

ХИМИЧЕСКАЯ  
ТЕХНОЛОГИЯ  
ТЕПЛОНОСИТЕЛЕЙ  
ЯДЕРНЫХ  
ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ  
УСТАНОВОК

---

Для студентов вузов

---



# ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ТЕПЛОНОСИТЕЛЕЙ ЯДЕРНЫХ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ УСТАНОВОК

Под редакцией  
члена-корреспондента  
АН СССР В. М. Седова

Допущено Министерством высшего и  
среднего специального образования  
СССР в качестве учебного пособия  
для студентов вузов.

**Рецензенты:**

- 1) Кафедра технологии редких и рассеянных элементов МХТИ им. Д. И. Менделеева.
- 2) В. В. Архипов, В. А. Ермаков, А. Ф. Чабак, Е. С. Черноротов.

**Авторы:** В. М. Седов, А. Ф. Нечаев,  
В. А. Доильницын, П. Г. Крутиков

**Химическая технология теплоносителей ядерных энергетических установок: Учеб. пособие для вузов/В. М. Седов, А. Ф. Нечаев, В. А. Доильницын, П. Г. Крутиков; Под ред. В. М. Седова. — М.: Энергоатомиздат, 1985. — 312 с.**

В пер.: 1 р. 10 к., 2200 экз.

Изложены физико-химические основы внутриконтурных процессов ЯЭУ. Рассмотрены свойства, методы прогнозирования, очистки и контроля качества теплоносителей, сформулированы требования к качеству рабочих сред и металлических поверхностей ЯЭУ. описаны методы и технические средства дезактивации и локализации радиоактивных отходов.

Для студентов вузов, обучающихся по специальностям «Химическая технология ЯЭУ» и «Атомные электростанции и установки».

X 2304000000—650  
051(01)—85 210-85

6П2.8  
ББК 31.46

Одним из основных факторов, определяющих экономическую мощь государства, является степень его энерговооруженности. От успешного решения проблем энергетики во многом зависит рост производительности труда в промышленности, сельском хозяйстве и на транспорте; способность страны к техническому прогрессу на основе интенсивного способа хозяйствования; возможность создания материальной базы для духовного развития общества, улучшения комфортности быта и т. д. Перспективы увеличения энергетического потенциала во многих странах мира в настоящее время связываются с преимущественным развитием ядерно-энергетических программ.

В соответствии с Энергетической программой СССР в нашей стране будет расширен ввод в действие энергоблоков с водо-водяными реакторами единичной мощностью 1 млн. кВт и канальными реакторами мощностью 1 и 1,5 млн. кВт. Начнется создание атомных станций теплоснабжения, атомных теплоэлектроцентралей и атомных станций промышленного теплоснабжения (для производства горячей воды и пара).

По мере прироста мощности энергосистем за счет введения в эксплуатацию новых ЯЭУ различного назначения и расширения соответствующего круга специалистов, имеющих непосредственное отношение к конструированию, проектированию и эксплуатации ядерных энергоустановок, возникает настоятельная потребность в подготовке квалифицированных научных и инженерных кадров, способных не только грамотно использовать в повседневной практике огромный объем информации, накопленный в области атомной науки и техники, но, что более важно — творчески решать принципиально новые, зачастую уникальные по степени сложности и масштабности задачи, которые естественно возникают при становлении ядерной энергетики — бурно развивающейся отрасли народного хозяйства.

В основу настоящего учебного пособия положены лекционные курсы, читаемые на протяжении нескольких лет для студентов старших курсов инженерного физико-химического факультета Ленинградского технологического института имени Ленсовета. Авторы предприняли попытку комплексного изложения различных аспектов сложной и актуальной проблемы обращения с теплоносителями ядерных энергоустановок. В книге сформулированы основные требования к теплоносителям, рассмотрены процессы их взаимодействия с конструкционными материалами, физико-химические осо-

бенности поведения в условиях первого контура ЯЭУ и сопутствующих реактору систем, технологические принципы подготовки теплоносителей к работе, поддержания их качества во время эксплуатации, дезактивации активной зоны и оборудования реактора, переработки и локализации радиоактивных отходов. Цель книги состоит не в том, чтобы обрушить на читателя огромный эмпирический материал, накопленный в мировой практике создания и эксплуатации ЯЭУ за почти 3000 реакторо-лет, а в том, чтобы обеспечить необходимый фундамент, который позволил бы молодому специалисту квалифицированно ориентироваться в сущности инженерно-технических проблем на основе общенаучных представлений. Этим предопределен отбор материала, принципы построения книги и объем отдельных глав.

Авторы отдают себе отчет в том, что не все возникшие в процессе написания трудности решены удачно, и с благодарностью примут пожелания и замечания читателей.

Глубокую признательность за труд по просмотру книги и ценные советы авторы выражают академику В. А. Легасову, члену-корреспонденту АН СССР П. Г. Ромаинову, а также всем сотрудникам ИАЭ им. И. В. Курчатова и кафедры процессов и аппаратов ЛТИ им. Ленсовета (В. Ф. Фролову, Е. С. Черноротову, А. Ф. Чабаку, В. А. Ермакову, В. В. Архипову), принявшим участие в обсуждении учебного пособия.

Авторы считают своим приятным долгом выразить сердечную благодарность Т. Б. Сергеевой и О. В. Ивановой за неоцененную помощь при подготовке и редактировании рукописи.

*Авторы*

В последней четверти XX столетия житель Земли потребляет ежедневно почти в 150 раз больше энергии, чем первобытный человек, и именно производство энергии является определяющим фактором в способности государств повышать уровень жизни народа. В нашей стране проблема развития энергетики была возведена в ранг государственной политики с первых дней существования Советского государства. Более полувека назад, выступая на VIII Всероссийском съезде Советов, Владимир Ильич Ленин назвал план электрификации России второй программой партии. Ему принадлежат слова, на многие годы ставшие лозунгом экономической политики государства: «Коммунизм — это есть Советская власть плюс электрификация всей страны». К настоящему времени в СССР создан мощный топливно-энергетический комплекс, в котором сосредоточено до 35 % всех основных фондов и трудится каждый десятый работник промышленности. Сегодня на его долю приходится пятая часть мирового производства топливно-энергетических ресурсов и наша страна является самым крупным индустриальным государством, которое не только обеспечивает собственные потребности в энергии, но и экспортирует до 15 % производимого топлива.

Принципиально, количество первичных источников энергии неограниченно. Только Солнце дает нашей планете в 10 000 раз больше энергии, чем сегодня необходимо, причем в самых разнообразных формах, начиная с солнечного излучения, ветра и волн и кончая деревьями и растениями, которые консервируют солнечную энергию посредством хлорофилла. Проблема всегда заключалась в превращении этих огромных потенциальных ресурсов в механическую работу или другие используемые виды энергии. Иными словами, история энергетики — это прежде всего история эволюции преобразователей: человеческий организм, который сам превращает пищу в тепло и механическую работу; мускулы рабочего скота, проделывающие ту же работу с большим постоянством и силой; водяное колесо, ветряная мельница, паровая машина, ядерный реактор...

Радиоактивность была обнаружена А. Беккерелем в 1896 г.; в 1910 г. В. И. Вернадский прозорливо отмечает: «...Благодаря открытию радиоактивности мы узнали новый негаданный источник энергии»; в 1946 г. в СССР осуществлена управляемая цепная

реакция; в мае 1954 г. пущена первая в мире советская АЭС, а сейчас ядерная энергетика рассматривается как одна из очень немногих социально и экономически оправданных альтернатив традиционной (базирующейся на органическом топливе) энергетике, по крайней мере до второй половины XXI в. За очень короткий исторический период она превратилась из физической абстракции в надежный, технически совершенный, наиболее безопасный и экономичный способ увеличения мирового энергетического потенциала.

К середине 1985 г. более чем в 25 странах мира эксплуатировалось свыше 350 ядерных энергоблоков суммарной электрической мощностью около 220 ГВт и 310 блоков находились в стадии строительства и проектирования (рис. В.1). Последние оценки показывают, что в 1985 г. АЭС будут производить примерно

17 % мировой выработки электроэнергии (против 9 % в 1982 г.). Уже в 1985 г. доля «ядерной» энергии во Франции, например, достигла почти 60, в Финляндии 41, Швеции 42, Швейцарии 36, Болгарии 30, Бельгии 50, Японии 23, ФРГ 23, Великобритании 117, США 13 %. Совокупная выработка электроэнергии на действующих АЭС за все время их эксплуатации составила 6670 ТВт·ч.

Для производства того же количества электроэнергии на традиционных установках потребовалось бы более 2600 Мт топлива в угольном эквиваленте или 1500 Мт в нефтяном, что сопоставимо по порядку величины с годовым расходом ископаемого горючего на

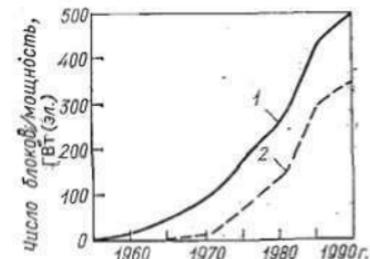


Рис. В.1. Рост числа ядерных энергоблоков (1) и мощностей АЭС (2) по данным на конец 1982 г.

Земном шаре. Уместно отметить при этом, что при сжигании 2600 Мт угля в атмосферу выделяется более 7000 Мт  $\text{CO}_2$ , 200 Мт  $\text{SO}_2$ , 100 Мт  $\text{NO}_2$ , 1 Мт летучей золы, 100 тыс. т углеводородов и 26 тыс. т альдегидов, некоторое количество свинца, урана и других вредных примесей.

Очевидно, что только вышеперечисленные два обстоятельства — экономия ископаемого топлива, которое является невозобновляемым ценнейшим сырьем для химической и пищевой промышленности, а также улучшение экологической обстановки (уменьшение загрязнения токсическими веществами водоемов, воздушных бассейнов и сохранение для нужд сельского хозяйства плодородных земель, отчуждаемых при открытой разработке угольных пластов) — уже являются достаточно веским стимулом для преимущественного развития ядерной энергетики. Существуют, однако, и другие, не менее важные факторы. Они рассмотрены ниже.

1. Одна тонна природного урана по теплотворной способности эквивалентна 17 000 т условного топлива, поэтому его удельный расход в натуральном и стоимостном выражении, а также транспортные издержки значительно ниже, чем при использовании традиционного горючего. В условиях прогрессирующей диспропорции в географии размещения топливных баз и наиболее крупных потребителей топлива, когда возможности не только дальнейшего развития, но и поддержания существующего уровня материальной культуры в ряде стран мира зависят от импорта топлива, это обстоятельство приобретает особое значение.

2. Уже сейчас ядерные энергетические установки не просто экономически конкурентоспособны по сравнению с ТЭС на традиционном топливе, но на АЭС вырабатывается самая дешевая электроэнергия (в частности, стоимость производства электроэнергии на угольных ТЭС в 1,5—2 раза выше, чем на АЭС). Кроме того, топливная составляющая для АЭС значительно ниже, чем для ТЭС, поэтому с повышением цен на топливо экономические преимущества ядерной энергетики будут возрастать.

3. Наконец, на АЭС, представляющих собой объекты новой техники, имеются огромные потенциальные возможности улучшения экономических показателей. Так, уже в ближайшее время только за счет увеличения коэффициента использования мощности (КИМ) в результате совершенствования и повышения надежности «неядерных» систем теплоотвода, турбо- и парогенераторов производство электроэнергии на существующих АЭС может возрасти примерно на 20 %.

Ведущее место в структуре ядерной энергетики сегодня занимают АЭС с легководными реакторами на тепловых нейтронах (табл. В.1), и существующее распределение, по-видимому, не пре-

Таблица В.1. Структура мировой ядерной энергетики на середину 1985 г.\*

| Тип энергетического реактора | Доля от общей установленной мощности, % | Тип энергетического реактора         | Доля от общей установленной мощности, % |
|------------------------------|---|--------------------------------------|---|
| Легководные:                 |   | Тяжеловодные (с водой под давлением) | 3,8                                     |
| с водой под давлением        | 56,0                                    | Газоохлаждаемые                      | 4,5                                     |
| кипящие                      | 26,0                                    | Других типов                         | 3,6                                     |
| уран-графитовые              | 5,1                                     |                                      |   |

\* Nuclear power reactors in the world. — Vienna: IAEA, 1985.

терпит серьезных изменений, по крайней мере до начала XXI столетия. Это не означает, однако, что современные цели и способы использования ядерных энергоресурсов являются оптимальными. Действительно, если иметь в виду основную проблему энергетики — проблему доступного, дешевого, высококалорийного, удобного в эксплуатации и экологически безопасного топлива, то основным критерием при решении вопроса об оптимальном использовании ядерных энергоресурсов должен быть объем замещаемого высококачественного органического топлива. Доля электроэнергии в топливно-энергетическом балансе развитых стран составляет около 25 %, а главными потребителями высококачественного газомазутного топлива являются предприятия коммунально-бытового и промышленного теплоснабжения, металлургия, химическая промышленность и транспорт. Иными словами, около  $\frac{3}{4}$  всего топлива расходуется на получение тепла. Далее, реакторы на тепловых нейтронах, доминирующие в современной энергетике (более 98 %), работают в режиме сжигания  $^{235}\text{U}$ , экономически доступные запасы

М. С. Шереметев, В. А. Шереметев. «Самовоспроизводство» ядерного топлива (а значит, и уменьшение зависимости от природных запасов урана) может быть достигнуто при внедрении реакторов-размножителей на быстрых нейтронах. Так, например, при соотношении быстрых реакторов с гетерогенной структурой активной зоны и усовершенствованных легководных реакторов, примерно равном 1:1, подпитка природным ураном вообще не потребуется, а при равновесной доле быстрых реакторов около 0,25 — потребное количество природного урана не превысит 20 т/ГВт·год\*.

Таким образом, ни ориентация на производство только электроэнергии, ни преимущественное использование реакторов на тепловых нейтронах не могут рассматриваться как оптимальное и окончательное решение проблемы. Процесс эволюции крупномасштабной ядерной энергетики далеко не завершен: создаются новые типы энергоустановок (такие, например, как атомные станции теплоснабжения и АТЭС, реакторы на быстрых нейтронах типов БН-350, БН-600, БН-800 и АЭС большой мощности типа РБМК-1500, перспективные высокотемпературные реакторы с газовым теплоносителем и др.); совершенствуются конструкции реакторов, режимы их эксплуатации, топливные циклы; расширяется сфера применения ядерной энергетики. И каждый новый шаг ставит перед конструкторами, проектировщиками, строителями, эксплуатационниками новые сложные задачи, в ряду которых химико-технологические проблемы занимают далеко не последнее место.

Если иметь в виду ядерную энергетику в целом с так называемым полным внешним топливным циклом (добыча и обогащение урана, изготовление ядерного топлива, хранение, транспортировка и регенерация облученных твэлов, переработка и локализация радиоактивных отходов) и учитывать, что в отличие от других видов энергетики ядерный топливный цикл создавался как специфичная, ориентированная только на обеспечение работы ядерных энергетических установок отрасль, то очевидно, что преобладающая часть совокупных объемов производства приходится на долю химико-технологических процессов. Непосредственно ядерную энергетическую установку, основное предназначение которой несомненно заключается в производстве энергии, также можно и следует относить к сложным химико-технологическим системам. Понимание объективной необходимости этого заключения, осознание его значимости и тех богатых возможностей, которые подобный методологический подход в себе заключает, пришло не сразу.

Логически это вполне объяснимо. При разработке первых ядерно-энергетических установок (ЯЭУ) основной, принципиальной и с научной, и с инженерной точки зрения была проблема создания сердца установки — активной зоны реактора. Вот то главное, что отличает ядерную установку от любой другой тепловой машины.

\* Для работы атомного энергоблока на тепловых нейтронах мощностью 1 ГВт в течение года требуется около 30 т слабообогащенного урана, что эквивалентно 180—200 т природного урана. Для подобного энергоблока на органическом топливе необходимо до 2,5 млн. т условного топлива.

Далее, обеспечив отвод тепла и используя проверенный временем паротурбинный цикл (а он и сейчас лежит в основе производства энергии на ЯЭУ), нетрудно добиться желаемого результата — преобразовать тепловую энергию в кинетическую энергию вращения турбины, а последнюю — в электроэнергию. Энергия — единственный целевой продукт установки, и генерируется энергия вовсе не путем химических превращений. Такова в несколько утрированной форме идеология создания первых ЯЭУ, и очевидно, что она не содержит никаких предпосылок, позволяющих отнести ЯЭУ к разряду химико-технологических систем. Между тем, уже на заре становления ядерной энергетики стало ясно, что:

1) в целях надежной, безопасной\* работы ЯЭУ необходимо активно использовать методический опыт и технические средства традиционной химической технологии (адсорбционные, фильтрующие и ионообменные системы очистки теплопередающей среды и конденсата, системы газоочистки и конденсации аэрозолей, методы и средства контроля и регулирования рН, электропроводности, концентрации специально вводимых добавок и нежелательных примесей и т. п.);

2) физикохимия внутриконтурных процессов ЯЭУ характеризуется рядом принципиальных специфических особенностей, обусловленных одновременным воздействием на вещества высоких давлений, температур, мощных радиационных полей и сильнодействующих гидродинамических факторов, которые в совокупности не имеют места ни в одной другой системе и полностью не могут быть воспроизведены в лабораторных условиях;

3) чистота используемых теплоотводящих сред, несмотря на их огромные объемы, должна поддерживаться на уровне, сопоставимом разве что только с чистотой материалов, используемых в производстве полупроводников. Так, например, массовое содержание железа в питательной воде ЯЭУ по существующим нормам должно во время всей кампании поддерживаться на уровне не выше  $10^{-6}$ , хлорид-ионов не выше  $4 \cdot 10^{-7}$ , меди не выше  $2 \cdot 10^{-7}$  %, а электропроводность не более  $0,1 \text{ мксм}^{-1}$ .

Первые же годы эксплуатации ЯЭУ вскрыли новые химико-технологические задачи, которые не имели аналогов в уже существующих производствах, — это химическая «отмывка» радиоактивных коррозионных отложений с внутренних поверхностей первого контура (деактивация) при обязательном условии сохранности основного конструкционного материала; переработка и локализация радиоактивных отходов; целенаправленное управление процессами внутриконтурного массопереноса с целью предотвращения оксидных отложений на теплопередающих поверхностях и уменьшения радиоактивного загрязнения систем вне активной зоны.

Существенно изменялась ситуация и по мере того, как ЯЭУ

---

\* В ядерной энергетике, пожалуй, впервые в истории развития промышленности был реализован принцип максимальной безопасности при наибольшей достижимой эффективности.

превращались из отдельных уникальных объектов в серийные крупные индустриальные сооружения, поскольку стало очевидным, что далеко не всегда технически самый простой путь решения проблемы (например, использование дефицитных конструкционных материалов или 100 %-ная очистка всех потоков теплоносителя для снижения коррозии и предотвращения шламообразования) является экономически приемлемым, и чем больше масштабы производства, тем выше роль экономических факторов. А это, в свою очередь, стимулировало поиск новых методологических подходов, зачастую весьма непростых с точки зрения существующего уровня фундаментальных знаний и подготовленности к практическому воплощению. В итоге научные представления о внутриконтурных процессах (преимущественно, правда, для ЯЭУ с водным теплоносителем) обогатились огромным эмпирическим материалом и усложнились — проблемы неравновесной термодинамики, статистической физики и кинетики были увязаны с вопросами квантовой механики, теории строения молекул, радиационной химии и радиохимии и многими другими.

К началу 70-х годов XX в. среди специалистов сформировалось обоснованное убеждение, что такие ключевые вопросы, как эффективность, надежность, безопасность и экономичность работы ЯЭУ, в значительной мере зависят от рационального решения химико-технологических задач, и успех может быть достигнут только при комплексном подходе к проблеме. Убедительным показателем признания важности некогда недооцениваемых проблем явилось издание в 70-х и начале 80-х годов ряда специальных монографий и пособий, организация национальных конференций (в том числе и в СССР), наконец, проведение под эгидой МАГАТЭ крупной международной конференции в ноябре 1982 г. и создание ряда международных координационных научно-исследовательских программ.

Новые экспериментальные данные, а еще в большей степени новые идеи и концепции требуют систематизации, осмысления и анализа в рамках обобщенной модели, что и послужило основным стимулом к написанию предлагаемого учебного пособия для вузов. При целенаправленной подготовке специалистов в системе высшей школы чрезвычайно важно иметь в виду, что рассматриваемая область знаний является междисциплинарной, т. е. включает в себя многие разделы физики, химии, учения о процессах и аппаратах, основы экономических знаний и др. Рассчитывать на энциклопедичность читателей или полагаться на то, что они смогут разрешить неизбежно возникающие вопросы, обратившись к многочисленным специальным монографиям, значило бы априори согласиться с тем, что многие важные положения будут поняты не до конца или неверно истолкованы. Поэтому, прежде чем приступить к описанию конкретных фактов, цифр, схем и доказательств (на которые опирается теория), чтобы привить читателю навыки практической работы, обрисовать существующее положение дел и возможные пути технического прогресса, авторы считают необходимым изложить теоретические аспекты основных процессов и явлений,

включающие необходимый минимум фундаментальных представлений из разных областей науки.

Термин «технология теплоносителей» в последние годы часто используется в отечественной и зарубежной литературе. В американской научной периодике, посвященной ядерной энергетике, выделен, например, специальный раздел Coolant technology; в СССР студентам ряда специальностей читается курс «Технология теплоносителей ЯЭУ». Однако было бы преждевременно утверждать, что формирование нового раздела общей химической технологии уже завершено и заголовков предлагаемой книги «Химическая технология теплоносителей ядерных энергетических установок» (ХТТ ЯЭУ) следует рассматривать прежде всего как желание авторов, чтобы такая наука была создана в ближайшие годы, и как стремление ускорить этот процесс. С этой же целью в гл. 1 настоящей книги приводится обоснование ключевого понятия и определение предмета исследования, а также краткий логико-семантический анализ основных понятий и терминов\*.

Авторы не стремились (в ограниченном объеме учебного пособия это и невозможно) с исчерпывающей полнотой изложить все фактические данные и существующие представления о механизмах физико-химических процессов в ядерных энергоустановках, о современных принципах управления или воплощения в инженерных вариантах многочисленных и не всегда адекватных технологических решений. В условиях бурного развития ядерной энергетике, когда сегодняшние, казалось бы оптимальные, технологические схемы завтра могут оказаться безнадежно устаревшими с точки зрения экономичности и степени технического совершенства, когда ясно просматривается перспектива внедрения термоядерной энергетике и крупномасштабных радиационно-технологических производств, для которых приемлемы далеко не все существующие решения, это и нецелесообразно. В настоящее время важнее заложить методическую базу, определить возможность и целесообразность обобщения различных положений фундаментальной науки в рамках ХТТ ЯЭУ, обосновать ясно осознанное специалистами положение о бесперспективности решения технологических проблем утилизации энергии распада атомного ядра в контексте частных, не связанных между собой задач.

ХТТ ЯЭУ в данной книге рассматривается комплексно, т. е. как совокупность основных процессов, операций, приемов, связанных с внутриконтурными физико-химическими процессами, радиационными и радиолитическими эффектами, поддержанием примесей в теплоносителе в соответствии с действующими нормами, дезактивацией контуров в сборе и оборудования и, как завершающий этап, с локализацией всех образующихся при эксплуатации и ремонте ЯЭУ радиоактивных отходов.

\* Допуская, что не все определения бесспорны, авторы, тем не менее, надеются, что они окажутся полезными для правильного восприятия изложенного материала и разработки в дальнейшем аргументированной методической базы для обсуждаемой выше практически важной химической технологии — ЯЭУ.

