95}Zr и други активирани продукти на корозия в натрупвания по повърхности, трябва да бъде изпълнено отмиване на циркулационните кръгове още в началото на спирането. Отмиването може да бъде ръководено както без използване на специални реагенти така и чрез комбинирани процедури (с реагент и без реагент).

Качеството на водохимичния режим на РБМК е значително подобро през последните няколко години и текущи спецификации и контроли са учредени с цел запазване, ако не подобряване чистотата на водата. Днешните най-добри практики могат да поддържат електропроводимостта на реакторната вода под $0.1 \mu\text{S}/\text{cm}$. Обаче е важно да се отбележи, че водата в РБМК образува оксидираща среда в която електрохимичния корозионен потенциал е много вероятно да се окаже причина за уголемяването на

пукнатини. Утежняващото на тази ситуация е присъствието на относително високи нива на мед в подхранващата вода (от кондензаторите) и присъствието на хлориди (и вероятно сулфати) дължащи се на протечки от кондензатора и/или неефективно третиране на водата.

Също така трябва да бъде взет под внимание и водохимичния режим в пукнатитните на средата на РБМК. Както бе отбелязано по-рано, повишеното ниво на примеси и съществуването на потенциален градиент в определена пукнатина може да провокира междузърнесто стрес корозионно напукване (IGSCC) в устойчив иначе материал. Следователно, докато каквито и да е специфични водохимични мерки за наблюдаваното междузърнесто стрес корозионно напукване (IGSCC) не могат да бъдат определени точно, достатъчно е да се каже, че химичните условия общо взето са благоприятни за междузърнесто стрес корозионно напукване, правейки материала чувствителен.

Заради този проблем, са правени допълнителни опити за намаляване на корозионната природа на топлоносителя. С оглед на това е тестван деаериращ процес в РБМК реактори с цел понижаване нивата на кислород по време на предексплоатационно тестване и пускане. Резултатите са задоволително окуражаващи, за да бъде тази практика препоръчана за усвояване във всички централи. Он-лайн мониторинга на ВХР е използван, за да бъдат хванати на ранен етап протечки от кондензатора и да бъдат поправени преди твърде много хлориди да бъдат изпуснати в подхранващата вода. Също се препоръчва, сулфатните и хлоридните спецификации да бъдат заложи на $5 \mu\text{g}/\text{kg}$, като максимална стойност и за двата вида йони в реакторната вода и така спецификацията за електропроводимост на подхранващата вода ще бъде нагласена на $0.065 \mu\text{S}/\text{cm}$. В заключение, проба от пилотен тест за

електрохимичния корозионен потенциал на един от реакторите в Игналина ще определи стойността на този тип измерване за следене на корозионния потенциал на топлоносителя в по-продължителен план и по този начин осигуряване на способност за определяне растежа на вътрешнореакторните пукнатини.

Въпреки всичко, въпреки всички тези полезни добавки към програмата за водохимичен режим трябва да бъде отбелязано, че подобна програма използвана за BWR реактори не е напълно елиминирала присъствието на корозионно напукване. От това е направено заключение, че дори и най-високото възможно качество на водата няма да е способно да осигури имунитет срещу междузърнесто стрес корозионно напукване (IGSCC). Същото е много вероятно да е истина и за РБМК реакторите, в чиито случаи трябва да бъдат взети още по-екстремни мерки за осигуряване на дългосрочна експлоатация без корозионно напукване на тръбите. Дискутирана е възможността за използването на водородно инжектиране (водороден ВХР), благородни метали и добавянето на алуминий в РБМК реактори.

1.4. Водохимичен режим на I-и контур и забавителя при реактори с тежка вода PHWR

Водохимичния контрол на редица работещи системи е необходим, за да се осигури поддръжка в постигането и запазването на годността на централата както и нейната безопасност и ефективна и икономична работа чрез минимизиране на корозията, контрол на реактивността и минимизиране на замърсителите, които са пагубни за нейната работата.

Корозията на работещи системи трябва да бъде минимизирана чрез внимателна селекция и контрол на набор от водохимични параметри, които заедно ще намалят агресивността на флуидите върху специфичните материали използвани в тези системи.

Трябва да бъде утвърдена система за управление на тежката вода (D₂O) с цел съхранение на инвентара и контрол на активността на трития. Преминавайки през системата за управление на тежката вода, тя трябва да бъде отделена от трития и нейните изотопни съставляващи.

Не трябва да бъде допуснато изотопните съставляващи на тежката вода в системата за топлоотвеждане да се понижат под определена стойност, която осигурява че ще бъде предотвратена прекомерна положителна реактивност в случай на образуване на празнини в системата за топлоотвеждане.