## ЦЕЛИ, ЗАДАЧИ И ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ ТЕПЛОНОСИТЕЛЕЙ ЯЭУ

---

Среди химико-технологических проблем, непосредственно связанных с эксплуатацией ЯЭУ, можно выделить три основных: 1) обеспечение целостности оболочек твэлов, теплообменников и другого оборудования путем снижения химической агрессивности контактирующей с ним среды, предотвращения попадания загрязнений в активную зону реактора, предотвращения «зарастания» активной зоны отложениями коррозионного происхождения; обеспечение надежного и интенсивного теплообмена, а также минимальных уровней загрязнения радионуклидами рабочей среды и металлических поверхностей трубопроводов и оборудования; 2) дезактивация систем и оборудования ЯЭУ; 3) переработка и локализация радиоактивных отходов (РО).

Рациональное решение этих задач не только гарантирует безопасность работы энергоустановки, но и позволяет улучшать технико-экономические показатели ЯЭУ\* и имеет большое социальное значение, поскольку очевидно, что снижение уровня радиоактивного фона оборудования закономерно приводит к улучшению условий труда эксплуатационного и ремонтного персонала, а уменьшение объема и надежная локализация радиоактивных отходов — необходимое условие минимизации радиационного воздействия ядерной энергетики на окружающую среду.

Каждая из перечисленных проблем имеет ряд специфических особенностей материаловедческого и технологического плана (включая физико-химическую сущность процессов и аппаратурное оформление). Однако методологически все они тесно взаимосвязаны и представляют собой неразрывные звенья одной цепи. Действительно, процессы коррозионного разрушения оболочек твэлов и металлических поверхностей первого контура энергетических реакторов обусловлены прежде всего взаимодействием конструкционных материалов с теплоносителем; состав растворенных и взвешенных продуктов коррозии, эффективность образования, состав, структура и активность коррозионных отложений также определяются преимущественно природой и свойствами теплоносителя и конструкционных материалов. Таким образом, достижимая степень надежности работы энергоустановки, периодичность и технология

---

\* Например, за счет увеличения степени выгорания ядерного топлива, повышения коэффициента использования мощности энергоустановок путем увеличения сроков межремонтной кампании, повышения долговечности оборудования и др.

дезактивации, выбор методов обращения с радиоактивными отходами диктуются в конечном счете физической химией взаимодействия теплоносителя с материалами оболочек твэлов и оборудования ЯЭУ, а оптимальное решение любой из перечисленных выше задач может быть достигнуто только при комплексном охвате проблемы в рамках единой междисциплинарной отрасли знаний. Имея в виду, что первопричиной разрушения металлических поверхностей, образования радиоактивного шлама и газообразных радионуклидов являются гетерогенные процессы с участием теплоносителя — его термолиз, радиоллиз и радиохимические превращения, а также учитывая роль теплоносителя в достижении главной цели (производстве «ядерной» энергии), техническую сложность, взаимосвязанность и экономическую значимость комплекса методов, процессов и аппаратов, которые используются для поддержания кондиций теплоносителя на требуемом уровне, разумно определить эту отрасль знаний как химическую технологию теплоносителей ЯЭУ.

### 1.1. ОБОСНОВАНИЕ КЛЮЧЕВОГО ПОНЯТИЯ

Прежде чем сформулировать сущность ХТТ ЯЭУ, определить предмет исследования и внести систему взаимосогласованных понятий, объективно отвечающих сумме накопленных знаний, необходимо разобраться с рядом ограничений методического и логикосемантического плана. Так, традиционное, выверенное временем определение химической технологии в целом — это ее определение как науки о наиболее экономичных методах и процессах переработки сырых природных материалов в предметы потребления и (или) средства производства. Назначение любой ЯЭУ — производство энергии. Является ли теплоноситель средством производства энергии? Да, несомненно. Тепло, выделяемое в результате ядерных реакций, невозможно непосредственно утилизировать в виде электрической или термической энергии (последнее связано с проникающей радиацией, сопровождающей термовыделение в твэлах). Необходимо иметь вещество, способное передавать тепло ядерных превращений в преобразующие устройства, — теплоноситель. Поэтому теплоноситель с полным основанием можно считать средством производства энергии. Далее, справедливо ли утверждение, что для создания теплоносителя необходимо перерабатывать сырые природные материалы? Вопрос правомерен, поскольку водный теплоноситель, например, на первый взгляд — это всего лишь вода, содержащая в некоторых случаях контролируемые микродобавки. Однако никому не придет в голову называть карандашный грифель или древесный уголь алмазом, а природный алмаз — бриллиантом, хотя и то, и другое, и третье всего лишь углерод. Не будет преувеличением утверждать, что и водный теплоноситель столь же несхож с природной водой, как природный алмаз с бриллиантом. Для создания теплоносителя и поддержания его кондиций на требуемом уровне совокупно затрачиваются весьма значительные

средства и применяются сложные в техническом отношении методы и аппаратура. Итак, двух мнений быть не может: теплоноситель получают как продукт сложной переработки сырых природных материалов.

Наконец, известно, что центральное ядро общей химической технологии составляет учение об основных процессах и аппаратах химических производств, базирующееся на использовании законов механики, гидродинамики, термодинамики, массо- и теплопереноса и химической кинетики. Все многообразие процессов химической технологии распределяют, как правило, на пять основных классов: 1) гидродинамические, 2) тепловые, 3) диффузионные или массообменные, 4) механические, 5) химические. Нетрудно видеть, что химико-технологические процессы на ЯЭУ по признаку кинетических закономерностей можно также подразделять на группы:

1) гидродинамические — принудительная циркуляция теплоносителя и дезактивирующих растворов в контуре ЯЭУ, фильтрация теплоносителя и жидких радиоактивных отходов, осаждение и смыв с внутренних поверхностей контура взвешенных и коллоидных частиц, намыв фильтрующего материала и т. п.;

2) тепловые — нагрев теплоносителя и его охлаждение перед байпасной очисткой, выпаривание жидких радиоактивных отходов (ЖРО), конденсация пара и др.;

3) механические — гранулирование, фрагментация, прессование и транспортирование радиоактивных отходов, работа паровых турбин и т. п.;

4) массообменные — адсорбция, дистилляция и ионный обмен при очистке теплоносителя и переработке ЖРО, массоперенос взвешенных в теплоносителе продуктов коррозии, переход компонентов конструкционных материалов в теплоноситель в результате эрозии, радиолитическое газовыделение и т. п.;

5) физико-химические — коррозия как процесс гетерогенного взаимодействия теплоносителя с компонентами конструкционных материалов, селективное растворение оксидов при дезактивации ЯЭУ, радиационно-химические процессы в теплоносителе, конструкционных и ионообменных материалах, радиохимические реакции под действием ядерного излучения и др.

Таким образом, по формальным признакам термин «химическая технология теплоносителей ЯЭУ» вполне оправдан с семантической и методологической точки зрения. По сути же необходимость и перспективность интеграции отдельных направлений науки и техники на основе обобщенных концепций в рамках единой ХТТ ЯЭУ объективно predetermined генеральной конечной задачей — обеспечением эффективности, надежности, безопасности и экономичности работы ЯЭУ и теми практическими выгодами, которые подобный методологический подход позволяет достигнуть.

Итак, ХТТ ЯЭУ — раздел общей химической технологии, изучающий природу и механизмы гомогенных и гетерогенных физико-химических процессов в теплоносителе и продуктах его взаимодей-

ствия с конструктивными материалами; пути осуществления наиболее выгодного хода технологических операций, направленных на обеспечение оптимального режима эксплуатации ЯЭУ, снижение и ликвидацию последствий неизбежного техногенного влияния ЯЭУ на эксплуатационный персонал и окружающую среду, а также принципы проектирования соответствующих аппаратов и устройств в конкретных технико-экономических условиях ЯЭУ.

Введенное определение максимально приближено к общепринятому определению традиционной химической технологии, но содержит видовые отличия, присущие только ХТТ ЯЭУ. При формулировке ключевого понятия необходимо иметь в виду следующее. Во-первых, оптимальным может считаться только такой режим эксплуатации ЯЭУ (включая все вспомогательные системы), который обеспечивает максимальную надежность и безопасность при наибольшей производительности и экономичности. Во-вторых, известно, что любое производство в той или иной степени неизбежно оказывает негативное влияние как на человека, так и на среду его обитания. Полностью и окончательно исключить «техногенный риск» можно, лишь прекратив всякую технологическую активность, которая в конечном счете и обеспечивает прогресс человечества. Именно поэтому речь в определении идет не о принципиальном исключении техногенного влияния ЯЭУ, а только о разумно достижимой степени снижения вредного воздействия энергоустановок и рациональной технологии ликвидации последствий этого воздействия. В-третьих, разграничение изучаемых процессов на гомо- и гетерогенные представляется полезным (хотя и не обязательным) ввиду специфичности и высокой значимости гетерогенных реакций в ХТТ ЯЭУ и существенного различия в методических принципах решения технологических проблем в том и другом случае.

Основу химической технологии теплоносителей составляет активно формирующееся учение о физикохимии внутриконтурных процессов и химико-технологических аппаратах ЯЭУ, а ее специфическими особенностями являются прежде всего: 1) совместное влияние на механизмы и эффективность реакций таких сильнодействующих уже на молекулярном уровне факторов, как высокие температура ( $\sim 1200$  К), давление ( $\sim 10^6$  Па) и радиационные поля ( $\sim 10^{17}$  с $^{-1}$ ·см $^{-2}$  по нейтронам и порядка  $10^3$  Гр·с $^{-1}$  по ионизирующим компонентам излучения). Совокупное, полномасштабное их воспроизведение в лабораторных условиях, как правило, невозможно; 2) необходимость обеспечения рекордной по многим показателям чистоты теплоносителя при объемах последнего до нескольких десятков тысяч кубических метров; 3) работа практически на всех стадиях технологического цикла с радиоактивными веществами; 4) особые требования к ядерно-физическим характеристикам теплоносителя и используемых конструкционных материалов.

Генетическую связь между лабораторными исследованиями, укрупненными стендовыми испытаниями и промышленным производством можно проследить, представив совокупность важнейших про-

|             |  |   |
|-------------|--|---|
| I уровень   | Предмет исследования   | Конечная цель   |
|             | Радиолизитические реакции, окислительно-восстановительные процессы, радиохимические превращения, термоэлектрофоретические и зарядовые эффекты, термолит, термодинамика предельно разбавленных растворов, растворение твердых тел и газов в жидкостях, адсорбция, катализ в объеме вещества и на межфазной границе, ионный обмен, структурное изменение и деструкция твердых веществ, комплексобразование и др. | Разработка физических обоснованных моделей основных процессов, реализуемых на субатомном и молекулярном уровнях |
| II уровень  | Предмет исследования   | Конечная цель   |
|             | Адгезия, эрозия, массоперенос коллоидных и взвешенных частиц, теплообменные процессы, макросорбция, коагуляция и кристаллизация, газо-гидродинамические процессы, механическое дробление, намыв и выведение дисперсных материалов, фильтрация, отверждение жидких продуктов  | Создание обоснованных моделей макропроцессов ХТТ ЯЭУ  |
| III уровень | Предмет исследования   | Конечная цель   |
|             | Выбор (разработка) конструктивных материалов, конструирование аппаратуры, в том числе и основного контура ЯЭУ, разработка и конструирование средств контроля технологических параметров, выбор и технико-экономический анализ комплексной технологии   | Проектирование, изготовление и эксплуатация технологических систем  |

Рис. 1.1. Классификационная схема процессов и аппаратов ХТТ ЯЭУ

цессов и аппаратов ХТТ ЯЭУ в виде трех структурных уровней (рис. 4.1). При анализе этой упрощенной схемы важно понимать, что детальное выяснение механизма элементарного процесса на первом уровне может существенным образом повлиять непосредственно на конструкцию контура или отдельных аппаратов ЯЭУ, а конструктивные особенности контура, в свою очередь, могут влиять на механизм того или иного микропроцесса. Другими словами, в ХТТ ЯЭУ взаимосвязи между отдельными уровнями гораздо многообразнее и жестче детерминированы, чем в традиционной химической технологии (например, в производстве азотной кислоты)\*. Это обстоятельство, естественно, привносит серьезные сложности, но, с другой стороны, открывает заманчивую перспективу целенаправленного управления всем технологическим циклом путем продуманных изменений в одном из звеньев цепи, например, результаты исследований на зарубежных АЭС и отечественных ТЭЦ показывают, что коррекция свойств водного теплоносителя дозированием кислорода может привести к снижению скорости коррозии и как следствие к уменьшению радиационных нагрузок, возрастанию продолжительности межремонтной кампании, снижению потребностей в дезактивации и существенному уменьшению объема радиоактивных отходов на единицу произведенной энергии.

## 1.2. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И ТЕРМИНЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ ТЕПЛОНОСИТЕЛЕЙ ЯЭУ

Одно из основных понятий ХТТ — теплоноситель ЯЭУ — до сих пор не имеет строгого определения, возможно, потому, что смысл его интуитивно представляется достаточно ясным и бесспорным. Между тем известно, что логическое упорядочение существующих знаний и представлений в систему строго формализованных понятий и терминов учения является необходимым этапом его качественного развития. Понятийно-терминологический аппарат, присущий только данной области знаний, — это методический фундамент, позволяющий от описания массы разрозненных фактов переходить к обобщению и анализу экспериментальных данных в рамках обоснованных концепций.

Теплоносители различного состава широко используются в тепловой энергетике, холодильной, химической, нефтегазодобывающей промышленности и ряде других отраслей экономики. Независимо от сферы его применения теплоноситель по физико-химической сущности — это вещество, способное эффективно передавать тепло от

\* В общей химической технологии исходной базой для принятия материаловедческих, конструкторских и проектных решений является химизм процесса получения целевого продукта. Конечным целевым продуктом ЯЭУ является энергия, а ХТТ ЯЭУ призвана лишь обеспечить оптимальные условия функционирования установки. Эта цель достигается путем целенаправленного управления «естественными» процессами, т. е. процессами, predeterminedенными исходными принципами работы, конструкцией и материалами ЯЭУ. Именно поэтому и взаимосвязи между отдельными переделами ХТТ ЯЭУ носят иной характер.

нагревателя к воспринимающим устройствам или рассеивать его в окружающую среду (родовой признак). По функциональному же назначению, составу и свойствам (видовые признаки) теплоносители ЯЭУ различаются весьма существенно. Теплоноситель ЯЭУ, в частности, является средством производства утилизируемой энергии\* из энергии ядерных превращений, а особые требования к составу и свойствам теплоносителя ЯЭУ диктуются спецификой нагревателя — активной зоны ядерного реактора. Как средство производства энергии теплоноситель — необходимый элемент современных ЯЭУ, и в то же время он является одним из основных факторов потенциальной нестабильности работы энергоустановок. Эта двойственность теплоносителя — объективно существующая реальность, и понимание ее во многом предопределяет правильную восприятие роли и значимости ХТТ ЯЭУ в общей проблеме развития ядерной (термоядерной) энергетики.

Итак, теплоноситель ЯЭУ — средство производства утилизируемой энергии из энергии ядерных превращений, представляющее собой вещество, способное обеспечить эффективную теплопередачу от нагревателя к воспринимающим устройствам при высокой степени надежности и безопасности работы ядерной энергоустановки.

В предлагаемом определении учтены функциональное предназначение теплоносителя ЯЭУ, его физико-химическая сущность и потенциальная опасность. Определение отражает главный принцип ядерной энергетики — максимальную надежность и безопасность при наибольшей достижимой эффективности и экономичности. Надежность и безопасность обеспечиваются в конечном счете малой химической агрессивностью теплоносителя, его радиационной и термической стабильностью и т. п. Однако включить эти детали в определение, сохранив при этом лаконичность последнего, практически невозможно. Так, например, нелепо называть жидкий натрий химически инертным веществом. Необходимо тут же указать, по отношению к какому материалу он проявляет эту инертность. Нельзя постулировать, что теплоноситель ЯЭУ непременно должен быть термодинамически стабилен, поскольку использование в качестве теплоносителя, например, диссоциирующих газов ( $N_2O_4$ ) как раз и основано на их термической нестабильности. Такие важнейшие требования к теплоносителю, как высокая теплопроводность, теплоемкость и температура кипения, достаточно полно отражаются фразой «способность обеспечить эффективную теплопередачу». И, наконец, может возникнуть вопрос: почему в определении не подчеркивается, что тепло отводится от активной зоны реактора? На самом деле это обстоятельство косвенно учтено («...из энергии ядерных превращений»). Однако в условиях второго (*n*-го) контура тепло в паро- или теплогенерирующие системы установки может передаваться теплоносителем от теплообменных устройств. Стоит ли при этом называть, как это иногда делается, теплопроводящую среду рабочим телом? Думается, что нет, поскольку и по роду, и по видовым признакам — это теплоноситель. А раз так, то в определении разумно ограничиться термином «нагреватель» или «источник тепла», имея в виду и активную зону, и теплообменные устройства.

---

\* То есть электрической или термической энергии, которая непосредственно может быть использована в промышленности, сельском хозяйстве и быту.

Одним из критических факторов в ядерной энергетике (как, впрочем, и в большинстве других отраслей промышленности) является коррозия. Основная причина коррозии материалов контура ЯЭУ — гетерогенные взаимодействия на межфазной границе теплоносителя с металлом, а ее следствия весьма многочисленны и разнообразны. Так, коррозионные разрушения материала теплообменников, парогенераторов и другого «неядерного» оборудования в значительной мере влияют на надежность и КИМ ядерных энергоустановок; отложения продуктов коррозии на поверхностях тепловыделяющих сборок нарушают процессы теплопередачи, что в принципе может привести к разгерметизации твэлов и выходу продуктов деления ядерного топлива в теплоноситель со всеми вытекающими последствиями; именно активированные продукты коррозии обуславливают радиоактивное загрязнение трубопроводов и оборудования вне активной зоны, что влечет за собой необходимость периодической дезактивации контура и как следствие создание системы переработки и локализации радиоактивных отходов и т. д.

В последние годы специалистами остро осознана необходимость коренной переработки основных терминов и определений науки о коррозии. Во всяком случае, ясно, что ранее применяемая терминология уже не соответствует современному состоянию физической химии. В настоящее время существуют две принципиально различные точки зрения на сущность коррозии, которые наиболее удачно сформулированы в работах В. М. Новаковского и В. В. Романова с соавторами. В первом случае предлагается считать коррозию понятием объективным, определяемым относительно к его последствиям и по сути своей объединяющим широкий специальный круг физико-химических процессов, во втором — суть коррозии заключается только в потере рабочих свойств металлического материала, приводящей к уменьшению работоспособности изделий или снижению безопасности их эксплуатации. Хотя второе определение более близко к привычному, традиционному восприятию коррозии, в дальнейшем будем пользоваться понятиями, введенными В. М. Новаковским:

**коррозия металлов** — гетерогенный физико-химический процесс, состоящий в переходе компонентов металла или сплава в соединения с компонентами среды, что проявляется в изменениях свойств и количества металла и среды, а иногда и в разрушении металла;

**коррозионная система** — совокупность фаз, физические или химические переменные которых влияют на коррозию;

**фронт коррозии** — поверхность, ограничивающая со стороны среды объем металла, не имеющего коррозионных повреждений;

**глубина коррозии** — нормальная координата наблюдаемой точки фронта коррозии, отсчитываемая от исходной поверхности (м);

**скорость коррозии** — скорость воображаемого непрерывного движения, при которой наблюдаемая точка фронта коррозии

за время наблюдения продавинулась бы в металл на глубину, равную фактически наблюдаемой ( $m \cdot c^{-1}$ );

коррозионный расход — отнесенная к площади коррозионного контакта производная по времени массы металла, прошедшего в соединение ( $kg \cdot m^{-2} \cdot c^{-1}$ ).

Одним из важных переделов ХТТ ЯЭУ является дезактивация энергоустановок. Понятие «дезактивация» (релаксация) широко используется в общей физике и химии. Смысл его — переход атомов, молекул, ионов, а также квазичастиц типа электронов, дырок и экситонов из колебательно- или электронно-возбужденных состояний в основное. В ядерной энергетике термин «дезактивация» возник как производное от понятия «радиоактивность» (или жаргонного — «активность») и означает целенаправленное снижение уровня радиоактивного излучения от тех или иных объектов с помощью технологической очистки загрязненных радиоактивными изотопами поверхностей\*. Если иметь в виду внутренние поверхности ЯЭУ, непосредственно контактирующие с теплоносителем (активная зона, контур многократной принудительной циркуляции, теплообменники и др.), то дезактивация преследует и другую, не менее важную цель — восстановление теплофизических характеристик оборудования путем удаления оксидных коррозионных отложений и других поверхностно связанных веществ с низкой теплопроводностью (например, соединений кремния).

Основными требованиями к технологии дезактивации являются: гарантированная целостность основного конструкционного материала; обеспечение его пассивности к коррозии в последдезактивационный период; максимальный коэффициент снижения интенсивности излучения при минимальном объеме образующихся радиоактивных отходов. При этом химический состав отходов (определяемый в основном составом дезактивирующих композиций) должен обеспечивать технологичность и экономичность их переработки.

Радиоактивными отходами называют изделия, материалы, вещества и биологические объекты, загрязненные радиоактивными изотопами в количестве, превышающем размеры, установленные действующими нормами и правилами, и не подлежащие дальнейшему использованию в конкретном производстве.

Общепринятый термин «обращение» с радиоактивными отходами включает в себя методы, технологию и соответствующее оборудование для сбора, классификации, транспортирования, временного хранения, переработки и захоронения РО. Обращение с РО основано на трех принципах:

1) разбавление и рассеивание в окружающей среде отходов эффуентов, содержащих радионуклиды в количествах ниже пределов, разрешенных исходя из радиологической безопасности\*\*;

---

\* В англоязычных странах используется термин decontamination, что дословно означает: очистка, освобождение от загрязнений.

\*\* Эти пределы основаны на рекомендациях Международной комиссии по радиологической защите (МКРЗ).

2) выдерживание отходов, которые содержат только короткоживущие нуклиды, для понижения их активности;

3) концентрирование и фиксация тех отходов, которые содержат значительные количества долгоживущих радионуклидов.

### 1.3. ТРЕБОВАНИЯ К ТЕПЛОНОСИТЕЛЯМ ЯЭУ, ИХ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ОСОБЕННОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ

С учетом специфических особенностей работы ЯЭУ и функционального предназначения идеальный теплоноситель должен обладать следующими основными свойствами:

1) высокой удельной теплоемкостью, теплопроводностью и плотностью, так как эти показатели определяют в конечном счете эффективность теплообмена, возможность минимизации поверхностей теплообмена активной зоны и парогенераторов, а также расход энергии на циркуляцию теплоносителя;

2) высокой температурой кипения и низкой температурой плавления, от которых зависят давление в контуре и соответственно надежность и удобство эксплуатации ядерной энергоустановки;

3) термостойкостью, отвечающей условиям теплового режима работы активной зоны реактора;

4) низкой химической активностью и коррозионной агрессивностью по отношению к конструкционным материалам контура;

5) пожарной безопасностью и нетоксичностью;

6) высокой степенью чистоты для предотвращения наведенной активности;

7) малым сечением захвата тепловых нейтронов и высокой замедляющей способностью\*;

8) высокой радиационной стойкостью и малой активируемостью под действием нейтронов и высокоэнергетического фотонного излучения (если нельзя предотвратить образование радионуклидов вообще, желательно, чтобы они обладали малым периодом полураспада).

На практике при выборе теплоносителя руководствуются еще и типом реактора, конструкционными материалами, возможностью получения наибольшего КПД установки и экономическими показателями.

Перечень применяемых или перспективных для применения теплоносителей, а также их основные физико-химические свойства приведены в табл. 1.1.

Обычная и тяжелая вода получили наиболее широкое распространение в качестве теплоносителей ЯЭУ (свыше 90 % всех реакторов охлаждаются водой). Очевидными достоинствами воды являются доступность, дешевизна «сы-

\* Замедляющая способность — произведение макроскопического сечения рассеяния нейтронов  $\Sigma_s$  на среднелогарифмическую потерю энергии нейтрона при одном соударении  $\xi$ . Коэффициент замедления определяется как отношение замедляющей способности к макроскопическому коэффициенту нейтронов  $\Sigma_a$ .

№ Таблица 1.1. Основные свойства теплоносителей

| Теплоноситель   | Теплопроводность,<br>ккал/(м·ч·°C) | Теплоемкость,<br>ккал/(кг·°C) | Температура<br>плавления,<br>°C | Температура<br>кипения,<br>°C | Плотность, г/см <sup>3</sup>     | Сечение<br>захвата теп-<br>ловых нейтро-<br>нов σ, б | Давление пара, МПа |
|---|------------------------------------|-------------------------------|---------------------------------|-------------------------------|----------------------------------|--|--------------------|
| H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>   | 0,58 (80 °C)                       | 1 (20° C)                     | 0                               | 100                           | 0,998 (20 °C)                    | 0,6  | 22,115 (374 °C)    |
| D <sub>2</sub> O <sub>2</sub>   | 0,58 (80 °C)                       | 1,004 (20°C)                  | 3,82                            | 101,43                        | 1,106 (20 °C)                    | 0,009  | 21,83 (371 °C)     |
| Дифенил и дифениль-<br>ная смесь [даутерм:<br>26,5 % (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> и 73 %<br>(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> O] | 0,083 (80 °C)                      | 0,7                           | 70                              | 256                           | 0,8 (350 °C)                     | 0,3  | 0,37 (325 °C)      |
| o-Терфенил  | 0,085 (350 °C)                     | 0,7                           | 57                              | 332                           | 0,8—0,9 (350 °C)                 | 0,3  | 0,08(325 °C)       |
| p-Терфенил  |                                    |                               | 213                             | 432                           |                                  |  | 0,03(325 °C)       |
| m-Терфенил  |                                    |                               | 87                              | 365                           |                                  |  |                    |
| Na  | 59,1 (400 °C)                      | 0,3055 (400 °C)               | 97,7                            | 883                           | 0,93 ( <i>t</i> <sub>пл</sub> )  | 0,52   | —                  |
| K   | 34 (400 °C)                        | 0,1826 (400 °C)               | 64                              | 776                           | 0,82 ( <i>t</i> <sub>пл</sub> )  | 1,97   | —                  |
| Li  | 40,5 (400 °C)                      | 1,034 (400 °C)                | 180,5                           | 1350                          | 0,61 ( <i>t</i> <sub>пл</sub> )  | 71   | —                  |
| Na—K  | 23,1 (400 °C)                      | 0,2512 (400 °C)               | 18,9                            | 825                           | 0,89 ( <i>t</i> <sub>пл</sub> )  | 0,96   | —                  |
| Pb  | 13 (400 °C)                        | 0,0352 (400 °C)               | 327,6                           | 1745                          | 10,7 ( <i>t</i> <sub>пл</sub> )  | 0,17   | —                  |
| Bi  | 13,4 (400 °C)                      | 0,0354 (400 °C)               | 271                             | 1552                          | 10 ( <i>t</i> <sub>пл</sub> )    | 0,034  | —                  |
| Pb—Bi   | 9,74 (400 °C)                      | 0,035 (400 °C)                | 125                             | 1670                          | 10,4 ( <i>t</i> <sub>пл</sub> )  | —  | —                  |
| Hg  | 10,85 (400 °C)                     | 0,0329 (400 °C)               | —38,8                           | 356,7                         | 13,7 ( <i>t</i> <sub>пл</sub> )  | 374  | —                  |
| Ga  | 25,2 (20 °C)                       | 0,082 (400 °C)                | 29,8                            | 2205                          | 5,904 ( <i>t</i> <sub>пл</sub> ) | 2,71   | —                  |
| Sn  | 28,4 (400 °C)                      | 0,05 (400 °C)                 | 231,9                           | 2620                          | 6,835 (400 °C)                   | —  | —                  |
| He  | 0,235 (400 °C)                     | 1,243 (0—500 °C)              | —                               | —                             | 7·10 <sup>-8</sup> (400 °C)      | Ничтожно   | —                  |
| CO <sub>2</sub>   | 0,04 (400 °C)                      | 0,262 (400 °C)                | —                               | —                             | 8·10 <sup>-4</sup>               | 0,002  | —                  |
| Воздух  | 0,033 (200 °C)                     | 0,26 (200 °C,<br>9,866 МПа)   | —                               | —                             | 7,5·10 <sup>-4</sup><br>(200 °C) | 1,4  | —                  |
| H <sub>2</sub>  | —                                  | 3,39 (25 °C)                  | —                               | —                             | —                                | 0,31   | —                  |

рого» продукта, малая вязкость, относительно высокие теплоемкость и теплопроводность, замедляющая способность и радиационная стойкость\*. К недостаткам относятся высокое сечение захвата тепловых нейтронов, высокое давление пара при сравнительно низкой температуре насыщения (8,6 МПа при 573 К) и очень высокая коррозионная агрессивность воды при  $T < 370$  К. Именно поэтому удобный во многих отношениях алюминий можно применять в качестве конструкционного материала водоохлаждаемых реакторов при температурах до 370 К, цирконий — до 570 К и лишь нержавеющую сталь — свыше 570 К.

Жидкометаллические теплоносители можно и целесообразно применять в реакторах с высокотемпературным режимом эксплуатации. Жидкие металлы могут циркулировать в условиях высокой температуры при сравнительно малых давлениях, обладают удовлетворительными теплопередающими свойствами, а натрий, кроме того, имеет меньшее по сравнению с  $H_2O$  сечение захвата нейтронов, обладает более низкой коррозионной агрессивностью (что расширяет спектр применяемых конструкционных материалов), почти не реагирует с ураном (вследствие чего в случае нарушения покрытия твэла коррозия урана в жидком Na протекает достаточно медленно) и требует весьма умеренных затрат энергии на перекачку по контуру.

Преимущество калия перед натрием — более низкая температура плавления, однако сечение захвата тепловых нейтронов (и, следовательно, возможность активации) почти в 4 раз выше (табл. 1.1).

Литий обладает лучшими, чем натрий и калий, теплопередающими свойствами, но высокий процент содержания  $^6Li$  (7,4 %), который является эффективным поглотителем тепловых нейтронов, ограничивает его применение в качестве теплоносителя.

Висмут и его сплавы со свинцом примечательны тем, что могут растворять металлическое ядерное топливо. Это свойство позволяет использовать их как основу для жидкометаллических топливных систем, которые одновременно выполняют функции теплоносителя. Тем не менее из-за неблагоприятных теплофизических и химических характеристик в энергетических реакторах висмут в настоящее время не получил широкого распространения.

Ртуть непригодна для использования в реакторах на тепловых нейтронах из-за высокого сечения захвата последних изотопами  $^{199}Hg$  и  $^{196}Hg$ . Однако поглощение ртутью быстрых нейтронов сравнительно невелико, что делает ее перспективной (в особенности в сочетании с водой) в качестве теплоносителя «быстрых» реакторов.

Галлий в жидком состоянии чрезвычайно реакционноспособен, а под действием нейтронного облучения из него с высокой эффективностью образуются радиоактивные изотопы.

Образование радионуклидов под действием нейтронов — общий специфический недостаток жидкометаллических теплоносителей.

Газовые теплоносители ценны прежде всего тем, что позволяют получать на выходе из реактора высокие температуры. При этом экономичным становится применение газовых турбин и существенно расширяются возможности применения «ядерной» энергии — в металлургии, химической промышленности, для получения новых энергоносителей и т. п.

\* Следует учитывать, что при малом интегральном радиационно-химическом выходе разложения воды вторичные эффекты радиолиза могут оказывать серьезное влияние на условия эксплуатации и безопасность ЯЭУ (см. гл. 2).

Гелий в химическом отношении совершенно пассивен, он не взаимодействует ни с одним из известных простых или сложных веществ. По своим ядерным и физико-химическим свойствам гелий является одним из лучших газовых теплоносителей. Поглощение тепловых нейтронов гелием чрезвычайно мало, и наведенная активность в чистом гелиевом теплоносителе практически не наблюдается. В реальных условиях его радиоактивность может быть обусловлена диффузией продуктов деления и присутствием примесей, например азота и аргона. Сам по себе гелий не вызывает коррозии, но практически всегда содержит агрессивные примеси, химическая активность которых сильно возрастает с увеличением температуры. Гелий обладает рекордной среди газов теплопроводностью, но его молярная теплоемкость ниже, чем у азота, воздуха и диоксида углерода.

Поэтому для аккумуляции значительного количества тепла в гелии необходимо иметь большой перепад температур на входе и выходе реактора. К недостаткам гелия-теплоносителя следует отнести его высокую проникающую способность, приводящую к значительным утечкам. Кроме того, гелий является дорогостоящим.

Углекислый газ нашел широкое применение в ядерной энергетике благодаря своим удовлетворительным ядерным и теплофизическим характеристикам. Он имеет малое эффективное сечение захвата тепловых нейтронов. При давлении, близком к атмосферному,  $\text{CO}_2$  практически не разлагается под действием излучения. С увеличением давления устойчивость  $\text{CO}_2$  уменьшается, и уже при давлении 1 МПа его разложение становится заметным. Углекислый газ имеет сравнительно низкие критические давление и температуру (7,3 МПа и 284 К), и поэтому при охлаждении или сжатии он легко переходит в жидкое состояние. Жидкий  $\text{CO}_2$  разлагается под действием излучения значительно более интенсивно, чем газообразный.

Одним из перспективных газовых теплоносителей для реакторов на быстрых нейтронах является четырехокись азота. В твердом состоянии это соединение существует исключительно в виде молекул  $\text{N}_2\text{O}_4$ . В жидкости происходит частичная диссоциация молекул; в паре при 370 К содержание  $\text{NO}_2$  увеличивается до 90 %; при температуре выше 410 К наступает полная диссоциация — равновесие устанавливается за  $10^{-6}$ — $10^{-8}$  с. В дальнейшем за  $10^{-4}$ — $10^{-1}$  с (в зависимости от условий) происходит разложение  $2\text{NO}_2 \rightleftharpoons 2\text{NO} + \text{O}_2$ . В присутствии воды смесь оксидов по окислительной способности сравнима с бромом, поэтому требуется тщательное осушивание теплоносителя. Средняя эффективная теплопроводность  $\text{N}_2\text{O}_4$  в 6—9 раз превышает теплопроводность  $\text{CO}_2$ , а затраты энергии на его прокачку значительно ниже, чем для He и  $\text{CO}_2$ . Физико-химические свойства  $\text{N}_2\text{O}_4$  дают возможность создать термодинамический цикл по конденсационному принципу с регенеративным подогревом теплоносителя до газового состояния. Следует отметить, что этот теплоноситель крайне токсичен (ПДК =  $10^{-6}$  ppm).

Органические теплоносители, среди которых наиболее изучены полифенилы, характеризуются значительно большей по сравнению с водой замедляющей способностью, низким давлением пара и малой коррозионной активностью по отношению к ряду металлов. Так, например, дифенил, не содержащий примесей, практически не взаимодействует с ураном и его сплавами до 630 К, инертен по отношению к углеродистым и легированным сталям, алюминию и спеченному алюминиевому порошку. Правда, цветные металлы (медь, латунь, бронзы) и чугун не удерживают дифенильную смесь из-за ее высокой проницаемости; магний сильно окисляется за счет наличия в дифенильном теплоносителе сле-

дов воды (около 0,04 %), а цирконий разрушается вследствие гидрирования. Появление водорода — следствие термического и радиационного разложения полифенилов.

Воздействие высокоэнергетического излучения приводит, помимо появления водорода, метана и других простых углеводородов, к заметному изменению теплофизических характеристик теплоносителя и образованию полимерных соединений, ухудшающих теплопередачу в активной зоне. В настоящее время также используется ряд других органических теплоносителей.

## ГЛАВА 2

# ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ВНУТРИКОНТУРНЫХ ПРОЦЕССОВ В ЯЭУ

Особенности физикохимии внутриконтурных процессов и технологических принципов управления этими процессами определяются в основном совокупным влиянием высокоэнергетического излучения, давления, температуры и гидродинамических факторов. Полномасштабное адекватное воспроизведение реальной ситуации в лабораторных или стендовых условиях зачастую невозможно, и нередко практические решения в ядерной энергетике принимаются на основе систематизации, обобщения и анализа эксплуатационных данных действующих ЯЭУ. Это обстоятельство в ряде случаев приводит к невозможности однозначного определения природы элементарных механизмов тех или иных процессов\*, что создает неопределенность при выборе оптимальных инженерных вариантов технологии. Не считаться с этим нельзя, но и представлять, что эмпиризм — единственное, на чем базируется ХТТ ЯЭУ, абсолютно неверно. Пожалуй, ни в одной отрасли промышленности фундаментальная наука не играет такой важной роли, как в ядерной энергетике, становление которой — один из немногих примеров, когда наука и производство шагают в ногу и результаты теоретических исследований тут же находят воплощение в промышленных устройствах и аппаратах. Именно поэтому принципиальным и неперемным требованием к молодому технологу, конструктору, проектировщику или оператору ЯЭУ является глубокое знание природы, физико-химической сущности процессов, на которых базируется производство «ядерной» энергии.

## 2.1. РАДИАЦИОННАЯ ФИЗИКОХИМИЯ ВНУТРИКОНТУРНЫХ ПРОЦЕССОВ

Принцип работы ядерного реактора, основы любой ЯЭУ, базируется на преобразовании энергии, выделяющейся в результате деления ядер, в тепло. В момент деления ядра горючего (при ис-

\* Так, несмотря на 30-летнюю историю развития ядерной энергетике, до сих пор при описании механизма отложения продуктов коррозии на теплопередающих поверхностях твэлов используется около десятка альтернативных моделей.

пользовании, например,  $^{235}\text{U}$ , происходит образование двух осколков с массовыми числами 95 и 138 и двух нейтронов) возникает тепловой пик, вызванный торможением разлетающихся осколков, элементарных частиц и  $\gamma$ -квантов, кинетическая энергия которых преобразуется во внутреннюю энергию окружающего вещества, что в конечном счете и обеспечивает тепловые эффекты в теплоносителе. Таким образом, процесс получения утилизируемой энергии на ЯЭУ принципиально и неразрывно связан с излучением мощного потока высокоэнергетических частиц сложного состава. В частности, следует учитывать:

1) мгновенные нейтроны деления, которые испускаются за время  $\sim 10^{-14}$  с в количестве 2,47—2,91 нейтр./дел. (в зависимости от ядерного топлива) со средней энергией около 2 МэВ;

2) запаздывающие нейтроны, эмитируемые некоторыми продуктами деления; период их полураспада колеблется от 0,23 до 55,7 с, энергия — от 250 до 670 кэВ, а общий выход составляет  $\sim 0,75$  полного числа нейтронов деления;

3) мгновенное  $\gamma$ -излучение возбужденных ядер основного горячего с энергией до 6 МэВ;

4)  $\gamma$ -излучение продуктов деления с энергией до 3 МэВ;

5) захватное  $\gamma$ -излучение с энергией от 1 до 10 МэВ, а также протоны, дейтроны, электроны, позитроны,  $\alpha$ -частицы и ядра отдачи.

Поскольку известно, что энергии связи молекул и потенциалы ионизации атомов имеют значения от единиц до десятков электронвольт, взаимодействие эмитируемых ядерным топливом частиц с теплоносителем и конструкционными материалами должно, очевидно, вызывать химические превращения в веществе, которые могут оказаться весьма существенными при эксплуатации ЯЭУ и, во всяком случае, должны учитываться в процессе создания энергоустановок.

### 2.1.1. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ РАДИАЦИОННОЙ ФИЗИКОХИМИИ

Воздействие, оказываемое на объект частицами или фотонами высокой энергии, можно в общем случае свести к передаче энергии электронным оболочкам (за исключением ядерных процессов) и, в частности, к ионизации атомов и молекул. Все виды излучения, вызывающие ионизацию, объединяются под общим названием ионизирующего излучения. При этом целесообразно различать непосредственно и косвенно ионизирующее излучение.

Непосредственно ионизирующие частицы — это заряженные частицы (электроны, протоны,  $\alpha$ -частицы и т. п.), кинетическая энергия которых достаточна для ударной ионизации атомов вещества.

Косвенно ионизирующие частицы — незаряженные частицы (нейтроны, фотоны,  $\gamma$ -кванты), которые высвобождают в веществе непосредственно ионизирующие частицы или приводят к ядерным превращениям.

Хотя фотоны и способны вызывать непосредственную ионизацию путем фотоэффекта или комптоновского рассеяния, их относят к косвенно ионизирующим частицам, поскольку число актов прямой ионизации незначительно по сравнению с числом актов ионизации, вызванных вторичными электронами.

Поглощенная доза есть производная

$$D = \frac{dE}{dm} = \frac{1}{\rho} \frac{dE}{dV},$$

где  $dE$  — энергия, переданная ионизирующим излучением материалу объема  $dV$ ;  $dm = \rho dV$  — масса материала плотностью  $\rho$  в этом элементе объема. Единица поглощенной дозы 1 грэй = 1 Дж·кг<sup>-1</sup> = 100 рад.

Мощность поглощенной дозы — производная поглощенной дозы по времени

$$P_d = \frac{dD}{dt}.$$

Единица мощности 1 Гр·с<sup>-1</sup> = 1 Вт·кг<sup>-1</sup>.

Ионизационная доза излучения — это величина, определяемая как

$$J = \frac{dQ}{dm_L} = \frac{1}{\rho_L} \frac{dQ}{dV},$$

где  $dQ$  — электрический заряд ионов одного знака, генерированных под действием ионизирующего излучения в объеме воздуха  $dV$ ;  $dm_L = \rho_L dV$  — масса воздуха плотностью  $\rho_L$  в элементе объема  $dV$ .

Единица мощности ионизационной дозы ( $j = \frac{dJ}{dt}$ ), А·кг<sup>-1</sup>.

Экспозиционная доза излучения (только для фотонного излучения) — это величина, определяемая как

$$X = \frac{dQ}{dm_L} = \frac{1}{\rho_L} \frac{dQ}{dV},$$

где  $dQ$  — сумма электрических зарядов всех ионов одного знака, созданных в воздухе в объеме  $dm_L$  действием всех вторичных электронов, высвобожденных фотонами, при условии их полного торможения в воздухе. Единица дозы излучения Кл·кг<sup>-1</sup>.

Линейная передача энергии (ЛПЭ) — энергия, передаваемая частицей на единицу длины пути в веществе ( $-dE/dx$ ). ЛПЭ является функцией скорости и заряда ионизирующей частицы, единица ЛПЭ эВ·А<sup>-1</sup>.

Радиационно-химический выход — число молекул вещества  $n$ , претерпевших превращение при поглощении средой 100 эВ энергии:

$$G = 100n/E,$$

где  $G$  — по определению величина интегральная. Истинный выход реакции определяется как

$$g = 100dn/dE,$$

и связь между ними задается соотношением

$$G = \frac{1}{t} \int_0^t g dt.$$

Связь между радиационно-химическим выходом и традиционными кинетическими параметрами реакции ( $v = du/dt$ ,  $N$  — количеством атомов облучаемого вещества,  $k$  — константой скорости радиационно-химической реакции) иллюстрируется табл. 2.1.

Таблица 2.1. Зависимость выхода радиационно-химической реакции от продолжительности облучения\*

| Порядок реакции | $G$                            |   |  |
|-----------------|--------------------------------|---|--|
|                 | при постоянном числе атомов    | при выводе продуктов реакции из зоны      | при наличии обратных реакций                               |
| 0               | $\frac{k}{\alpha N}$           | $\frac{1}{\alpha t} \ln \frac{N}{N - kt}$ | $\frac{k_1 - k_2}{\alpha N}$                               |
| 1               | $\frac{1 - e^{-kt}}{\alpha t}$ | $\frac{k}{\alpha}$                        | $\frac{k_1}{\alpha t (k_1 + k_2)} [1 - e^{-(k_1 + k_2)t}]$ |

\*  $k$  — константа скорости радиационно-химической реакции;  $\alpha = Ad\delta$ , где  $A$  — активность излучателя;  $\delta$  — геометрический фактор, обусловленный конфигурацией и взаимным расположением источника излучения и поглотителя;  $\sigma$  — коэффициент, характеризующий свойства среды.

## 2.1.2. ПРИНЦИПЫ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ИОНИЗИРУЮЩЕГО ИЗЛУЧЕНИЯ С ВЕЩЕСТВОМ

**Нейтроны.** Не имея заряда, они непосредственно не ионизируют вещество и взаимодействуют преимущественно с атомными ядрами\*. Ионизация же осуществляется продуктами взаимодействия нейтронов с ядром: протонами, тяжелыми ионами и  $\gamma$ -квантами. По энергиям нейтроны достаточно условно подразделяются на медленные (0–1 кэВ), промежуточные (1–100 кэВ) и быстрые (100 кэВ — 14 МэВ). В зависимости от энергии нейтронов и свойств облучаемого вещества различают следующие виды взаимодействия: упругое рассеяние, неупругое рассеяние, радиационный захват, ядерные реакции с испусканием заряженных частиц, деление ядра.

\* Эффект электромагнитного взаимодействия нейтронов с электронами заметен лишь в ферромагнетиках, в которых магнитные моменты всех электронов ориентированы одинаковым образом. При этом энергия, равная потенциалу ионизации атома ( $\sim 10$  эВ) достигается лишь при сближении частиц на расстояние менее  $10^{-13}$  м.

Упругое рассеяние — наиболее вероятный процесс для быстрых и отчасти промежуточных нейтронов. В этом случае взаимодействие между нейтроном и ядром отдачи происходит на расстоянии, соответствующем радиусу действия ядерных сил ( $\sim 10^{-14}$  м), а само соударение происходит почти по закону твердых шаров

$$\Delta E = \frac{2AE_0}{(1+A)^2} \alpha, \quad (2.1)$$

где  $\Delta E$  — средняя энергия, передаваемая при столкновении;  $E_0$  — начальная энергия нейтрона;  $A$  — атомная масса мишени; поправочный множитель  $\alpha$  учитывает неполную изотропность рассеяния сталкивающегося с ядром нейтрона и частичную неупругость столкновения.

Для  $n$ -го соударения спектр первоначально моноэнергетических нейтронов имеет вид

$$f_n(E) = \frac{1}{(n-1)! E_0} \left( \ln \frac{E_0}{E} \right)^{n-1}, \quad (2.2)$$

а средняя энергия

$$\bar{E}_n = \frac{\int_0^{E_0} E f_n(E) dE}{\int_0^{E_0} f_n(E) dE}. \quad (2.3)$$

Значение среднего числа соударений, требующегося для того, чтобы большая часть нейтронов замедлялась до заданной энергии  $E$ , можно получить из (2.2) усреднением по всем  $n$ , считая  $E$  постоянной:

$$\bar{n} = \frac{\sum_1^{\infty} n f_n(E)}{\sum_1^{\infty} f_n(E)} = \ln \frac{E_0}{E} + 1 \quad (2.4)$$

или при  $\frac{E_0}{E} \gg 1$   $\bar{n} \approx \ln \frac{E_0}{E}$ .