Когато разтворими реактивни агенти (отровители като бор и/или гадолиний) се използват в забавителя за контрол на реактивността на реактора, изискването за тяхната концентрация трябва да бъде основано на отрицателната реактивност необходима, за да се осигури, че реактора ще остане подкритичен в случай на сериозни откази или повреди. Изискваната концентрация на поглътителите необходима, за гарантиране на заглушаването на реактора ще бъде специфична за всяка ядрена централа и трябва да бъде документирано в анализите за безопасност. Концентрацията на соли на бор и гадолиний планирани за употреба като неутронни поглътители трябва да бъде проверена преди тяхното въвеждане в реакторната система, с цел осигуряване, че тяхната изотопна концентрация (¹⁰B, ¹⁵⁵Gd to ¹⁵⁷Gd) е равна на, или по-висока от естественото им състояние.

Ограниченията за концентрациите на водород и деутерий в свободните пространства на първи контур трябва да бъде адекватно установена с цел елиминиране на възможността от образуване на взривна газова смес.

Концентрацията на разтворения деутерий в I-и контур трябва да бъде такава, че радиолизата да бъде подтисната и компонентите в системата да бъдат предпазени от хидрогенация.

Нивата на примесите в индивидуална доза от продукти на делене, хлоридни и флуоридни йони, трябва да бъде поддържана в рамките на определени граници. Трябва да бъде поддържано добро съотношение между концентрацията, рН-то и електропроводимостта на алкалните реагенти в основния контур с цел осигуряване на добра индикация за отсъствието на значителна концентрация на замърсявания.

По време на спиране на блока, трябва да бъдат изпълнени нормалните водохимични действия, освен тези за разтворения деутерий. Не трябва да бъде добавян водород когато реактора е студен както и при атмосферно налягане в реактора. При спирането на реактора част от свободното пространство в основния контур трябва да бъде запълнено с азот, за да се минимизира проникването на въздух.

По време на спирането на блока, трябва да бъдат изпълнени нормалните водохимични действия и за системата на забавителя, освен когато:

(а) Забавителя съдържа гадолиний като резултат от инжектирането на погълтител от системите за спиране на реактора, с цел постигане и гарантиране заглушаването на реактора.

(b) Запълващия газ е продухан.

(c) Забавителя е дрениран.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Оптималният ВХР осигурява нормална и безопасна работа на ядрената инсталация с цел предотвратяване на нарушения от нормалната експлоатация и възникване на аварийни състояния. Той осигурява информация за химичния и радиохимичния фон с помощта на която се осигурява непокътнатост на ядрената инсталация в дългосрочен план както и минимизирането на натрупването на радиоактивен материал и ограничаване на радиоактивни и химични изхвърляния в околната среда. Водохимичният режим е не само един от най-важните параметри за поддръжка на сигурността на централата, но и един от най-важните индекси за измерване на операционните/експлоатационните състояния на централата. Подобренията във водохимичния режим се прилагат като ценни опции за превантивна поддръжка. Огромни количества данни за водохимичния режим се събират в атомните електроцентрали за да се измерват операционните състояния на централата във всеки един момент.

Подобряване на надеждността и безопасността на централите се постига чрез ценово-ефективна оптимизация на водохимичния режим. Оптимизации на водохимичния режим в съвременните ядрени централи включват валидиране на нови софтуерни приложения и технологични демонстрации, подобрен софтуерен контрол, диагностициране на потенциални възможности и подобряване продуктивността на персонала.

Използвана литература:

1. *Chemistry Programme for Water Cooled Nuclear Power Plants*, Specific Safety guide No. SSG-13, IAEA, 2011, http://www-pub.iaea.org/MTCD/publications/PDF/Pub1469_web.pdf
2. *Water Chemistry Guidelines of Light Water Reactors*, Central Research Institute of Electric Power Industry guidelines, <http://criepi.denken.or.jp/en/publications/annual/2004/04kiban16.pdf>
3. McGrath, M. *Summary of Country Reports – Water Chemistry*, TWGFPT Plenary Meeting 18-20 April 2011, Vienna, <http://www.iaea.org/OurWork/ST/NE/NEFW/documents/TWGFPT-2011/presentations/SummaryCountryReports.pdf>
4. Uchida, S., K. Ishigure. *Water Chemistry Data Acquisition, Precessing, Evaluation and Diagnosis Systems for Nuclear Power Reactors*, 14th International Conference on the Properties of Water and Steam in Kyoto, <http://www.iapws.jp/Proceedings/Symposium09/551Uchida.pdf>
5. Radulescu, M., D. Stefanescu. *Management of CANDU 6 Secondary Circuit Water Chemistry Using Several Amines*, Institute for Nuclear Research Pitesti, Romania, http://www.jnrd-nuclear.ro/No.1/JNRD_No1_paper02.pdf
6. Hettiarachchi, S. *BWR SCC Mitigation Experiences with Hydrogen Water Chemistry*, GE Energy, Nuclear, <http://iweb.tms.org/NM/environdexII/0685.pdf>