Для вещества с  $A \neq 1$  нетрудно показать, что среднее число соударений имеет вид

$$\bar{n} = \frac{1}{\zeta} \ln \frac{E_0}{E}, \quad (2.5)$$

где  $\zeta = \ln \frac{E'}{E''} = 1 + \frac{(A-1)^2}{2A} \ln \frac{A-1}{A+1}$  — среднелогарифмическая потеря энергии при одном соударении.

Для вещества с  $A=1$  (водород) вся энергия нейтрона при соударении может быть передана атому. Образующийся при этом протон отдачи ионизирует и (или) возбуждает молекулы рассеивающего вещества.

При неупругом столкновении между нейтроном и ядром атома проявляются специфические ядерные силы. Нейтрон в этом случае поглощается ядром встре-

ченного атома, а затем вновь испускается, но уже с более низкой энергией. Возбужденное ядро релаксирует в основное состояние с испусканием одного или нескольких  $\gamma$ -квантов. Неупругое рассеяние не наблюдается, если энергия нейтронов ниже наименьшей энергии возбужденного состояния ядра ( $\sim 100$  кэВ), поэтому вероятность процесса падает по мере уменьшения энергии нейтронов.

Замедленные нейтроны при последующих столкновениях диффундируют, сохраняя в среднем свою энергию, пока не вылетят за пределы мишени или не поглотятся ядрами. Каждое вещество характеризуется избирательной способностью захвата по отношению к нейтронам определенной (резонансной) энергии, но в общем случае сечение захвата медленных нейтронов может в десятки тысяч раз превосходить поперечник ядра. При поглощении медленных нейтронов происходит ядерные реакции, при которых состав ядра изменяется.

На легких ядрах при захвате медленных нейтронов преимущественно наблюдаются ядерные реакции с испусканием заряженных частиц [ ${}^6\text{Li}(n, \alpha){}^3\text{H}$ ;  ${}^{10}\text{B}(n, \alpha){}^7\text{Li}$ ;  ${}^{10}\text{B}(n, p){}^{10}\text{Be}$ ;  ${}^{14}\text{N}(n, p){}^{14}\text{C}$ ], которые с большой эффективностью размещают энергию на ионизацию атомов среды-поглотителя.

Наиболее часто встречающимся случаем ядерной реакции для более тяжелых атомов ( $A > 40$ ) является радиационный захват, т. е. поглощение нейтронов с испусканием одного или нескольких следующих друг за другом  $\gamma$ -квантов, после чего атом с массовым числом  $A$  переходит в атом изотопа  $A+1$ . Эмиссия  $\gamma$ -кванта связана с отдачей, которую должен испытывать эмитирующий атом. Закон сохранения импульса требует, чтобы энергия отдачи атома была связана с энергией  $\gamma$ -кванта следующим условием:

$$E_a = E^2 \gamma / 2Mc^2, \quad (2.6)$$

где  $M$  — масса атома. Если принять, что средняя энергия  $\gamma$ -кванта, образующегося при поглощении теплового нейтрона ( $E \approx kT$ ), составляет  $\sim 6$  МэВ, то для атомов средней атомной массы (50—60)  $E_a$  будет равна 350—400 эВ.

И, наконец, для «сверхтяжелых» атомов (например,  ${}^{233}\text{U}$ ,  ${}^{235}\text{U}$ ,  ${}^{239}\text{Pu}$ ,  ${}^{238}\text{U}$ ,  ${}^{241}\text{Pu}$ ) при поглощении нейтронов могут происходить реакции деления типа  $(n, 2n)$ . Значения поперечных сечений деления  $\sigma_f$  для некоторых нуклидов, имеющих практическое значение, приведены в табл. 2.2. Продукты деления (тяжелые осколки ядра) обладают высокой энергией и способны вызывать ионизацию и возбуждение среды.

**$\gamma$ -Кванты.** Их взаимодействие с веществом представляет собой совокупность различных по природе процессов (табл. 2.3), относительная эффективность которых определяется как характеристиками электромагнитного поля, так и свой-

Таблица 2.2. Поперечные сечения деления некоторых практически важных нуклидов,  $10^{-28}$  м<sup>2</sup>

| Нуклид              | $\sigma_f$ при энергии нейтронов |       | Нуклид              | $\sigma_f$ при энергии нейтронов |                         |
|---------------------|----------------------------------|-------|---------------------|----------------------------------|-------------------------|
|                     | 0,025 эВ                         | 1 МэВ |                     | 0,025 эВ                         | 1 МэВ                   |
| ${}^{235}\text{U}$  | 583,5                            | 1,3   | ${}^{241}\text{Pu}$ | 1015                             | —                       |
| ${}^{233}\text{U}$  | 529,9                            | 2     | Природный U         | 4,19                             | 0,01                    |
| ${}^{239}\text{Pu}$ | 744                              | 2     | ${}^{238}\text{U}$  | 0                                | 0,5 (при $E_n = 2$ МэВ) |

Таблица 2.3. Классификация возможных типов взаимодействия электромагнитного излучения с веществом

| Объект            | Типы процессов                       |                                      |                       |
|-------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|-----------------------|
|                   | Поглощение                           | Упругое рассеяние                    | Неупругое рассеяние   |
| Атомные электроны | Фотоэффект                           | Классическое рассеяние на электронах | Комптонское рассеяние |
| Нуклоны           | Ядерный фотоэффект                   | Классическое рассеяние на ядрах      |                       |
| Кулоновское поле  | Образование электрон-позитронных пар | Рассеяние Дельбрюка                  |                       |
| Мезонное поле     |                                      | Мезонное взаимодействие              |                       |

ствами собственно облучаемого вещества. Поглощение потока энергии  $\gamma$ -квантов удовлетворительно описывается зависимостью

$$\Phi = \Phi_0 \exp\{-\mu L\}, \quad (2.7)$$

где  $\Phi$  и  $\Phi_0$  — поток  $\gamma$ -квантов до и после поглотителя толщиной  $L$ ;  $\mu$  — линейный коэффициент поглощения, представляющий собой сумму коэффициентов поглощения, соответствующих различным механизмам взаимодействия электромагнитного излучения с веществом. С позиций радиационной физикохимии внутриконтурных процессов наибольший интерес представляют те каналы диссипации энергии  $\gamma$ -квантов, по которым генерируются электроны и более тяжелые частицы, так как именно последние и обеспечивают в конечном счете изменение структуры и свойств облучаемого вещества. Такими каналами в диапазоне энергии, характерных для реакторного излучения (от нескольких килоэлектронвольт до нескольких мегаэлектронвольт), являются фотоэффект, комптонское рассеяние и образование электрон-позитронных пар. Удельный вклад каждого из этих процессов сильно зависит от энергии  $\gamma$ -квантов (рис. 2.1) и эффективного атомного номера поглотителя.

При фотоэффекте энергия  $\gamma$ -кванта целиком передается «связанному» электрону, вследствие чего последний выбрасывается за пределы атома с кинетической энергией

$$E_{\Phi} = E_{\gamma} - E_i - E_{ат}, \quad (2.8)$$

где  $E_{\gamma}$  — энергия  $\gamma$ -кванта;  $E_i$  — потенциал ионизации  $i$ -й электронной оболочки атома;  $E_{ат}$  — энергия отдачи атома, которая всегда много меньше  $E_i$ . Фотоэф-

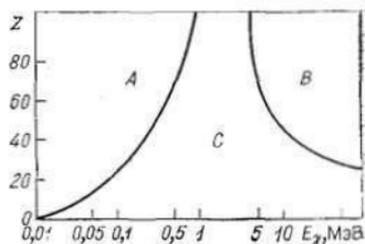


Рис. 2.1. Области энергий  $\gamma$ -квантов, в которых преобладает поглощение вследствие фотоэлектрического эффекта (A), эффекта образования пар (B) и комптон-эффекта (C); Z — атомное число

фект невозможен на свободных электронах, поскольку при этом не соблюдается закон сохранения количества движения. Именно поэтому сечение фотоэффекта  $\sigma_4$  резко падает с увеличением энергии  $\gamma$ -кванта и уменьшением атомного номера ( $Z$ )

$$\begin{cases} \sigma_{\text{ф}} \sim Z^5/E_{\gamma}^{7/2} & \text{при } E_{\gamma} > E_i; \\ \sigma_{\text{ф}} \sim Z^5/E_{\gamma} & \text{при } E_{\gamma} \gg E_i. \end{cases} \quad (2.9)$$

Фотоэлектроны, обладающие высокой кинетической энергией, в свою очередь, способны ионизировать атомы облучаемого вещества.

Комптоновское рассеяние играет основную роль в интервале энергий от 0,5 до 1 МэВ для элементов с атомными номерами меньше 60, а в интервале 1—5 МэВ оно является главным источником быстрых электронов практически для всех элементов периодической системы. Энергия рассеянного фотона при комптон-эффекте зависит от угла его отклонения  $\theta$

$$E_{\gamma}' = \frac{E_{\gamma}}{1 + \frac{E_{\gamma}}{m_0 c^2} (1 - \cos \theta)}, \quad (2.10)$$

где  $m_0$  — масса покоя электрона;  $c$  — скорость света. Таким образом, при малых  $\theta$  электрону передается лишь часть энергии, а при  $\theta > 90^\circ$  энергия комптон-электрона  $E_{\text{к.э}}$  имеет порядок величины энергии первичного  $\gamma$ -кванта. Дифференциальное поперечное сечение рассеяния с образованием электрона с энергией  $\varepsilon$  в основном определяется коэффициентом в выражении

$$\sigma(\varepsilon) = \frac{\pi e^4 Z}{m_0 c^2 E_{\gamma}} F\left(\frac{E_{\text{к.э}}}{E_{\gamma}}\right), \quad (2.11)$$

где  $Z$  — атомный номер (соответственно число электронов) вещества поглотителя. В отличие от фотоэффекта комптоновское рассеяние может наблюдаться и на свободных электронах. Формулу для энергии фотона, рассеянного на движущемся электроне, получаем преобразованием выражения (2.10) в лабораторной системе координат

$$E_{\gamma}' = E_{\gamma} \frac{1 - \beta \cos \theta_1}{1 - \beta \cos \theta_2 + [E_{\gamma}' (1 - \cos \theta) E_e^{-1}]}, \quad (2.12)$$

где  $\theta$  — угол между падающим и рассеянным квантами;  $\theta_1$  — угол между направлениями движения электрона и падающего фотона;  $\theta_2$  — угол между направлениями движения электрона и рассеянного фотона;  $E_e$  — энергия движущегося электрона.

Из уравнения (2.12) следует, что при  $\theta_1 = \pi$  фотон, рассеянный назад ( $\theta_1 = \pi$ ,  $\theta_2 = 0$ ), получает максимальную энергию, причем она может быть больше первоначальной. Рассеянные  $\gamma$ -кванты и электроны отдачи способны производить дальнейшую ионизацию среды. Завершается же процесс многократного комптоновского рассеяния фотоэффектом с выбиванием электрона из  $L$ - или  $K$ -оболочек атома (например, для удаления наиболее сильно связанного  $K$ -электрона в молекуле воды требуется 532 эВ).

С увеличением  $E_{\gamma}$  выше некоторого порогового значения  $E_0$  растет сечение образования электронно-дырочных пар — одной из простейших ядерных реакций.

Процесс может идти в кулоновском поле ядра или протона. В этом случае пороговая энергия  $\gamma$ -кванта практически совпадает с удвоенной массой покоя электрона ( $E_0 = 2m_0c^2 = 1,02$  МэВ). При образовании пары в кулоновском поле электрона  $E_0 = 4m_0c^2$ . Возникающие в процессе поглощения  $\gamma$ -кванта электроны и позитроны теряют кинетическую энергию благодаря ионизации атомов вещества, а при встрече аннигилируют с испусканием двух фотонов. Вероятность образования пар тем больше, чем больше заряд ядра. Так, при

$$m_0c^2 \ll E_\gamma \ll 137 \frac{m_0c^2}{Z^{1/3}} \quad (2.13)$$

(т. е. без учета экранирования)

$$\sigma_{\text{пар}} = \frac{Z^2}{137^2} r_e^2 \left( \frac{28}{9} \ln \frac{2E_\gamma}{m_0c^2} - \frac{218}{27} \right), \quad (2.14)$$

поэтому, например, для воды этот эффект незначителен.

**Электроны.** Поглощение электронов в среде описывается экспоненциальной зависимостью

$$I = I_0 \exp \{-\mu d\}, \quad (2.15)$$

где  $I_0$  и  $I$  — интенсивность пучка до и после поглотителя толщиной  $d$  соответственно;  $\mu$  — коэффициент поглощения, показывающий, какая доля электронов поглощается на единице пути в данной среде. Толщина слоя полного поглощения электронов определяется электронной плотностью вещества и существенно зависит от начальной энергии падающих электронов, которая может поглощаться средой вследствие упругих столкновений с атомами, неупругих столкновений с атомными электронами, эмиссии тормозного электромагнитного излучения.

Упругое рассеяние преобладает при взаимодействии сравнительно низкоэнергетических электронов с веществом, имеющим большую атомную массу. Электроны при этом отталкиваются кулоновским (электростатическим) полем ядра. Поскольку кинетическая энергия электрона не исчезающе мала по сравнению с его энергией покоя  $m_0c^2$ , в классическую формулу обмена энергией между двумя частицами необходимо ввести релятивистские поправки

$$\varepsilon = 2E(E + 2m_0c^2)/Mc^2, \quad (2.16)$$

где  $\varepsilon$  — наибольшая энергия, передаваемая электроном атому;  $E$  — начальная кинетическая энергия;  $M$  — масса атома. Это выражение легко вывести, используя промежуточные формулы:  $(m^2 - m_0^2)c^4 = p^2c^2$ ;  $\varepsilon \approx (2p)^2/2M$ ;  $(m - m_0)c^2 = E$ , где  $m$  — релятивистская масса движущегося электрона;  $p$  — его импульс;  $\varepsilon \ll E$ .

В результате упругого рассеяния электронов на атомах вещества суммарная кинетическая энергия сталкивающихся атомов и электронов не меняется. Изменяется лишь направление движения, и тем больше, чем ближе к атомному ядру проходит первоначальная траектория движения электрона.

При неупругих соударениях энергия электрона (равно как и других заряженных частиц) теряется в результате его взаимодействия с атомными электронами и расходуется на возбуждение и ионизацию атомов среды. Потери энергии движущегося электрона на ионизацию описываются выражением

$$\left( -\frac{dE}{dx} \right)_{\text{ион}} = \frac{2\pi e^2 n_e Z}{m_e v^3} \left[ \ln \frac{m_e v^2 E_e}{2\bar{T}(1 - \beta^2)} - \ln^2 (2\sqrt{1 - \beta^2} - 1 + \beta^2) + 1 - \beta^2 \right], \quad (2.17)$$

где  $I$  — средний ионизационный потенциал атомов поглощающего вещества;  $\beta = v/c$ ;  $\beta^2$  характеризует лоренцовское сокращение кулоновского поля, приводящее к передаче энергии более «глубоким» электронам;  $n_e$  — количество электронов в атоме;  $v$  — скорость движения сталкивающегося электрона. Электроны, выбитые из атомов в процессе ионизации (так называемые  $\delta$ -электроны), сами обладают высокой ионизационной способностью. Сечение их образования возрастает обратно пропорционально квадрату скорости первичного электрона (его энергии) и сильно зависит от энергии вторичных электронов  $E_\delta$

$$d\sigma_\delta = \frac{2\pi e^4 Z}{m_e v^2} \frac{dE_\delta}{E_\delta^2} \quad (2.18)$$

Большая часть электронов выбивается под углом, близким к  $\pi/2$ , и обладает сравнительно малой энергией, а значит, большой ионизационной способностью.

При возбуждении потенциальная энергия атомов возрастает, но выброса валентного электрона не происходит.

Эмиссия электромагнитного излучения возникает вследствие быстрого торможения электронов в электрическом поле ядер и атомных электронов. Радиационные потери электрона по Бете и Гайтлеру определяются в первом приближении как

$$-\left(\frac{dE}{dx}\right)_{\text{изл}} \sim Z^2 n E_e \quad (2.19)$$

где  $Z$  — заряд ядра облучаемого вещества;  $n$  — концентрация атомов;  $E_e$  — энергия электрона.

Учитывая, что потери энергии электрона на ионизацию при неупругих столкновениях упрощенно можно представить в виде

$$\left(-\frac{dE}{dx}\right)_{\text{ион}} \sim Z E_e \quad (2.20)$$

и измеряя энергию электронов в мегаэлектронвольтах, получаем

$$\left(-\frac{dE}{dx}\right)_{\text{изл}} / \left(-\frac{dE}{dx}\right)_{\text{ион}} = \frac{E_e Z}{800} \quad (2.21)$$

Таким образом, например, в воде ( $Z=8$ ) потери на излучение становятся сравнимыми с потерями на ионизацию при  $E_e=100$  МэВ, а в свинце — уже при  $E_e > 10$  МэВ.

Поскольку энергия, теряемая электроном на тормозное излучение, равна  $h\nu$ , а спектр излучения  $N(\nu) = d\nu/\nu$ , то потери энергии на излучение не зависят от  $\nu$

$$\left(-\frac{dE}{dx}\right)_{\text{изл}} \sim N(\nu) h\nu d\nu \sim d\nu \quad (2.22)$$

Иными словами, в любой части тормозного спектра электрон теряет одинаковую энергию на излучение независимо от того, связано ли это с испусканием одного жесткого кванта или же с испусканием нескольких мягких квантов с той же суммарной энергией. Жесткий тормозной квант в дальнейшем может образовывать электрон-позитронную пару. Следует отметить, что если тормозное излучение че

поглощается в материале, облучаемом электронами, оно, естественно, не приводит в нем никаких существенных изменений.

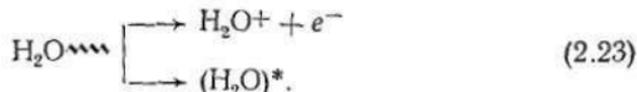
Все приведенные выше рассуждения об основных механизмах взаимодействия электронов с веществом справедливы и для других, более тяжелых заряженных частиц (протонов, дейтронов,  $\alpha$ -частиц и т. п.).

Важно отметить в заключение, что основное физико-химическое воздействие радиационного потока на вещество обусловлено вторичными электронами\*, возникающими при ионизации атомов и молекул. Энергия  $\delta$ -электрона находится в пределах от тепловой ( $\sim kT$ ) до энергии быстрой частицы или  $\gamma$ -кванта и мало зависит от энергии первичных частиц.

### 2.1.3. РАДИОЛИЗ ВОДНОГО ТЕПЛОНОСИТЕЛЯ

Самый распространенный на сегодняшний день теплоноситель ЯЭУ — водный (см. табл. 1.1), и не удивительно, что вода наиболее хорошо изучена в радиационно-химическом отношении.

Первой стадией радиолиза независимо от вида и энергии излучения является быстрый ( $10^{-17}$ — $10^{-15}$  с) процесс возбуждения и ионизации молекул воды



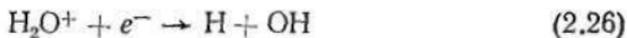
Далее в течение  $10^{-15}$ — $10^{-11}$  с происходит диссоциация возбужденных молекул



термализация и гидратация вторичных электронов



диссоциативный захват термализованных электронов материнскими ионами



и ион-молекулярные взаимодействия последних с водой

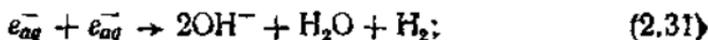
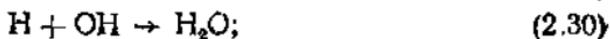
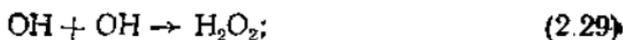


Вероятность реакций (2.26) и (2.27) определяется в основном кинетической энергией выбитых электронов: если последняя незначительно превышает потенциал ионизации, то электрон может быть притянут электростатическим полем «своего» иона (2.26); более высокоэнергетические электроны способны мигрировать от места рождения на расстояние до 10 нм; в этом случае  $\text{H}_2\text{O}^+$  преимущественно взаимодействует с молекулами воды (2.27).

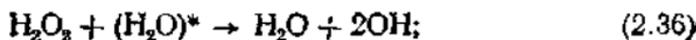
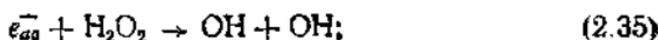
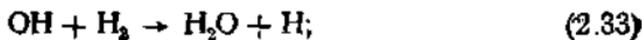
\* Стимулированные радиацией смещения из равновесных положений атомов и молекул имеют значение лишь при анализе радиационных нарушений в твердом теле.

Первичные носители химической активности ( $H$ ,  $OH$  и  $e_{aq}^-$ ) согласно радикально-диффузионной модели через  $10^{-11}$  с после начала действия излучения находятся в термическом равновесии со средой и сосредоточены в так называемых шпорах — микрорегионах локальной концентрации вдоль траектории движения ионизирующей частицы. Шпоры имеют геометрические размеры  $\sim 2$  нм, а расстояние между ними сильно зависит от ЛПЭ: при больших ЛПЭ (в треках  $\alpha$ -частиц, например) шпоры могут перекрываться, а при малых (около  $0,2$  эВ·нм $^{-1}$ ) отстоят друг от друга на несколько сотен нанометров.

Принято считать, что каждая шпора содержит около трех ионов и пять—восемь возбужденных молекул воды, которые дают до десяти пар активных радикалов. Высокая начальная концентрация частиц в шпоре обеспечивает благоприятные условия для их рекомбинации с образованием стабильных молекулярных продуктов радиоллиза



Если тормозная способность среды (ЛПЭ) невысока, активные частицы за  $10^{-11}$ — $10^{-8}$  с перераспределяются в облучаемом объеме почти гомогенно за счет диффузионного «рассасывания» шпор. При этом существенными становятся радикал-молекулярные реакции, приводящие к цепному механизму разложения молекулярных продуктов:

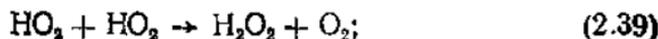


Поскольку процессы образования (2.28)—(2.32) и разложения (2.33)—(2.37) стабильных продуктов радиоллиза контролируются одними и теми же активными частицами ( $H$ ,  $OH$ ,  $e_{aq}^-$ ), которые обладают высокой реакционной способностью по отношению как друг к другу, так и к другим веществам (табл. 2.4), через некоторое время после начала облучения в чистой воде устанавливается стационарная концентрация молекулярного водорода и перекиси водорода ( $\sim 10^{-5}$ — $10^{-6}$  моль·дм $^{-3}$ ).

Таблица 2.4. Константы скорости реакций первичных продуктов радиолиза воды с некоторыми неорганическими веществами в нейтральной среде при комнатной температуре

| Вещество                      | Константа скорости, м <sup>2</sup> /(моль·с) |  |                                |
|-------------------------------|--|--|--------------------------------|
|                               | $k_{20}$                                     | H                                      | OH                             |
| $e_{aq}^-$                    | $(4,3 \div 6,5) \cdot 10^{12}$               | $2,5 \cdot 10^{13}$                    | $3 \cdot 10^{13}$              |
| H                             | $2,5 \cdot 10^{13}$                          | $(1,0 \div 1,5) \cdot 10^{23}$         | $(2,0 \div 4,5) \cdot 10^{13}$ |
| OH                            | $8 \cdot 10^{13}$                            | $(2,5 \div 4,5) \cdot 10^{13}$         | $(5 \div 8) \cdot 10^{14}$     |
| H <sub>2</sub>                | $10^{10}$                                    | —                                      | $(3,7 \pm 0,9) \cdot 10^{10}$  |
| H <sub>2</sub> O              | $(22 \pm 6) \cdot 10^{11}$                   | —                                      | —                              |
| H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> | $(1,3 \pm 0,15) \cdot 10^{13}$               | $(5,8 \pm 2,0) \cdot 10^{10}$          | $(4,5 \pm 1,4) \cdot 10^7$     |
| Al (III)                      | $(2,0 \pm 0,3) \cdot 10^{12}$                | —                                      | —                              |
| CO <sub>2</sub>               | $(7,7 \pm 1,1) \cdot 10^{12}$                | $10^9$ (pH = 1)                        | $10^9$                         |
| Cl <sup>-</sup>               | $10^7$                                       | $10^9$                                 | $10^9$                         |
| Co (II)                       | $(1,2 \pm 0,15) \cdot 10^{13}$               | $10^6$                                 | $2 \cdot 10^9$                 |
| Cr (II)                       | $(4,2 \pm 0,8) \cdot 10^{13}$                | —                                      | $4,8 \cdot 10^{12}$ (pH = 1)   |
| Cr (III)                      | $(6,0 \pm 0,5) \cdot 10^{13}$                | —                                      | $3 \cdot 10^{11}$              |
| Cu (II)                       | $(3,5 \pm 0,5) \cdot 10^{13}$                | $(7,9 \pm 2,9) \cdot 10^{11}$          | $(3,4 \pm 0,3) \cdot 10^{11}$  |
| Fe (II)                       | $(2,1 \pm 1,0) \cdot 10^{11}$                | $1,1 \cdot 10^{11}$ (pH = 1,5)         | $(3,2 \pm 0,4) \cdot 10^{11}$  |
| I <sup>-</sup>                | $2,4 \cdot 10^8$                             | $2,4 \cdot 10^{10}$                    | $(1,3 \pm 0,3) \cdot 10^{13}$  |
| I <sub>2</sub>                | $(5,3 \pm 0,3) \cdot 10^{13}$                | $4 \cdot 10^{13}$ (pH = 0,8)           | —                              |
| I <sub>3</sub> <sup>-</sup>   | $4,4 \cdot 10^{13}$                          | $8 \cdot 10^{13}$ (pH = 2,9)           | —                              |
| IO <sub>3</sub> <sup>-</sup>  | $(8,5 \pm 1,0) \cdot 10^{12}$                | $9,5 \cdot 10^{10}$                    | $(1,4 \pm 0,4) \cdot 10^{10}$  |
| K <sup>+</sup>                | $3 \cdot 10^7$                               | —                                      | —                              |
| Mn (II)                       | $(9 \pm 2) \cdot 10^9$                       | $3 \cdot 10^{10}$                      | $3 \cdot 10^{11}$              |
| MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup> | $(3,3 \pm 0,8) \cdot 10^{13}$                | $(2,6 \pm 0,2) \cdot 10^{13}$ (pH = 3) | —                              |
| NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>  | $(4,2 \pm 0,8) \cdot 10^{12}$                | $(1,3 \pm 0,6) \cdot 10^{12}$          | $9 \cdot 10^{12}$              |
| NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>  | $(9,6 \pm 1,1) \cdot 10^{12}$                | $(6 \pm 4) \cdot 10^9$                 | $5 \cdot 10^6$                 |
| Na <sup>+</sup>               | $10^8$                                       | —                                      | —                              |
| Ni (II)                       | $(1,9 \pm 0,5) \cdot 10^{13}$                | $2,6 \cdot 10^8$                       | $5 \cdot 10^6$                 |
| O <sub>2</sub>                | $(1,9 \pm 0,2) \cdot 10^{13}$                | $(2,0 \pm 0,5) \cdot 10^{13}$ (pH = 2) | —                              |

Гидроперекисные радикалы, образующиеся по реакции (2.37), в свою очередь, могут участвовать в процессах генерации радиолитического кислорода



Реакции первичных продуктов радиолиза с растворенными микропримесями (в реакторной воде это в основном ионы F<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, щелочных, щелочно-земельных и переходных металлов группы железа, а также ионные и молекулярные компоненты воздуха) становятся

заметными при временах более  $10^{-8}$  с\*. Таким образом, воздействие ионизирующего излучения на чистую деаэрированную воду приводит к созданию широкого спектра химически активных частиц, основными из которых являются  $e_{aq}^-$ , H, OH,  $H_2$ ,  $H_2O_2$ ,  $HO_2$ ,  $O_2$ .

Радиационно-химические выходы этих продуктов и значения их стационарных концентраций сильно зависят от ряда внешних факторов и «собственных» физико-химических свойств облучаемой воды.

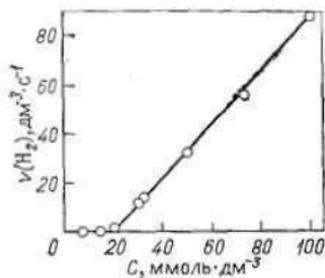


Рис. 2.2. Скорость выделения водорода при облучении в ядерном реакторе деаэрированных растворов борной кислоты

Мощность дозы  $P$  является одним из важнейших параметров, влияющих на эффективность радиоллиза. При действии на воду излучений с высокой ЛПЭ концентрация продуктов радиоллиза с ростом  $P$  возрастает почти линейно. Так, например, в атомном реакторе скорость выделения водорода прямо пропорциональна содержанию в воде борной кислоты (рис. 2.2). Напомним, что реакция ( $n, \alpha$ ) на боре дает излучение с ЛПЭ 240 эВ/нм, что в 6 раз выше ЛПЭ для быстрых нейтронов и почти в 1200 раз выше ЛПЭ для  $\gamma$ -квантов и электронов. Стационарное состояние при этом недостижимо — вода продолжает разлагаться даже в замкнутой системе.

В случае излучений с низкой ЛПЭ (электроны,  $\gamma$ -кванты, быстрые нейтроны) стационарные концентрации  $H_2$ ,  $H_2O_2$ ,  $O_2$  возрастают прямо пропорционально  $\sqrt{P}$ , во всяком случае при  $P \approx 10^{21} \div 10^{23}$  эВ·дм<sup>-3</sup>·с<sup>-1</sup>. При меньших значениях мощности дозы иногда наблюдаются отклонения от линейности. Не вдаваясь в детали механизма этих явлений, которые достаточно подробно рассмотрены в ряде специальных работ, отметим, что в общем случае нижний предел значения мощности дозы, влияющего на выход продуктов радиоллиза, определяется соотношением констант скоростей элементарных процессов (2.28) — (2.37).

Влияние линейной передачи энергии на выходы продуктов радиоллиза по существующим представлениям обусловлено конкуренцией радикал-радикальных и радикал-молекулярных взаимодействий вследствие изменения пространственного распределения центров ионизации в облучаемом объеме. Чем выше значение ЛПЭ, тем меньше расстояние между шпорами, больше вероятность их взаимного перекрытия и образования значительных областей с высокой концентрацией радикалов, вследствие чего возникают условия для преимущественного взаимодействия радикалов между собой. Последнее должно приводить к увеличению выхода молекулярных продуктов и уменьшению выхода свободных радикалов по

\* В концентрированных растворах возможны взаимодействия растворенных веществ с частично гидратированными электронами уже при временах менее  $10^{-12}$  с.

Таблица 2.5. Зависимость выхода продуктов радиолиза чистой воды от ЛПЭ излучения

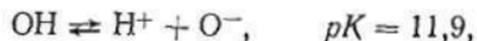
| Излучение  | Начальное значение ЛПЭ, эВ/нм | Радиационно-химический выход, 1/100 эВ |      |      |                |                 |                               |                   |
|--|-------------------------------|--|------|------|----------------|-----------------|-------------------------------|-------------------|
|  |                               | $\bar{\epsilon}_{aq}$                  | H    | OH   | H <sub>2</sub> | HO <sub>2</sub> | H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> | H <sub>2</sub> O* |
| $\beta, \gamma$  | 0,2                           | 2,31                                   | 0,55 | 2,34 | 0,44           | 0               | 0,7                           | 3,74              |
| Быстрые нейтроны   | 40                            | 0,36                                   | 0,36 | 0,47 | 1,12           | 0,17            | 1                             | 2,79              |
| Ядра отдачи <sup>10</sup> B (n, $\alpha$ ) <sup>7</sup> Li | 240                           | 0,04                                   | 0,16 | 0,1  | 1,7            | 0,3             | 1,3                           | 3,3               |

\* Выход радиационно-химического разложения тяжелой воды несколько ниже. Объяснить изотопный эффект с точки зрения радикально-диффузионной теории, которая принимает распределения H и OH одинаковыми, не представляется возможным, так как эффект массы влияет в одном и том же направлении и на коэффициент диффузии, и на константы скорости химических процессов. При радиолизе D<sub>2</sub>O спектр образующихся частиц тот же, что и в случае «легкой» воды. Скорость разложения в целом определяется концентрацией примесей в воде, концентрацией растворенного газа и скоростью его выделения из жидкой фазы. Непрерывная очистка D<sub>2</sub>O является необходимым требованием для минимизации последствий радиолиза.

уравнениям (2.28) — (2.32), что подтверждается результатами экспериментов (табл. 2.5).

Влияние pH на стационарные концентрации определяется совокупностью двух факторов: изменением начальных выходов активных частиц и электролитической диссоциацией продуктов радиолиза. В конечном счете pH определяет окислительно-восстановительные свойства облучаемого раствора. Так, перекись водорода в щелочных растворах проявляет ярко выраженные восстановительные свойства, а в кислых растворах — окислительные. В сильнокислой среде (pH ≈ 2) атом водорода реагирует в форме катион-радикала H<sub>2</sub><sup>+</sup>, который в противоположность H может проявлять окислительные свойства. Радикал HO<sub>2</sub> способен диссоциировать с образованием O<sub>2</sub><sup>-</sup> (pK ≈ 4,4), который является гораздо более эффективным восстановителем, чем H<sub>2</sub>O.

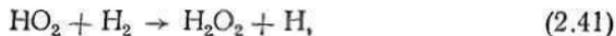
Радикал OH при pH > 9 диссоциирует по реакции



причем O<sup>-</sup> обладает менее резко выраженными окислительными свойствами, чем OH. Наконец, в кислой среде  $\bar{\epsilon}_{aq}$  конвертируется в атомарный водород, свойства которого существенно отличаются от свойств гидратированного электрона.

Влияние температуры на выходы первичных продуктов радиолиза воды по существующим представлениям незначительно: в интервале 273—373 К выход активных радикалов возрастает лишь на 2—3 %. Значительно заметнее и более неоднозначно температурные поля воздействуют на стационарные концентрации молекулярных продуктов. Так, концентрация перекиси водорода уменьшается при повышении температуры облучаемой воды от 293 до 473 К, однако в дальнейшем вновь начинает возрастать, что, видимо, связано с конкуренцией реакции (2.40) и радикально-молекулярной

реакцией образования  $\text{H}_2\text{O}_2$



принципиальная возможность реализации которой (по крайней мере в газовой фазе) надежно доказана. При 613—623 К концентрация радиолитической перекиси водорода в воде может достигать  $\sim 10^{-4}$  моль·дм<sup>-3</sup>. Растворенные  $\text{H}_2$  и  $\text{O}_2$  при повышенных температурах рекомбинируют в воде со скоростью, не зависящей от равновесного парциального давления с выходом  $G \approx 6,8$  при 473 К и  $G \approx 7,7$  при 523 К, что должно приводить к снижению их концентрации. Однако в ряде работ отмечено возрастание стационарной концентрации кислорода примерно до  $10^{-3}$  моль·дм<sup>-3</sup> при температурах не ниже 473 К.

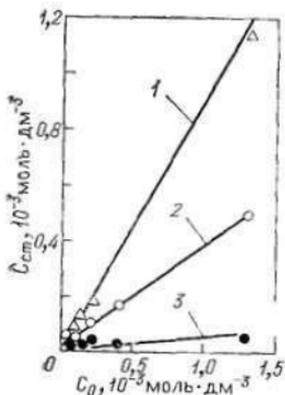


Рис. 2.3. Зависимость стационарной концентрации кислорода (1), перекиси водорода (2) и водорода (3) от исходного содержания кислорода в облучаемой воде

Поскольку процесс радиоллиза определяется сложной комбинацией большого числа элементарных реакций с участием молекул и активных радикалов, количественная трактовка изменений системы в зависимости от температуры, к сожалению, затруднена. Однако установление даже качественных закономерностей высокотемпературного радиоллиза воды имеет большое прикладное значение.

*Влияние растворенного кислорода* на стационарные концентрации молекулярных продуктов радиоллиза воды рассматривается в данном разделе в связи с успешными результатами использования так называемого нейтрального кислородного водного режима на тепловых электростанциях и перспективами его внедрения на АЭС\*. К настоящему времени надежно установлено, что в присутствии кислорода стационарные концентрации  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2$  и  $\text{O}_2$  увеличиваются (рис. 2.3) и само стационарное состояние достигается при значительно больших дозах, чем в случае деаэрированной воды. Первопричиной этого эффекта является реализуемая с высокой константой скорости (см. табл. 2.4) реакция радикалов  $\text{H}$  с  $\text{O}_2$

$\text{H} + \text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_2.$  (2.42)

При этом подавляется разрушение перекиси водорода радикалами  $\text{H}$  по реакции (2.34), а, кроме того, образующийся гидроперекисный радикал обеспечивает в растворе дополнительное количество  $\text{H}_2\text{O}_2$  (2.39) и кислорода (2.38) — (2.40).



При этом подавляется разрушение перекиси водорода радикалами  $\text{H}$  по реакции (2.34), а, кроме того, образующийся гидроперекисный радикал обеспечивает в растворе дополнительное количество  $\text{H}_2\text{O}_2$  (2.39) и кислорода (2.38) — (2.40).

\* Очевидно, что знание основных закономерностей радиоллиза кислородсодержащих растворов будет иметь большое значение для разработки оптимального водно-химического режима с дозированием кислорода в водный теплоноситель АЭС.

Рассмотренные выше закономерности радиоллиза в полной мере применимы к низкотемпературной деионизованной воде, подвергаемой воздействию ионизирующего излучения при атмосферном или близком к нему давлении. Очевидно, что в условиях ядерного реактора ситуация должна усложниться, но принципиально измениться она не может. Именно поэтому приведенные данные являются основой для прогнозирования и коррекции процессов радиоллиза реального водного теплоносителя.

В реакторах кипящего типа радиолитический водород и кислород, образующиеся по цепочке реакций (2.38) — (2.40), удаляются вместе с паром, в результате чего ингибируется реакция (2.35) и соответственно усиливается процесс разложения перекиси водорода радикалами  $\text{OH}$  (2.37). Таким образом, со временем количество продуктов разложения в теплоносителе становится бесконечно малым, а газ из-за низкой летучести перекиси водорода практически должен иметь стехиометрический состав воды. Реально массовая концентрация кислорода и водорода в теплоносителе кипящих реакторов составляет  $(1 \div 10) \cdot 10^{-8} \%$ .

Отмеченные на практике незначительные отклонения от стехиометрического соотношения концентраций кислорода и водорода находят разумное объяснение при учете продуктов радиационной деструкции ионообменных смол системы байпасной очистки теплоносителя.

Проблема образования гремучей смеси актуальна в основном лишь для застойных охлаждаемых полостей, сообщающихся с паровым пространством кипящих реакторов. Когда температура стенок застойной полости меньше температуры насыщения, водяной пар конденсируется на них, а неконденсирующаяся гремучая смесь, в принципе, может накопиться до концентраций, превышающих предел взрываемости. Концентрирование в верхней точке полости определяется как

$$\theta_L = \exp \{3,192 \cdot 10^{-4} qL^2\}, \quad (2.43)$$

а концентрация газа как

$$C = C_0 \exp \{3,192 \cdot 10^{-4} qL^2\}, \quad (2.44)$$

где  $q$  — тепловой поток,  $\text{Дж} \cdot \text{ч}^{-1} \cdot \text{м}^{-2}$ , а  $L$  — длина застойной полости, м.

В технологических каналах реактора типа РБМК  $L \approx 3,2$  м. Согласно (2.43) тепловой поток с поверхности такой полости не должен превышать  $10\ 200 \text{ кДж} \times \times \text{ч}^{-1} \cdot \text{м}^{-2}$ . В противном случае при паросодержании 10—17% концентрирование гремучей смеси может выйти за пределы допустимого уровня  $\theta_L \approx 3000$ .

Скорость образования радиолитических газов в реакторах кипящего типа возрастает пропорционально общей мощности установки и доле мощности, приходящейся на кипящую воду. С ростом давления и температуры общий выход радиоллиза несколько снижается из-за уменьшения коэффициентов сепарации  $\text{H}_2$  и  $\text{O}_2$ , а также вследствие увеличения скоростей реакций рекомбинации (энергия активации процессов взаимодействия продуктов радиоллиза, как правило, не превышает 12 Дж). Влияние рН на радиоллиз воды заметно только в кислой области ( $\text{pH} < 6,5$ ), а для нейтральных или

слабощелочных режимов ( $pH > 7$ ), характерных для кипящих реакторов, оно практического значения не имеет. Как уже отмечалось, любое увеличение концентрации кислорода в теплоносителе закономерно приводит к возрастанию скорости радиолиза и, в частности, к росту стационарной концентрации кислорода в реакторной воде (см. рис. 2.3). Роль кислорода в технологии водных теплоносителей неоднозначна: с одной стороны, в воде высокой чистоты он обладает способностью замедлять общую коррозию металлов и снижать скорость выноса железистоокисных продуктов в реактор (этот эффект широко используется, в частности, на шведских АЭС), с другой — является одним из критических факторов межкристаллитного растрескивания аустенитных труб байпасной системы реактора в зоне теплового воздействия сварных швов; и, наконец, именно кислород в условиях радиационного воздействия резко промотирует коррозию циркония и его сплавов — основного конструкционного материала активной зоны кипящих реакторов. Поэтому возникает проблема подавления радиолиза, которая может решаться дозированием в теплоноситель водорода, аммиака и, возможно, гидразина. Введение аммиака, который разлагается по схеме



с точки зрения экономичности представляется более предпочтительным, чем введение водорода, так как  $\text{NH}_3$  имеет коэффициент распределения между паром и водой почти на два порядка ниже и, значит, с меньшей эффективностью должен выводиться из теплоносителя одноконтурных кипящих реакторов. Однако наличие азота в облучаемой воде [уравнение (2.45)] может приводить к образованию азотной кислоты\*



за счет чего возрастает коррозионная активность теплоносителя и снижается  $pH$ . Последнее сопровождается резким увеличением газовыделения. Это связано с тем, что в кислой среде  $e_{aq}^-$  конвертируется в  $\text{H}$  и, таким образом, быстрая ( $k = 1,2 \cdot 10^{10}$ ) реакция (2.35) становится маловероятной. Перекись водорода при этом преимущественно разлагается по реакциям  $\text{H} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{OH}$ ,  $k = 4,4 \cdot 10^7$  (2.34) и  $\text{OH} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ ,  $k = 4,5 \cdot 10^7$  (2.37), скорости которых соизмеримы друг с другом. В результате образуется гидропероксидный радикал, который и является причиной ускоренной генерации радиолитического кислорода (2.38) — (2.40).

В реакторах с водой под давлением радиолиз теплоносителя определяется прежде всего спецификой его конструкции, режима работы и водного режима контура: высокой температурой (до 623 К), значительной (до  $0,05 \text{ н} \cdot \text{дм}^3 \cdot \text{кг}^{-1}$ ) концентрацией водорода в воде первого контура, высоким значением  $pH$  из-за дозирования

\* При облучении воды, содержащей растворенный азот, образуются аммиак, нитраты и нитриты с выходами 0,1; 0,05 и 0,015 мол./100 эВ, но при больших поглощенных дозах  $\text{NH}_3$  и  $\text{NO}_2^-$  трансформируются в нитрат.

аммиака или сильных оснований, возможности использования борной кислоты (или других соединений бора) для регулирования реактивности. Каким же образом эти параметры могут повлиять на радиолитиз воды? Прежде всего понижается концентрация перекиси водорода, так как, во-первых, высокая температура способствует, если не учитывать реакции (2.41), термическому разложению  $H_2O_2$  и, во-вторых, сенсибилизирующее влияние избыточного по сравнению со стехиометрией водорода удаляет  $H_2O_2$  из системы [см. уравнения (2.33), (2.34)]. По этой же причине вследствие преимущественного взаимодействия  $OH$  с молекулярным водородом [см. уравнение (2.33)] и подавления процесса образования гидропероксидных радикалов [уравнение (2.37)] понижается и выход радиолитического кислорода в соответствии с реакциями (2.38)—(2.40). Концентрация последнего может быть оценена с помощью эмпирического соотношения

$$[H_2]^2 [O_2] = 3,2 \cdot 10^{14}. \quad (2.47)$$

Таким образом, если для низкотемпературного радиолитиза деаэрированной воды суммарная реакция разложения может быть представлена в виде



то для теплоносителя первого контура реактора с водой под давлением реакция имеет вид

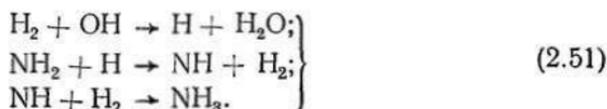
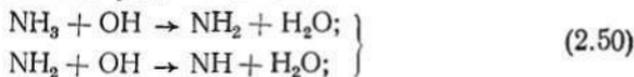


причем равновесие сильно смещено влево уже при концентрации водорода более  $2 \cdot 10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup>.

По влиянию рН на радиолитиз воды в рассматриваемых условиях надежных экспериментальных данных, к сожалению, нет. При дозировании борной кислоты в теплоноситель первого контура степень разложения воды возрастает (см. рис. 2.2), и для подавления радиолитиза приходится дополнительно вводить водород, в том числе в виде гидразина и аммиака. Во многих случаях водород может накапливаться в контуре за счет коррозии конструктивных материалов. В целом избыток водорода в контурах реакторов с водой под давлением оказывается одним из важных факторов безопасности подобного типа энергоустановок в аварийных ситуациях. Характерный пример: во время аварии на АЭС Three-Mile Island (США) в апреле 1979 г. основные опасения, которые привели к панической эвакуации населения, были вызваны возможностью взрыва газового пузыря под верхней крышкой реактора, поскольку предполагалось, что он содержит гремучую смесь. Однако при последующем анализе было установлено (и этого следовало ожидать), что в состав газа входят только водород и пары воды.

Наличие азота в обескислороженной воде при избытке водорода неизбежно сопровождается синтезом аммиака, который конкуриру-

ет с водородом при захвате радикалов OH:



В результате аммиак, вводимый, например, для поддержания заданного водного режима контура, разлагается под действием излучения с меньшей скоростью, а концентрация водорода изменяется со временем немонотонно (рис. 2.4).

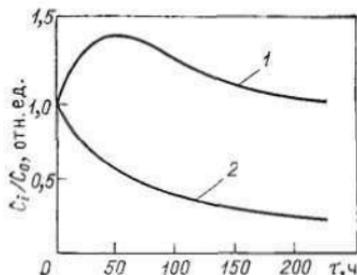


Рис. 2.4. Кинетика радиационно-стимулированного изменения концентрации водорода (1) и аммиака (2) в первом контуре реактора с водным теплоносителем

Отношение наблюдаемого  $G$  и мгновенного  $g$  выходов разложения аммиака, полученное на основе так называемого «конкурентного механизма»

$$\frac{G(-\text{NH}_3)}{g(-\text{NH}_3)} = \frac{k_1 [\text{NH}_3]}{k_1 [\text{NH}_3] + k_2 [\text{H}_2]}$$

при  $[\text{NH}_3] = [\text{H}_2]$  и  $k_1 = 0,3k_2$ , составляет  $3,1 \cdot 10^{-2}$ . Кинетическое уравнение начальной стадии разложения (в пренебрежении процессами синтеза аммиака) запишется в виде

$$\frac{dC_1}{d\tau} = - \frac{P_1 C_1}{(C_1 + \alpha C_2)}, \quad (2.52)$$

где  $C_1$  и  $C_2$  — молярные концентрации аммиака и водорода соответственно;  $P_1$  — коэффициент, определяемый мощностью дозы, долей теплоносителя в активной зоне реактора и выходом радикалов OH;  $\alpha$  — отношение констант скоростей реакций.

Если уравнение (2.52) дополнить уравнением баланса для водорода

$$\frac{dC_2}{d\tau} = \frac{dC_1}{d\tau},$$

то при начальных условиях  $C_1(0) = C_0$  и  $C_2(0) = 0$  решение запишется в виде

$$(1 - \alpha)(C_1 - C_0) - \alpha C_0 \ln \frac{C_1}{C_0} = P_1 \tau. \quad (2.53)$$

Последнее выражение может быть с успехом использовано для описания реальных процессов.

#### 2.1.4. РАДИАЦИОННО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ В ГАЗОВЫХ ТЕПЛОСИТЕЛЯХ

Диоксид углерода. При температурах не ниже 300 К и в отсутствие примесей он является довольно стойким в радиационном отношении веществом. Реальный теплоноситель, применяемый в газографитовых реакторах (AGR), содержит CO и CH<sub>4</sub> (в объемной концентрации 1 и 1·10<sup>-2</sup> % соответственно), вводимые в качестве ингибиторов радиационной коррозии графитового замедлителя, а также примеси H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O и разнообразных органических соединений. В отсутствие излучения эта смесь вполне устойчива даже при высокой (до 850 К) температуре, но при облучении на горячих оболочках твэлов образуются отложения углерода\*, что приводит к ухудшению теплообмена и снижению эффективности работы реактора. Основными источниками отложений являются продукты радиолиза углеводородов (метана, этана, пропана, этилена). Вследствие чрезвычайно низких исходных концентраций этих продуктов процесс радиолитического разложения осуществляется преимущественно за счет взаимодействия с активными частицами, генерируемыми высокоэнергетической радиацией в основном веществе — диоксиде углерода. Поэтому технологические аспекты нарушения процессов теплообмена могут быть поняты только на основе выяснения элементарных стадий всего процесса радиолиза в целом.

Первичные продукты разложения CO<sub>2</sub> следующие:



Очевидно, что реакции (2.58) — (2.60) не имеют большого значения, так как величина  $G$  CO, образующегося по реакции (2.56), мала, и, следовательно, лишь незначительная часть энергии ионизирующего излучения поглощается непосредственно оксидом углерода. CO<sup>+</sup>, O<sup>+</sup> и C<sup>+</sup> реагируют с CO<sub>2</sub> со скоростью, близкой к ско-

\* Отложения образуются по термokatалитическому механизму, когда газообразные продукты разлагаются до углерода на поверхности мелких, богатых металлом частиц. Углерод диффундирует через эти частицы и осаждается в виде графитовых волокон, которые растут, удерживая на своих концах исходные частицы. Обычно такие частицы выглядят, как пучки переплетающихся волокон.

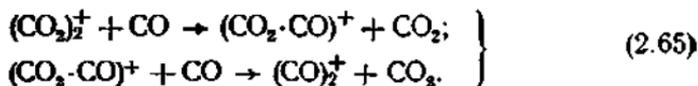
рости, лимитируемой столкновениями:



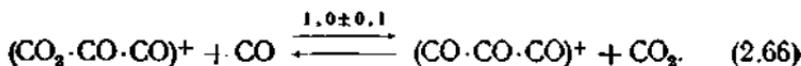
Таким образом, практически весь положительный заряд в облучаемой системе переносится с помощью  $\text{CO}_2^+$  и  $\text{O}_2^+$ . Катионы, кроме того, способны образовывать с нейтральными молекулами кластеры



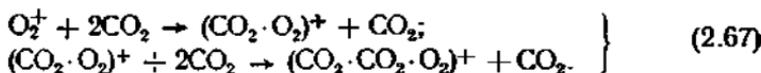
С увеличением давления возрастает вероятность образования более сложных кластеров; при возрастании температуры равновесие сдвигается в сторону уменьшения числа компонентов кластера. Кластеры (в отличие от простого иона  $\text{CO}_2^+$ ) эффективно реагируют с оксидом углерода



Константы скорости этих реакций оцениваются примерно в  $2,5 \times 10^{-10} u$ , но, по-видимому, процессы обратимы. Последнее однозначно доказано для высших кластеров:



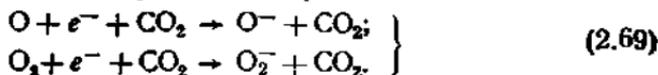
Активно взаимодействуют с диоксидом углерода и ионы  $\text{O}_2^+$ :



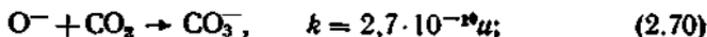
Единственным первичным анионом при радиолизе  $\text{CO}_2$  является  $\text{O}^-$



который может, впрочем, образоваться и за счет акцептирования электронов атомами и молекулами кислорода \*\*::



Анионы кислорода достаточно быстро взаимодействуют с  $\text{CO}_2$ , предотвращая любые реакции с другими микропримесями:

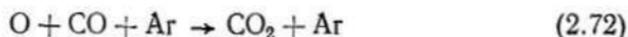


\*  $u$  — единица измерения константы скорости,  $\text{cm}^3 \cdot \text{c}^{-1}$ .

\*\* Существенную роль ионы  $\text{O}_2^-$  и  $\text{O}_2^+$  играют только при исходном объеме содержания кислорода в  $\text{CO}_2$  свыше  $1 \cdot 10^{-4} \%$ .

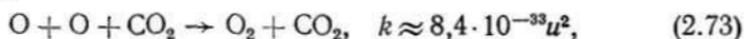
Анионы  $\text{CO}_3^-$  и  $\text{CO}_4^-$  очень слабо взаимодействуют с  $\text{CO}$  ( $k < 10^{-16} u$ ); равновесие между ними в основном определяется содержанием  $\text{O}_2$ . Значение  $G$  в любом случае не превышает 3.

Нейтральные атомы  $\text{O}$  и  $\text{C}$  и молекула  $\text{CO}$  образуются в первичных процессах [(2.55)–(2.57), (2.59), (2.60)]. Выход атомов углерода чрезвычайно мал, и, кроме того, они быстро расходуются в реакциях с  $\text{CO}$  и  $\text{CO}_2$ . Выход атомов кислорода может достигать примерно 4,6. С  $\text{CO}_2$  атомы кислорода практически не реагируют, но могут медленно взаимодействовать с  $\text{O}$

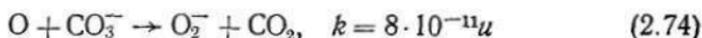


$$\text{(при } 823 \text{ K, } k \approx 1 \cdot 10^{-34} u^2\text{),}$$

друг с другом



а также с  $\text{CO}_3^-$



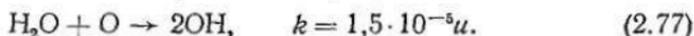
и молекулярным кислородом



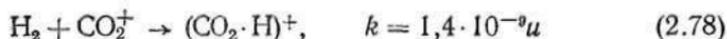
Вода играет большую роль даже при очень низких концентрациях. Она эффективно внедряется в ионные кластеры с образованием  $[(\text{CO}_2)_2\text{H}_2\text{O}]^+$  или  $(\text{CO} \cdot \text{H}_2\text{O})^+$ , а также может отдавать атом водорода иону  $\text{CO}^+$



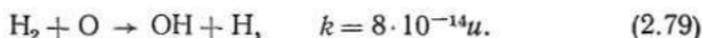
и взаимодействовать с атомарным кислородом



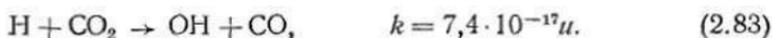
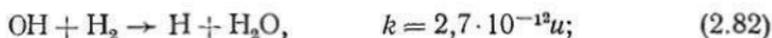
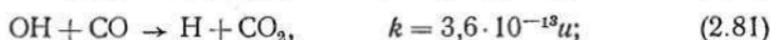
Водород со скоростью, лимитируемой столкновениями, реагирует с  $\text{CO}_2^+$



и кислородом



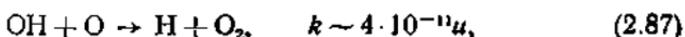
Концентрации  $\text{H}$ ,  $\text{OH}$  и  $\text{O}$  помимо реакций (2.77)–(2.79) зависят еще от нескольких процессов



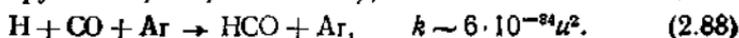
Поскольку происходит повторное образование реакционноспособных частиц, общая скорость образования каждой из них в строгом смысле не может быть связана с  $G$ , но в первом приближении можно допустить, что  $H$ ,  $OH$  и  $O$  возникают с одинаковой скоростью — около  $3,9 \cdot 10^{18} \text{ дм}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$ . Если это так, то верхний предел [устанавливаемый реакцией (2.80)] для стационарной концентрации радикалов  $OH$  составляет  $2 \cdot 10^{16} \text{ дм}^{-3}$ , а для радикалов  $H$  предел, лимитируемый реакцией



составляет  $4 \cdot 10^{16} \text{ дм}^{-3}$ . Радикалы, присутствующие в концентрациях, соответствующих этим верхним пределам, могут взаимодействовать между собой



образовывать гидроперекисные радикалы  $HO_2$  (которые, впрочем, не играют существенной роли в реакторных условиях, поскольку тут же реагируют с  $H$ ,  $OH$ ,  $O$  или  $CO$ ), а также связываться с  $CO$



Рассматриваемые взаимодействия незаряженных радикалов относятся к типу реакций, наиболее важных для обсуждения радиационной химии углеводородов. Суммируя вышеизложенное, отметим, что в условиях реактора типа AGR основными частицами, достаточно устойчивыми для того, чтобы участвовать в радиолизе углеводородов, являются:

катионы  $CO_2^+$  и (или)  $CO^+$ ,  $O_2^+$  и  $H^+$ , образующие кластеры с одной или более молекулами  $CO$ ,  $CO_2$  и, возможно,  $H_2O$  ( $G_{max} \approx 3$ );

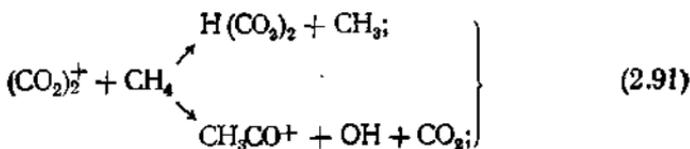
анионы  $CO_3^-$  и (или)  $CO_4^-$ , образующие неустойчивый кластер с  $CO_2$  ( $G_{max} \approx 3$ );

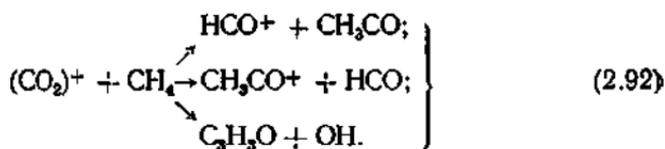
радикалы  $OH$ ,  $H$  и  $O$  ( $G_{max} < 5$ );

катионы  $CO_2^+$  и  $CO^+$ , которые реагируют с метаном, отщепляя атом водорода:

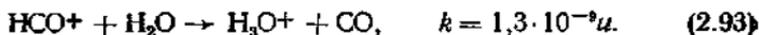


$(CO_2)_2^+$  и  $(CO)_2^+$  со средней константой скорости  $\sim 5 \cdot 10^{-10} u$  дают более сложные продукты

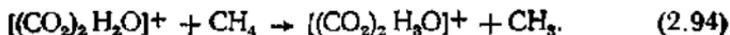




Ионы, образованные в реакциях (2.89), (2.90), способны отдавать протоны метану, но преимущественно реагируют с водой



Ионы  $\text{H}_3\text{O}^+$  затем дают кластеры с  $\text{CO}_2$  или  $\text{CO}$ . Если же в исходном ионном кластере содержится  $\text{H}_2\text{O}$ , тот же результат достигается в одной реакции

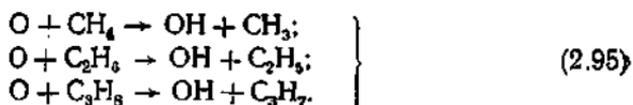


Реакциями  $\text{CH}_4$  с  $\text{O}_2^+$  можно пренебречь.

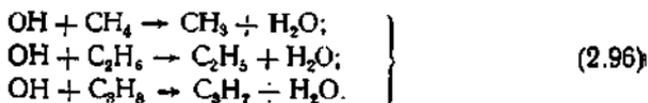
Ион-молекулярные реакции других углеводородов ( $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{C}_3\text{H}_8$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ) менее известны. По аналогии с  $\text{CH}_4$  одним из путей может быть отщепление водорода с образованием радикалов  $\text{C}_2\text{H}_5$ ,  $\text{C}_3\text{H}_7$  и  $\text{C}_2\text{H}_3$  или реакции с переносом заряда. Образующиеся при этом катионы  $\text{C}_2\text{H}_6^+$  и  $\text{C}_3\text{H}_8^+$  с высокой скоростью ( $k \geq 10^{-9}$  с) отдают протоны воде, и, таким образом, алканы превращаются в алкильные радикалы.

Анионы (в частности,  $\text{O}^-$ ) реагируют с углеводородами преимущественно с образованием гидроксил-иона и соответствующего органического радикала.

Нейтральные атомы  $\text{O}$  ( $^3p$ ) также взаимодействуют с алканами с образованием радикалов



Радикалы  $\text{OH}$  отщепляют водород по схеме



Из-за конкурентной реакции (2.81)  $\text{OH}$  преимущественно взаимодействует с  $\text{CO}$ . При этом вследствие взаимодействия углеводородов с  $\text{H}$  образуются алкильные радикалы

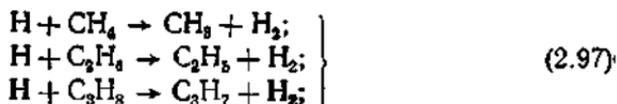


Таблица 2.6. Продукты радиолитического разложения теплоносителя ЯЭУ на основе диоксида

| Углеводороды           | Катионы   |  | Ани   |
|------------------------|---|--|---|
|                        | $\text{CO}_2^+/\text{CO}^+/\text{H}_2\text{O}^+$  | $\text{O}_2^+$   | $\text{CO}_3^-$   |
| $\text{CH}_4$          | $\text{CH}_3$ , $\text{CH}_3\text{CO}^+$ + некоторое количество $\text{CH}_3\text{CO}^+$ , $\text{C}_3\text{H}_3\text{O}^+$ | Некоторое количество $\text{CH}_3\text{O}_2^+$ , $\text{CH}_2\text{O}^+$ | $\text{CH}_3^*$   |
| $\text{C}_2\text{H}_6$ | $\text{C}_2\text{H}_3$ + некоторое количество ионов, содержащих кислород*   |  | $\text{C}_2\text{H}_5^*$                                |
| $\text{C}_3\text{H}_8$ | $\text{C}_3\text{H}_7$ + некоторое количество содержащих кислород ионов*  |  | $\text{C}_3\text{H}_7^*$                                |
| $\text{C}_2\text{H}_4$ | Ионы с большой молекулярной массой + алканы, алкены; алкильные + алкенильные радикалы*                                      |  | $\text{C}_2\text{H}_4\text{O} + \text{C}_2\text{H}_2^*$ |

\* Их присутствие точно не установлено.

Таким образом, практически все основные взаимодействия первичных продуктов радиолитического разложения смеси  $\text{CO}_2/\text{CO}/\text{CH}_4/\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$  с углеводородами приводят к образованию алкильных радикалов (табл. 2.6), которые и являются предшественниками углеродных отложений на теплопередающих поверхностях твэлов газорадиографитовых реакторов. Предельный выход разложения углеводородов оценивается примерно в 16 молекул на 100 эВ поглощенной теплоносителем энергии. Приведенные данные являются основой для создания модели образования нетеплопроводных отложений и в дальнейшем для разработки комплекса действенных технологических решений по стабилизации работы соответствующих ЯЭУ.

Следует учитывать, что при высокой температуре (более 770 К) применение диоксида углерода в качестве теплоносителя ЯЭУ ограничивается его термической нестабильностью: в присутствии графита заметное разложение начинается уже при 670 К, а при 1200 К он разлагается полностью. Для высокотемпературных реакторов более перспективен гелиевый теплоноситель.

Гелий. В радиационно-химическом отношении он инертен: насколько известно, под действием излучения этот газ не образует химических соединений с другими веществами и сам не становится химически активным. Активность реального гелиевого теплоносителя под облучением обусловлена наличием примесей, которые подвергаются достаточно интенсивному радиолитическому разложению даже в очень низких концентрациях. Причиной этого является способность атомов гелия передавать энергию возбуждения при столкновениях. Примеси поступают в теплоноситель из графита (по механизму высокотемпературной десорбции), а также из вто-

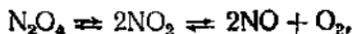
| Ионы          | Нейтральные атомы и радикалы   |   |                        |   |
|---------------|--|---|------------------------|---|
|               | $\text{CO}_4^-$  | O ( $\alpha\beta$ )   | OH                     | H   |
| Нереактивные* |  | $\text{CH}_3$   | $\text{CH}_3$          | $\text{CH}_3$                                   |
| То же         |  | $\text{C}_2\text{H}_5$  | $\text{C}_2\text{H}_5$ | $\text{C}_2\text{H}_5$                          |
| То же         |  | $\text{C}_3\text{H}_7$  | $\text{C}_3\text{H}_7$ | $\text{C}_3\text{H}_7$                          |
| То же         | $\text{CHO}$ , $\text{CH}_3$ + некоторое количество $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}$ | $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ + другие содержащие кислород продукты неизвестного состава |                        | $\text{C}_2\text{H}_6$ , $\text{C}_3\text{H}_8$ |

ричного контура и представляют собой в основном  $\text{CO}_2$ , воздух, водород и пары воды. Принципиальные особенности радиоллиза этих веществ рассмотрены ранее. Выходы некоторых практически важных реакций сведены в табл. 2.7, а данные о реальном составе примесей гелиевого теплоносителя, полученные в период пуска высокотемпературного реактора Fort Saint Vrain, приведены в табл. 2.8.

Таблица 2.7. Основные радиолитические реакции примесей в гелиевом теплоносителе

| Реакция   | Радиационно-химический выход, 1/100 эВ | Энергия активации, Дж | Реакция   | Радиационно-химический выход, 1/100 эВ | Энергия активации, Дж |
|---|--|-----------------------|---|--|-----------------------|
| $\text{C} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2$ | 0,9                                    | —                     | $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$ | 0,179                                  | 836                   |
| $\text{C} + \text{CO}_2 \rightarrow 2\text{CO}$                       | 0,675                                  | —                     | $\text{H}_2 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ | 0,0757                                 | 899                   |
| $2\text{CO} \rightarrow \text{C} + \text{CO}_2$                       | 1,0                                    | —                     | $\text{C} + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4$                      | 1,0                                    | —                     |

Четырехокись азота. Это перспективный теплоноситель ЯЭУ, диссоциирующий в зависимости от внешних условий по схеме

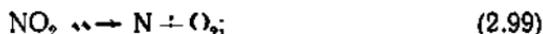


в зоне реактора представляет собой смесь оксидов азота и молекулярного кислорода с преобладанием  $\text{NO}_2$ . Под действием интенсивного  $\alpha, \gamma$ -излучения процессы радиоллиза всех оксидов азота за-

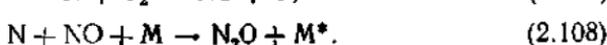
Таблица 2.8. Состав примесей в гелиевом теплоносителе при пуске АЭС с высокотемпературным реактором

| Мощность реактора, % полной мощности | Температура теплоносителя, К | Состав газа, ррп |                |     |                 |                 |                |                |
|--------------------------------------|------------------------------|------------------|----------------|-----|-----------------|-----------------|----------------|----------------|
|                                      |                              | H <sub>2</sub> O | H <sub>2</sub> | CO  | CO <sub>2</sub> | CH <sub>4</sub> | N <sub>2</sub> | O <sub>2</sub> |
| 0                                    | 378                          | 100              | 0,5            | —   | 0,1             | —               | 75             | 20             |
| 0,1                                  | 438                          | 150              | 0,5            | —   | 10              | —               | 75             | 20             |
| 1,0                                  | 448                          | 150              | 0,4            | —   | 20              | —               | 75             | 20             |
| 1,5                                  | 493                          | 150              | 1,0            | —   | 30              | 0,1             | 75             | 20             |
| 1,9                                  | 493                          | 150              | 1,0            | 0,5 | 30              | 0,2             | 75             | 20             |

вершаются их взаимопревращениями и разложением на простые вещества, причем кинетика радиационно-стимулированных реакций в значительной мере зависит от температуры, давления, мощности дозы и степени превращения оксидов. Исходная смесь газов при температурах свыше 500 К и давлении 7—16 МПа содержит лишь около 1 % O<sub>2</sub> и не более 5 % N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Таким образом, радиолиз смеси определяется преимущественно разложением NO<sub>2</sub>. Первичные процессы достаточно полно описываются совокупностью реакций



а вторичные обусловлены в основном взаимодействием атомов азота и кислорода с молекулами среды



Необратимое разложение теплоносителя реализуется только (1) в реакциях (2.103), (2.104), (2.105) и (2.108), в результате чего образуются закись азота и молекулярный азот. Поскольку концентрация кислорода в рассматриваемых условиях низка, а катализатор (которым может являться, например, Ag) в смеси отсутствует, реакциями (2.107) и (2.108) можно пренебречь. Тогда для определения степени необратимого разложения воспользуемся следующей расчетной схемой.

\* M — катализатор реакции.

В соответствии с (2.103) и (2.104) на образование каждой молекулы  $N_2$  или  $N_2O$  расходуется только один атом азота. Поскольку реакция (2.103) не дает необратимых продуктов радиолитиза, очевидно, интегральный выход превышает сумму выходов  $N_2$  и  $N_2O$  на величину, равную относительной вероятности расхода атомов азота в реакции (2.105). Принимая удельные константы скоростей реакций (2.103)—(2.105) равными соответственно  $4,76 \cdot 10^9$ ,  $2,55 \times 10^9$  и  $3,66 \cdot 10^9$   $dm^3 \cdot mоль^{-1} \cdot c^{-1}$ , получаем

$$G(N) = \left[ G(N_2) + G(N_2O) \left( 1 + \frac{k_{103}}{k_{101} + k_{102}} \right) \right] = [G(N_2) + G(N_2O)] \cdot 1,33. \quad (2.109)$$

Далее, учитывая, что радиационно-химический выход атомов азота в первичном процессе разложения  $NO_2$  (2.99) составляет 0,28 атом/100 эВ, а при разложении  $NO$  (2.101) он равен 4,5 атом/100 эВ (определено экспериментально для индивидуальных веществ), нетрудно найти равновесную концентрацию

$$[N] = \frac{0,01 (0,288NO_2 + N_2O_4 + 4,5P_1NO)}{(k_{101} + k_{102} + k_{103}) [NO_2 + N_2O_4] + k_{104} [NO]}, \quad (2.110)$$

где  $P_1$  — мощность дозы, поглощенной  $NO$  в первичном процессе разложения (2.101), а также радиационные выходы молекул  $N_2$  и  $N_2O$ :

$$G(N_2) = \frac{100}{P} \{ k_{102} [NO_2 + N_2O_4] + k_{104} [NO] \} [N]; \quad (2.111)$$

$$G(N_2O) = \frac{100}{P} k_{101} [NO_2 + N_2O_4] [N]. \quad (2.112)$$

Экспериментальные и расчетные выходы  $N_2$ ,  $N_2O$  приведены в табл. 2.9. Рассчитанные для гипотетического реактора значения необратимого разложения теплоносителя до  $N_2$  и  $N_2O$  при среднем объемном расходе газа  $\sim 26$   $m^3 \cdot c^{-1}$  составляют для низкотемпературного ( $440 K < T < 540 K$ ) режима

$$\Delta G_{N_2O_4} = 1,48 \cdot 10^{-3} \text{ кг} \cdot c^{-1}$$

и для высокотемпературного ( $500 K < T < 820 K$ )

$$\Delta G_{N_2O_4} = 2,72 \cdot 10^{-3} \text{ кг} \cdot c^{-1}.$$

Таким образом, диссоциирующая четырехокись азота — достаточно устойчивое к воздействию ионизирующего излучения вещество, которое может быть использовано в качестве теплоносителя ЯЭУ.

Воздух, азот, аргон и водород, которые могут рассматриваться как потенциальные теплоносители, по ряду причин не получили распространения в ядерной энергетике, поэтому их радиационно-химические свойства в настоящем разделе не рассматриваются.

Таблица 2.9. Экспериментальные и расчетные энергетические выходы  $N_2$  и  $N_2O$ 

| Температура, °C | Давление, МПа | Энергетические выходы, молекул/100 эВ |           |           |           |           |           |
|-----------------|---------------|---------------------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
|                 |               | экспериментальные                     |           |           | расчетные |           |           |
|                 |               | $G(N_2)$                              | $G(N_2O)$ | $G(NO_2)$ | $G(N_2)$  | $G(N_2O)$ | $G(NO_2)$ |
| 200             | 7,8           | 0,08                                  | 0,14      | 0,44      | 0,66      | 0,119     | 0,370     |
|                 | 11,7          | 0,057                                 | 0,11      | 0,334     | 0,07      | 0,126     | 0,392     |
|                 | 15,7          | 0,052                                 | 0,11      | 0,324     | 0,07      | 0,126     | 0,392     |
| 250             | 7,8           | 0,1                                   | 0,13      | 0,46      | 0,082     | 0,137     | 0,438     |
|                 | 11,7          | 0,1                                   | 0,11      | 0,42      | 0,8       | 0,135     | 0,430     |
|                 | 15,7          | 0,1                                   | 0,095     | 0,39      | 0,078     | 0,134     | 0,424     |
| 300             | 7,8           | 0,12                                  | 0,11      | 0,46      | 0,105     | 0,154     | 0,518     |
|                 | 11,7          | 0,15                                  | 0,12      | 0,54      | 0,100     | 0,151     | 0,502     |
|                 | 15,7          | 0,14                                  | 0,14      | 0,56      | 0,096     | 0,148     | 0,488     |
| 350             | 7,8           | 0,15                                  | 0,17      | 0,64      | 0,150     | 0,181     | 0,662     |
|                 | 11,7          | 0,13                                  | 0,15      | 0,56      | 0,137     | 0,174     | 0,662     |
|                 | 15,7          | 0,15                                  | 0,22      | 0,78      | 0,130     | 0,169     | 0,598     |

### 2.1.5. ЗАКОНОМЕРНОСТИ РАДИОЛИЗА ОРГАНИЧЕСКИХ ТЕПЛОНОСИТЕЛЕЙ

В основе современных представлений о радиационно-химическом поведении органических теплоносителей, в качестве которых используются дифенил и его смеси, о-, м- и п-терфенилы, а также моноизопропилдифенил (рис. 2.5), лежат фундаментальные закономерности радиолиза углеводов ароматического ряда.

Из-за наличия высокосопряженной  $\pi$ -электронной системы возбуждение в ароматических соединениях сильно делокализовано и не концентрируется на каких-то определенных связях. Даже в жидкой фазе, когда велика вероятность тушения при соударениях, избыток энергии ароматических углеводов может

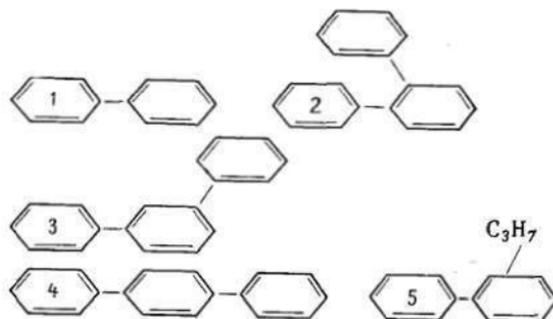


Рис. 2.5. Структура некоторых органических теплоносителей ЯЭУ:

1 — дифенил; 2 — о-терфенил; 3 — м-терфенил; 4 — п-терфенил; 5 — моноизопропилдифенил

сохраняться относительно долго — до нескольких секунд. Высоковозбужденные синглетные состояния, образующиеся при первичной активации ароматических соединений, как правило, претерпевают внутреннюю конверсию в более низкие по энергии состояния за  $10^{-11}$  с. Выходы образования самых низших возбужденных синглетных состояний бензола, стильбена, нафталина, терфенила, антрацена и др. при облучении радиацией с малой ЛПЭ лежат в области 1—2. Суммарная эффективность перехода синглет→триплет составляет около 0,5. Кроме того, триплетные возбужденные состояния ароматических углеводородов могут образовываться при прямом возбуждении молекул медленными электронами или за счет внутрисистемного перекрещивания возбужденных синглетов. Триплеты способны передавать энергию растворенному веществу со скоростью, лимитируемой столкновениями. Выход свободных ионных пар при радиоллизе жидких ароматических углеводородов незначителен (для бензола, в частности, он не превышает 0,05).

Таким образом, ароматические соединения обладают относительно высокой радиационной устойчивостью. Тем не менее при высоких температурах наблюдается разложение полифенилов, которое в условиях реактора может приводить к ряду негативных последствий; важнейшими из них являются газовыделение и образование полимеров.

Для объяснения процессов радиационной деструкции полифенилов необходимо рассмотреть по крайней мере два механизма: один из них связан с образованием свободных атомов водорода, а другой — с реакциями перегруппировки. Наиболее вероятная реакция диссоциации — это разрыв связи С—Н. Атомы водорода (в первую очередь из алкильных заместителей, если такие присутствуют) быстро захватываются окружающими ароматическими молекулами. Продукты присоединения — это те промежуточные соединения, которые приводят к образованию гидрированных продуктов (при последующем захвате атома водорода) и полимера (при соединении с соседними ароматическими молекулами). Ароматические фрагменты также могут захватываться молекулами основного вещества, увеличивая долю полимерных продуктов.

Низкомолекулярными продуктами радиолиза полифенилов являются водород, метан, этан, этилен, пропан, пропилен, бутан, бутилен и бензол. Средняя молекулярная масса полимера по крайней мере в 2 раза выше, чем исходного соединения, и может меняться от 228 (трифенилен) до 3000 (39 фенильных групп). Данные по относительной устойчивости ряда полифенилов и их смесей к воздействию ионизирующего излучения приведены в табл. 2.10. Результаты анализа данных табл. 2.10 указывают на то, что стабильность молекулы повышается при переходе от о- к п-изомерам терфенила и возрастает по мере увеличения длины полифенильной цепи. Установлено также, что суммарный радиационно-химический выход газов уменьшается с ростом дозы вплоть до  $10^8$  Гр и становится постоянным при более высоких дозах, а скорость накопления полимера уменьшается по мере увеличения его фактического содержания в облучаемом веществе по закону

$$G_i = G_j \delta^2,$$

Таблица 2.10. Суммарный выход радиолитического газа для ряда полифенилов и их смесей при температуре 620 К

| Вещество                          | $G_{\text{газ}}, 1/100 \text{ эВ}$ |
|-----------------------------------|------------------------------------|
| о-терфенил                        | 0,0080                             |
| м-терфенил                        | 0,0083                             |
| п-терфенил                        | 0,0040                             |
| 0,96 м-терфенил + 0,04 п-терфенил | 0,0061                             |
| 0,95 м-терфенил + 0,05 п-терфенил | 0,0033                             |
| п-тетрафенил                      | 0,0014                             |

где  $G_i$  и  $G_0$  — текущий и начальный выходы полимеров;  $\delta$  — доля неразложившегося вещества.

Наиболее вероятным объяснением такого поведения системы является эффект разбавления, т. е. уменьшение скорости радиолиза вследствие расходования основного ароматического углеводорода.

Степень разложения полифенилов слабо зависит от роста температуры, при которой проводят облучение, но только до некоторого порогового значения температуры. Затем скорость радиолиза резко возрастает. Так называемая критическая температура, в свою очередь, зависит от природы полифенила, мощности дозы и характеризует условия, при которых начинается быстрое и полное коксование вещества. С практической точки зрения радиолитическое разложение полифенилов необходимо учитывать постольку, поскольку оно влияет на теплофизические свойства теплоносителей (в частности, при радиолизе эвтектической смеси о-терфенил — дифенил в реакторе температура ее плавления снижается почти на 30 К) и приводит к образованию нетеплопроводных пленок на оболочках твэлов. При тепловом потоке  $1 \text{ МВт} \cdot \text{м}^{-2}$  пленка толщиной 10 мкм повышает температуру оболочки на 25 К. Конкретные технологические решения, направленные на предотвращение этих явлений, подробно обсуждаются в гл. 5.

### 2.1.6. ОСОБЕННОСТИ РАДИОЛИЗА ТВЕРДЫХ ТЕЛ. ФОТОРАДИАЦИОННЫЕ ЭФФЕКТЫ

В твердых телах с молекулярной, ионной, металлической и ковалентной связью при облучении электронами, нейтронами, заряженными частицами и высокоэнергетическими фотонами ( $\gamma$ -квантами) происходят смещения, с которыми связаны нарушения геометрии расположения атомов и энергетические изменения, приводящие к изменению свойств вещества.

Повреждения решетки, вызываемые смещениями атомов из их «нормальных» положений, условно можно подразделять на точечные дефекты структуры и локальные повреждения (пики).

*Точечными дефектами* называются: 1) вакансии, т. е. узлы решетки, из которых выбиты кристаллообразующие атомы или ионы; 2) внедрения, т. е. атомы или ионы, которые, будучи выбитыми из узлов кристаллической решетки, локализовались в междоузельных позициях; 3) замещения, возникающие в случае, если столкновение движущейся частицы с атомом в узле решетки приводит к выбиванию последнего, а кинетическая энергия внедрившегося атома недостаточна для его удаления из вакансии, за счет чего бомбардирующий атом локализуется в вакантном узле, а его остаточная энергия рассеивается в виде фононов (тепловых колебаний решетки).

Как правило, вакансии внедрения обладают достаточно высокой подвижностью и в результате термоактивированной миграции могут либо аннигилировать при встрече, либо выходить на поверхность твердого тела, либо скапливаться на примесях и дислокациях.

*Локальные повреждения* (пики) возникают при бомбардировке твердого тела быстрыми нейтронами или высокоэнергетическими тяжелыми частицами, выделяющимися в ядерных реакциях. При этом атом, получивший достаточно большой импульс в первом соударении, сам вызывает каскад смещений (пик смещения) или возбуждает соседние атомы за счет колебаний с большой амплитудой, что приводит к локальному перегреву вещества вплоть до плавления (тепловой пик). Зоны микроразогрева могут возникать и на начальных участках траектории движения заряженных частиц, а вероятность их возникновения тем больше, чем выше плотность ионизации.

Очевидно, что свойства любого твердого тела существенно изменяются, если заметная доля его атомов сместится из равновесных положений и если скорость диффузии недостаточна, чтобы уничтожить влияние смещений. Последствия взаимодействия излучения с твердым телом могут проявляться в изменении свойств материала — нарушении структуры, создании внутренних напряжений, изменении взаимодействия между кристаллообразующими частицами, изменении частоты колебаний и т. д.

Для полупроводников и диэлектриков с большой энергетической щелью помимо смещений под действием излучения актуальны процессы, вызывающие изменение электронных состояний вещества за счет ионизации. В химической технологии теплоносителей ЯЭУ особое значение имеют взаимодействия на границе раздела теплоносителя — конструкционный материал. Поверхность же конструкционных материалов всегда покрыта слоем оксидов, обладающих полупроводниковыми свойствами. Поэтому радиационно-стимулированное изменение концентрации свободных носителей заряда в оксидах, несомненно, оказывает влияние на механизмы внутриконтурных процессов.

Ионизация кристаллообразующих частиц полупроводникового соединения может осуществляться при прохождении через вещество быстрой заряженной частицы или при поглощении фотонов с энергией, существенно превышающей ширину запрещенной зоны. В по-

следнем случае ионизация осуществляется фотоэлектронами (см. п. 2.1.2) или дырками. Согласно модели Шокли для носителей с кинетическими энергиями, достаточными для вторичной ионизации, должны доминировать процессы рассеяния фононами (колебаниями решетки) наиболее высокой частоты. Энергия кванта  $\hbar\omega$ , соответствующего их частоте, далее обозначается через  $E_R$ . Все столкновения носителей с решеткой приводят к потерям энергии, которая расходуется или при взаимодействии с фононами, или в актах вторичной ионизации. Вероятность того, что носитель, движущийся в кристалле и имеющий энергию  $E > E_i$  (где  $E_i$  — пороговая энергия носителя, отсчитываемая от края зоны; носитель с энергией  $E > E_i$  способен образовать вторичную электронно-дырочную пару), вызовет ионизацию, определяется следующим образом. Для того чтобы не тратить избыток энергии, носитель должен иметь  $f$  столкновений с испусканием фононов

$$f = \frac{E - E_i}{E_R}. \quad (2.113)$$

При этом он пройдет среднее расстояние  $fL_R$ , где  $L_R$  — средний пробег носителя между актами рассеяния, сопровождаемыми возбуждением рамановских колебаний с энергией  $E_R$ . Вероятность того, что он не вызовет ионизацию на этом пути, равна

$$\exp\left\{-\frac{fL_R}{L_i}\right\} = \exp\left\{-\frac{E - E_i}{rE_R}\right\}, \quad (2.114)$$

где  $L_i$  — средний свободный пробег носителя между актами ударной ионизации;  $r = L_i/L_R$ . Вероятность одной (или большего числа) ионизации при замедлении носителя от  $E$  до  $E_i$ , таким образом, равна

$$P(E) = 1 - \exp\left\{-\frac{E - E_i}{rE_R}\right\}. \quad (2.115)$$

Каждый акт ударной ионизации, приводящий к возникновению пары, поглощает энергию  $E_i$  из суммарной кинетической энергии системы неравновесных носителей. Кроме того, энергия, равная  $rE_R$ , переходит в колебательную энергию решетки. Наконец, после того как данный носитель уже не имеет способности ионизовать, он сохраняет остаточную кинетическую энергию  $E_F$ , которая также затрачивается на возбуждение колебаний решетки. Очевидно, что величина  $E_F$  должна быть немного меньше, чем  $E_i$ . Такую же кинетическую энергию  $E_F$  в среднем должны иметь и неравновесные носители, энергия которых меньше  $E_i$ . С учетом избыточной энергии  $E_F$  значение средней энергии  $\epsilon$ , приходящейся на пару неравновесных носителей, запишется в виде

$$\epsilon = 2E_F + E_i + rE_R. \quad (2.116)$$

Иными словами, на образование пары затрачивается энергия, примерно равная удвоенному значению ширины запрещенной зоны.

Это соотношение позволяет в случае, если известна поглощенная оксидом энергия, определить концентрацию носителей заряда (электронов и дырок).

Возникающие под действием излучения электроны и дырки способны мигрировать из объема оксида к его поверхности. Потоки носителей заряда разного знака в стационарном режиме облучения должны быть равны\*. На поверхности может осуществляться простая рекомбинация электрона и дырки либо рекомбинация в сочетании с химической реакцией. В случае простой рекомбинации образуется поверхностное состояние типа  $A^n/A^{n+1}$ , где  $A^n$  — поверхностная группа при заполненном поверхностном состоянии, а  $A^{n+1}$  — при незаполненном состоянии (например,  $Fe^{2+}/Fe^{3+}$ ). При этом электрон и дырка участвуют в следующих реакциях:



Ясно, что после того как в таком процессе будут захвачены и электрон и дырка, в системе не произойдет никаких химических превращений.

Второй класс реакций — это радиационный катализ, в ходе которого электрон и дырка поглощаются разными поверхностными группами:



или



Фактически реакция, индуцированная излучением, может иметь много ступеней. Рассмотрим типичный пример:



где  $O_L^{2-}$  — решеточный ион кислорода, входящий в состав оксида. Таким образом, сначала активированный дырками решеточный кислород окисляет CO, а затем восстановленный электронами газообразный кислород встраивается в решетку. Существенно то, что как в уравнениях (2.117) и (2.118), так и в уравнениях (2.122) — (2.124) дырка и электрон «рекомбинировали», т. е. электрон, который был возбужден ионизирующим излучением в зону проводи-

\* Единственное исключение — электрохимические процессы, когда непрерывность тока обеспечивается внешней электрической цепью, так что в стационарном состоянии может существовать не равный нулю полный поток к поверхности носителей одного знака.

мости, возвратился в валентную зону. Иными словами, твердое тело (оксид) в процессе радиационно-стимулированной гетерогенной реакции химически не изменяется, но при этом ионизирующее излучение может ускорить либо ингибировать химические процессы на поверхности твердого тела, изменить его сорбционную способность, вызвать десорбцию тех или иных веществ и т. д. Важно подчеркнуть при этом, что электроны и дырки в оксидах имеют энергию того же порядка, что и энергия химической связи молекул (1—8 эВ), и поэтому химическая эффективность гетерогенных реакций, как правило, весьма значительна.

Таким образом, под действием ионизирующего излучения меняются не только «собственные» характеристики оксидов, контактирующих с теплоносителем, но и сами оксиды могут оказывать существенное влияние на механизмы физико-химических реакций в теплоносителе.

### 2.1.7. РАДИОАКТИВНОСТЬ, ЯДЕРНЫЕ РЕАКЦИИ И ИХ ЗАКОНОМЕРНОСТИ

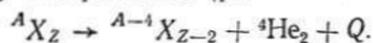
Радиоактивность — это спонтанное превращение атомного ядра с одновременным испусканием элементарных частиц или квантов энергии (табл. 2.11). Устойчивость атомных ядер зависит от соотношения внутренних сил, к которым относятся ядерные силы взаимного притяжения нуклонов (радиус их действия ограничивается примерно  $10^{-15}$  м) и кулоновские силы взаимного отталкивания протонов, размер которых обратно пропорционален квадрату расстояния между взаимодействующими зарядами.

Таблица 2.11. Ядерные частицы и соответствующие им виды ионизирующих излучений

| Частица или фотон | Заряд | Массовое число | Вид излучения                  | Частица или фотон | Заряд | Массовое число | Вид излучения            |
|-------------------|-------|----------------|--------------------------------|-------------------|-------|----------------|--------------------------|
| Позитрон          | +1    | 0              | $\beta^+$                      | Гамма-квант       | 0     | 0              | $\gamma$                 |
| Электрон          | -1    | 0              | $\beta^-$                      | Протон            | +1    | 1              | $p$ ( ${}^1\text{H}_1$ ) |
| Нейтрон           | 0     | 1              | $n$                            | Дейтрон           | +1    | 2              | $d$ ( ${}^2\text{H}_1$ ) |
| Альфа             | +2    | 4              | $\alpha$ ( ${}^4\text{He}_2$ ) | Тритон            | +1    | 3              | $t$ ( ${}^3\text{H}_1$ ) |

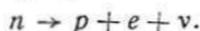
Невозбужденный атом всякого элемента электрически нейтрален, и все его внутриатомные силы находятся в равновесии. По мере увеличения числа протонов в устойчивых ядрах количество нейтронов, приходящихся на один протон, возрастает от 1 до 1,6. Это обусловлено тем, что в ядрах с большим количеством протонов кулоновские силы отталкивания возрастают и ядро может существовать только при наличии избыточного числа нейтронов, которые снижают концентрацию протонов. В противном случае ядро распадается, причем распад продолжается до тех пор, пока не будет достигнуто равновесие нуклонов. Цепь распадов с последовательным образованием ряда промежуточных изотопов называется радиоактивным семейством.

При  $\alpha$ -распаде, который характерен для тяжелых элементов, дочернее ядро имеет заряд на две единицы, а массу — на четыре единицы меньше, чем у материнского (распавшегося) ядра:

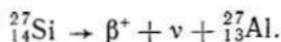


Энергия испускаемых  $\alpha$ -частиц составляет 4—10 МэВ.

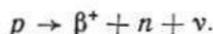
При  $\beta^-$ -распаде радиоактивного ядра излучаются две частицы — электрон и нейтрино, не имеющее заряда. Этот вид распада характерен для ядер с избыточным числом нейтронов и в большинстве случаев сопровождается  $\gamma$ -излучением. Поскольку нейтрино имеет ничтожно малую массу покоя и не обладает зарядом, атомный вес дочернего ядра остается тем же, что и материнского, а заряд возрастает на единицу. По существу  $\beta^-$ -распад представляет собой превращение нейтрона в протон с эмиссией электрона и нейтрино



Для ядер с избыточным числом протонов (недостатком нейтронов) возможен  $\beta^+$ -распад, в результате которого излучаются позитрон и нейтрино. В этом случае образуется ядро с тем же массовым числом, но с зарядом на единицу меньшим, чем у материнского ядра. Например,



Позитронный распад, который протекает с поглощением 1,8 МэВ энергии, можно представить как превращение протона в нейтрон, позитрон и нейтрино



При  $\gamma$ -распаде происходит испускание возбужденным ядром кванта электромагнитного излучения; заряд и массовое число ядра при этом не меняются.

Испускание возбужденным ядром нейтрона приводит к изменению массового числа на единицу



Ядрам очень тяжелых элементов свойственно спонтанное деление, завершающееся образованием двух осколков со средними массовыми числами и испусканием двух-трех нейтронов.

Таким образом, вид распада радиоактивного изотопа обусловлен отношением числа нейтронов к числу протонов ядра. При избытке нейтронов почти всегда распад сопровождается испусканием  $\beta^-$ -частиц. При недостатке нейтронов тяжелые ядра, как правило, излучают  $\alpha$ -частицы, а легкие распадаются с эмиссией позитронов или путем захвата орбитальных электронов ( $K$ -захват). В результате любого радиоактивного превращения дочернее ядро может оказаться в возбужденном состоянии, а его релаксация осуществляется с испусканием  $\gamma$ -квантов. Таким образом,  $\gamma$ -излучение может наблюдаться практически при любом виде распада.

Интенсивность радиоактивного распада является индивидуальной характеристикой изотопа и не зависит от внешних факторов — давления, температуры, магнитных сил и т. п. Общая закономерность состоит в том, что количество ядер данного изотопа, распадающихся в единицу времени, всегда составляет определенную, характерную именно для данного изотопа долю полного числа еще не распавшихся атомов. Вероятность распада одного атома в единицу времени называется *постоянной радиоактивного распада*  $\lambda$ , а сам процесс осуществляется по простому экспоненциальному закону

$$N_{\tau} = N_0 \exp\{-\lambda\tau\}, \quad (2.125)$$

где  $N_0$  и  $N_{\tau}$  — число атомов радиоактивного изотопа в начальный момент и к моменту времени  $\tau$  соответственно.

На практике часто пользуются и другой характеристикой скорости радиоактивного распада — временем, в течение которого распадается половина ядер, — так называемым периодом полураспада  $T_{1/2}$ . При  $\tau = T_{1/2}$  из (2.125) получаем

$$T_{1/2} = \frac{\ln 2}{\lambda} = \frac{0,693}{\lambda}. \quad (2.126)$$

И, наконец, характеристикой скорости распада является среднее значение интервала времени от момента образования ядра до момента его распада — среднее время жизни радиоактивного нуклида

$$t = \frac{1}{0,693} T_{1/2} = 1,445 T_{1/2}. \quad (2.127)$$

За это время ( $t$ ) активность нуклида снижается до  $e^{-1} = 0,366$  ее первоначального значения. Скорость (интенсивность) распада данного радиоактивного нуклида называется *активностью*  $A$  и определяется как

$$A = \lambda N = -dN/d\tau, \quad (2.128)$$

т. е. представляет собой число ядер, распадающихся в единицу времени. Кинетика снижения активности также следует экспоненциальному закону

$$A = \lambda N_0 e^{-\lambda\tau} = A_0 e^{-\lambda\tau}, \quad (2.129)$$

где  $A_0$  — начальное значение активности.

Процессы, при которых в результате воздействия элементарных частиц или других ядер ядра мишени претерпевают превращения, называются ядерными реакциями. В атомных реакторах основное значение имеют ядерные реакции, вызываемые нейтронами; активация теплоносителя и продуктов коррозии может осуществляться и другими элементарными частицами или высокоэнергетичными фотонами. Ядерные реакции, вызываемые нейтронами, протекают с образованием промежуточного (или составного) ядра. В результате реакции образуются так называемые ядра отдачи. Закон, количественно определяющий взаимодействие между нейтронами и

атомными ядрами вещества, имеет статистический характер. Коэффициент пропорциональности, представляющий собой меру вероятности данной ядерной реакции и называемый *эффективным поперечным сечением ядра*;  $N$  — число атомов вещества в единице объема и длине пути нейтронов в веществе

$$I_x = I_0 \exp(-\sigma N x), \quad (2.130)$$

где  $I_0$  и  $I_x$  — число нейтронов, падающих перпендикулярно слою вещества толщиной  $x$  и выходящих из вещества соответственно;  $\sigma$  — коэффициент пропорциональности, представляющий собой меру вероятности данной ядерной реакции и называемый *эффективным поперечным сечением ядра*;  $N$  — число атомов вещества в единице объема.

В зависимости от энергии нейтрона и свойств облучаемого вещества различают упругое рассеяние, неупругое рассеяние, деление ядра и реакции захвата с испусканием  $\gamma$ -квантов или заряженных

Таблица 2.12. Некоторые реакции образования радионуклидов при активацию теплоносителей конструкционных материалов и продуктов коррозии ЯЭУ

| Радионуклид       | Реакция образования                | Сечение образования, $10^{-28}$ м <sup>2</sup> | Период полураспада | Тип распада                              | Распространенность в природе нуклида мишени, % |
|-------------------|------------------------------------|--|--------------------|--|--|
| <sup>13</sup> N   | <sup>16</sup> O ( $p, \alpha$ )    | $4 \cdot 10^{-8}$                              | 10 мин             | $\beta^+$                                | 99,76  |
| <sup>16</sup> N   | <sup>16</sup> O ( $n, p$ )         | $1,9 \cdot 10^{-5}$                            | 7,38 с             | $\beta^-, \gamma$                        | 99,76  |
| <sup>17</sup> N   | <sup>17</sup> O ( $n, p$ )         | $5,2 \cdot 10^{-6}$                            | 4,1 с              | $\beta^-, n$                             | 0,037  |
| <sup>18</sup> F   | <sup>18</sup> O ( $p, n$ )         | $8 \cdot 10^{-6}$                              | 111 мин            | $\beta^+, \gamma$                        | 0,204  |
| <sup>19</sup> O   | <sup>18</sup> O ( $n, \gamma$ )    | $2,1 \cdot 10^{-4}$                            | 29 с               | $\beta^-, \gamma$                        | 0,204  |
| <sup>14</sup> C   | <sup>17</sup> O ( $n, \alpha$ )    | 0,4  | 5568 лет           | $\beta^-$                                | 0,037  |
| <sup>3</sup> H    | <sup>2</sup> D ( $n, \gamma$ )     | $5,7 \cdot 10^{-4}$                            | 12,3 года          | $\beta^-$                                | 0,015  |
| <sup>3</sup> H    | <sup>6</sup> Li ( $n, \alpha$ )    | 945  | 12,3 года          | $\beta^-$                                | 7,52   |
| <sup>3</sup> H    | <sup>7</sup> Li ( $n, n, \alpha$ ) | 71   | 12,3 года          | $\beta^-$                                | 92,48  |
| <sup>3</sup> H    | <sup>10</sup> B ( $n, 2\alpha$ )   | $2 \cdot 10^{-2}$                              | 12,3 года          | $\beta^-$                                | 18,8   |
| <sup>24</sup> Na  | <sup>23</sup> Na ( $n, \gamma$ )   | 0,53   | 14,9 ч             | $\beta^-, \gamma$                        | 100  |
| <sup>24</sup> Na  | <sup>27</sup> Al ( $n, \alpha$ )   | 0,57   | 14,9 года          | $\beta^-, \gamma$                        | 100  |
| <sup>41</sup> Ar  | <sup>40</sup> Ar ( $n, \alpha$ )   | 0,53   | 1,83 ч             | $\beta^-, \gamma$                        | 99,6   |
| <sup>42</sup> K   | <sup>41</sup> K ( $n, \gamma$ )    | 1,15   | 12,46 ч            | $\beta^-, \gamma$                        | 6,9Г   |
| <sup>51</sup> Cr  | <sup>50</sup> Cr ( $n, \gamma$ )   | 16,6   | 27,8 сут           | $\gamma$                                 | 4,31   |
| <sup>54</sup> Mn  | <sup>54</sup> Fe ( $n, p$ )        | 2,3  | 312 сут            | $\gamma$ ,<br>К-захват                   | 5,82   |
| <sup>56</sup> Mn  | <sup>55</sup> Mn ( $n, \gamma$ )   | 13,3   | 2,58 ч             | $\beta^-, \gamma$                        | 100  |
| <sup>55</sup> Fe  | <sup>54</sup> Fe ( $n, \gamma$ )   | 2,3  | 2,60 ч             | К-захват                                 | 5,81   |
| <sup>59</sup> Fe  | <sup>58</sup> Fe ( $n, \gamma$ )   | 1,1  | 45 сут             | $\beta^-, \gamma$                        | 0,33   |
| <sup>60</sup> Co  | <sup>59</sup> Co ( $n, \gamma$ )   | 36   | 5,26 года          | $\beta^-, \gamma$                        | 100  |
| <sup>60</sup> Co  | <sup>60</sup> Ni ( $n, p$ )        | 2,6  | 5,26 года          | $\beta^-, \gamma$                        | 26,19  |
| <sup>63</sup> Ni  | <sup>62</sup> Ni ( $n, \gamma$ )   | 15   | 100 лет            | $\beta^-$                                | 3,66   |
| <sup>64</sup> Cu  | <sup>63</sup> Cu ( $n, \gamma$ )   | 4,5  | 12,8 ч             | $\beta^+, \beta^-, \gamma$ ,<br>К-захват | 69,09  |
| <sup>65</sup> Zn  | <sup>64</sup> Zn ( $n, \gamma$ )   | 0,47   | 245 сут            | $\gamma$ , К-захват                      | 49   |
| <sup>76</sup> As  | <sup>75</sup> As ( $n, \gamma$ )   | 4,3  | 26,8 ч             | $\beta^-, \gamma$                        | 100  |
| <sup>99</sup> Mo  | <sup>98</sup> Mo ( $n, \gamma$ )   | 0,45   | 67 ч               | $\beta^-, \gamma$                        | 23,75  |
| <sup>124</sup> Sb | <sup>123</sup> Sb ( $n, \gamma$ )  | 4,1  | 60 сут             | $\beta^-, \gamma$                        | 42,75  |
| <sup>181</sup> Hf | <sup>180</sup> Hf ( $n, \gamma$ )  | 10   | 45 сут             | $\beta^-, \gamma$                        | 35,24  |
| <sup>182</sup> Ta | <sup>181</sup> Ta ( $n, \gamma$ )  | 19   | 115 сут            | $\beta^-, \gamma$                        | 100  |
| <sup>186</sup> W  | <sup>184</sup> W ( $n, \gamma$ )   | 2,4  | 70 сут             | $\beta^-, \gamma$                        | 30,6   |

частиц (см. п. 2.1.2). С точки зрения активации теплоносителя, конструкционных материалов и продуктов коррозии решающее значение имеют реакции захвата (поглощения) нейтронов, поскольку в этом случае изменяется соотношение числа нуклонов в ядре, атом становится неустойчивым и претерпевает процессы радиоактивного распада с испусканием заряженных частиц, фотонов и образованием новых (дочерних) ядер в соответствии с закономерностями, описанными выше.

Некоторые типичные реакции образования радионуклидов, определяющих радиационную обстановку в контурах ЯЭУ при нормальной эксплуатации, приведены в табл. 2.12. Активация под действием других элементарных частиц подчиняется тем же закономерностям; ядерные реакции с участием  $\gamma$ -квантов описаны в п. 2.1.2.

## 2.2. ПРОЦЕССЫ КОРРОЗИИ И ВНУТРИКОНТУРНОГО МАССОПЕРЕНОСА

Коррозия конструкционных материалов, контактирующих с теплоносителем, — одна из первопричин очень многих явлений, осложняющих эксплуатацию ядерных энергоустановок. Продукты коррозии существенно влияют на теплофизические характеристики твэлов и теплообменного оборудования, на радиационную обстановку вне активной зоны реактора; в конечном счете именно для предотвращения коррозии и ликвидации последствий связанных с ней негативных эффектов создаются энерго- и материалоемкие системы очистки теплоносителя, проводится периодическая дезактивация контуров ЯЭУ, функционируют сложные комплексы по переработке и локализации радиоактивных отходов.

По физико-химической сути коррозия — сложный гетерогенный процесс, эффективность которого определяется характеристиками контактирующих сред, свойствами границы межфазного раздела\* и многими внешними факторами. Многофакторность процесса зачастую является серьезным препятствием на пути выяснения деталей его микромеханизма. Поэтому, несмотря на продолжительную историю науки о коррозии и основательную методологическую базу, во многих конкретных случаях объяснение наблюдаемых закономерностей и тем более попытки создания методов целенаправленного управления процессами коррозии сталкиваются с серьезными затруднениями. Последнее не связано, однако, с нарушением фундаментальных принципов физикохимии гетерогенных взаимодействий, знание которых является необходимым для специалистов в области ХТТ ЯЭУ.

---

\* С атомистической точки зрения поверхность раздела представляет собой граничный слой конечной толщины, которая зависит от термодинамических переменных, характеризующих двухфазную систему, от предыстории системы и характера исследуемого явления.

Чисто химическое гетерогенное взаимодействие компонентов металлов и сплавов с компонентами контактирующей среды (химическая коррозия) доминирует при использовании на ЯЭУ неэлектропроводных теплоносителей — газов и органических веществ. Как правило, первой стадией является окисление металла и образование монослойной пленки оксидов. Атомы теплоносителя, проникая посредством диффузии через оксидную пленку, взаимодействуют с металлом, а атомы металла, в свою очередь, способны диффундировать к внешней поверхности контакта. Диффузия частиц может осуществляться двумя различными способами. Если пленка имеет несовершенную структуру, диффузия идет по микропорам, трещинам и зонам с неупорядоченным расположением атомов. Другая возможность — образование твердого раствора атомов теплоносителя и металла в оксиде и постепенная «противоточная» миграция внедрившихся частиц. Таким образом, в случае химической коррозии диффузионные процессы играют решающую роль.

Согласно закону Фика количество вещества  $dm$ , диффундирующего в единицу времени  $dt$  через единицу поверхности, равно произведению коэффициента диффузии  $D$  на градиент концентрации вещества в направлении диффузии  $dC/dx$ :

$$\left. \begin{aligned} dm/dt &= DdC/dt; \\ dC/dx &= Dd^2C/dx^2. \end{aligned} \right\} \quad (2.131)$$

Отсюда может быть получено выражение для приближенной оценки количества продиффундировавшего вещества

$$m = D(C_0 - C_1)d, \quad (2.132)$$

где  $(C_0 - C_1)$  — разница в концентрациях вещества на внешней и внутренней поверхностях пленки ( $C_0$  — предельная концентрация атомов теплоносителя в очень тонком поверхностном слое пленки, равная концентрации насыщенного раствора теплоносителя в соответствующем оксиде);  $d$  — толщина пленки.

Из соотношения (2.132) следует, что с увеличением толщины пленки скорость химической коррозии уменьшается. Образование поверхностной пленки контролируется как диффузионными процессами, так и химическими реакциями

$$\frac{d^2}{D} + \frac{2d}{k_{c_0}} = 2C_0 t + B, \quad (2.133)$$

где  $t$  — время образования пленки;  $k_{c_0}$  — константа скорости химической реакции образования пленки;  $B$  — константа.

Для очень тонких и несплошных пленок влиянием  $d^2/D$  можно пренебречь. Тогда уравнение роста пленки преобразуется в

$$d = k_{c_0} C_0 t + B k_{c_0} / 2. \quad (2.134)$$

Обозначая  $k_c C_0$  через  $A_1$ , а  $Bk_c/2$  через  $B_1$ , получаем

$$d = A_1 t + B_1. \quad (2.135)$$

Таким образом, при малой толщине и значительной «рыхлости» коррозионной пленки скорость ее роста практически полностью определяется скоростью химической реакции между теплоносителем и металлом. Толщина пленки в этих условиях увеличивается со временем линейно. Постепенно член  $d^2/D$  становится больше, чем  $2d/k_c$ . Тогда уравнение (2.133) можно записать в виде

$$d^2 = 2DC_0 t + DB \quad (2.136)$$

или, обозначив  $2DC_0$  через  $A_2$ , а  $DB$  через  $B_2$ ,

$$d^2 = A_2 t + B_2. \quad (2.137)$$

Отсюда ясно, что на второй стадии толщина пленки увеличивается по параболическому закону, а скорость роста практически определяется только эффективностью диффузионных процессов.

Поскольку и диффузия, и химические взаимодействия — типичные термоактивируемые процессы, скорость коррозии экспоненциально возрастает с температурой

$$v_{\text{кор}} = ae^{-\frac{b}{T}},$$

где  $a$  и  $b$  — постоянные величины для данной пары теплоноситель — конструкционный материал.

Состав продуктов химической коррозии может быть самым разнообразным, однако на практике решающую роль играют процессы окисления металлов за счет кислорода, содержащегося в теплоносителе или образующегося в процессе радиолиза. Среди примесей наиболее агрессивны в химическом отношении водород, хлор, сернистый газ, углекислота, водяной пар. Углекислый газ, в частности, способен обезуглероживать стали при высоких температурах; водород становится чрезвычайно агрессивным при температуре более 470 К и давлении выше 3 кПа; при конденсации примесной влаги начинают играть роль электрохимические процессы, эффективность которых, как правило, значительно выше, чем чисто химических.

Важным и часто встречающимся случаем химической (или точнее — радиационно-химической) коррозии является нитрование поверхности металлов и сплавов, контактирующих с воздухом в радиационных полях. Очевидно, что конверсия защитной оксидной пленки в термически нестабильный и хорошо растворимый нитрат может явиться причиной разрушения поверхности металла. До последнего времени считалось, что для образования нитратов на границе межфазного раздела конструкционных материалов с воздухом должна присутствовать адсорбированная вода. Диоксид азота — основной продукт радиолиза воздуха — при растворении диспропорционирует с образованием азотной и азотистой кислот, а  $\text{HNO}_2$  растворяет металл и (или) оксид, давая нитраты. В соответствии с этой моделью предлагалось осушать воздух для предотвращения нитрования. Недавно в работах А. Б. Александрова, А. Ф. Нечаева, Н. Г. Петрика и

В. М. Седова было показано, что образование нитратов эффективно происходит и в сухом воздухе, а причиной химической коррозии является адсорбция димера  $\text{NO}_2$ , который на поверхности металла автоионизируется по хеме



Аналогичный процесс, очевидно, реализуется и в установках с теплоносителем на основе  $\text{N}_2\text{O}_4$ .

Газогидродинамические факторы сравнительно мало влияют на скорость химической коррозии, поскольку скорость конвекции в жидких и тем более газовых средах значительно выше скорости диффузии в твердом теле, а при наличии поверхностной пленки именно диффузия лимитирует химическую коррозию.

### 2.2.2. МЕЖФАЗНЫЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА МЕТАЛЛ — РАСТВОР

Наиболее распространенной и универсальной является так называемая электрохимическая теория коррозии, которая полностью применима к системам металл — водный раствор, но может быть полезна и для анализа взаимодействий металлической поверхности с другими теплоносителями. Ее сущность состоит в следующем. При контакте металла с раствором часть атомов, находящихся на его поверхности, переходит в контактирующую среду в виде катионов. Согласно общим принципам устойчивости веществ, для того чтобы атом покинул кристаллическую решетку металла, он должен преодолеть энергетический барьер  $e_a$  (рис. 2.6). В растворе ион взаимодействует с молекулами воды (в общем случае — с молекулами растворителя), за счет чего его энергия понижается до уровня 2 (рис. 2.6). Таким образом, ионизация металла при контакте с раствором — процесс энергетически выгодный, и, если энергия активации достаточно мала, он может протекать самопроизвольно.

При переходе иона в раствор избыточный отрицательный заряд локализуется на поверхности металла. Этот заряд удерживает катионы на определенном расстоянии  $L$  от поверхности, отвечающем минимуму потенциальной энергии 2 (рис. 2.6). Таким образом, создается двойной электрический слой, напоминающий плоский конденсатор, причем возникшее электрическое поле влияет и на энергию атомов в металле, и на энергию ионов в растворе. При перемещении катиона (возникающего в очередном акте ионизации металла) к положительной ионной обкладке ему необходимо совершить работу по преодолению электростатических сил, а значит, энергия иона

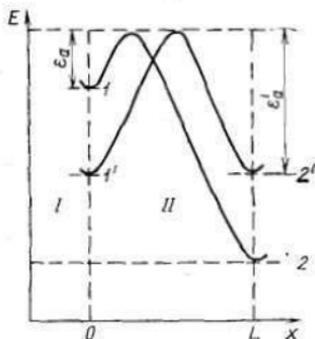
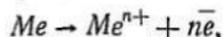
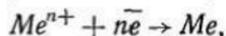


Рис. 2.6. Энергетическая схема электрохимического процесса на границе раздела металла (I) — раствор (II)

возрастает до уровня  $2'$ . С другой стороны, перемещаясь к отрицательно заряженной поверхности металла, ион совершает работу, и его энергия снижается до  $1'$ . Каждый акт ионизации увеличивает электрическое поле в двойном слое до тех пор, пока энергия атомов в металле и энергия ионов в растворе не сравняются. При этом энергия активации процесса ионизации



называемого анодным процессом, и энергия обратной реакции



называемой катодной, становятся равными (рис. 2.6), а значит, равны и скорости этих процессов. Между металлом и раствором реализуется скачок потенциала\*. Зависимость равновесного потенциала металла от концентрации ионов этого металла в растворе выражается уравнением Нернста

$$\varphi = \varphi_0 + \frac{RT}{nF} \ln C, \quad (2.138)$$

где  $\varphi_0$  — нормальный потенциал металла;  $C$  — концентрация ионов металла в растворе;  $n$  — их заряд;  $R$  — универсальная газовая постоянная;  $T$  — температура среды;  $F$  — число Фарадея.

Очевидно, что в катодном процессе могут принимать участие и компоненты среды — ионы водорода, кислорода и другие окислители. Потенциал, который устанавливается в этом случае, уже не является равновесным, так как число ионов металла, перешедших в раствор, больше числа ионов, восстановившихся в катодном процессе: часть электронов на поверхности металла ассимилируется компонентами среды. Уравнение Нернста неприменимо, и помимо электрохимического растворения металла начинается его коррозия. Связь между скоростями электрохимических реакций и потенциалом металла описывается выражениями

$$i_a = K \exp(-\beta n F \varphi / RT); \quad (2.139)$$

$$i_k = K' C \exp(-\alpha n F \varphi / RT), \quad (2.140)$$

где  $K$  и  $K'$  — эмпирические константы;  $\beta \approx 0,5$ ;  $C$  — концентрация вещества, восстанавливающегося в ходе реакции.

В ЯЭУ с водным теплоносителем ассимиляция электронов в катодных процессах, как правило, осуществляется при восстановлении ионов водорода или ионизации кислорода.

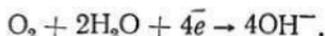
При водородной деполяризации ( $H^+ + e \rightarrow H$ ) стационарный потенциал катодного процесса

$$\varphi = \varphi_0 + 0,058 \lg (C_{H^+} / P_{H_2}^{1/2}), \quad (2.141)$$

\* В разбавленных растворах за счет теплового движения происходит «размывание» двойного слоя, и обычно различают скачок потенциала в плотной и диффузионной его части. Последний называют электрокинетическим или  $\zeta$ -потенциалом.

где  $\varphi_0$  — потенциал нормального водородного электрода;  $P_{H_2}$  — давление молекулярного водорода. Из уравнения (2.141) следует, что с увеличением рН на единицу потенциал смещается в отрицательную сторону на 0,058 В, а значит, в соответствии с (2.140) скорость коррозии металлов в кислых средах должна возрастать. Выделяющийся водород растворяется не только в теплоносителе, но и в металле. Последнее может существенно влиять на структуру, а следовательно, и свойства металлов и сплавов. Так, в сплавах циркония гидриды являются причиной охрупчивания, в перлитных сталях молекулярный водород в микропорах и скоплениях вакансий приводит за счет высоких давлений к образованию микротрещин; растворенные в металле атомы водорода снижают подвижность дислокаций, создавая тем самым условия для разрушения металла вследствие обратной водородной хрупкости, и т. д.

При кислородной деполяризации на катоде протекает реакция



Равновесный потенциал кислородного электрода

$$\varphi_{O_2} = 1,23 + 0,058 \lg C_{H^+} + 0,016 \lg P_{O_2}. \quad (2.142)$$

В кинетическом режиме ионизации кислорода, когда процесс не лимитируется доставкой  $O_2$  из объема раствора к поверхности металла,

$$i_{O_2} = K C_{O_2} \exp \left\{ - \frac{\alpha n F \varphi}{RT} \right\}.$$

Максимальная скорость катодного процесса при диффузионных ограничениях равна плотности предельного диффузионного тока  $I_d$  и определяется как

$$I_d = \frac{1}{\delta} D C n F,$$

где  $\delta$  — толщина диффузионного слоя;  $D$  — коэффициент диффузии кислорода;  $C$  — концентрация кислорода в среде.

И в том и в другом случае скорость катодной деполяризации прямо пропорциональна содержанию кислорода в теплоносителе. Кроме того, изменение концентрации кислорода в среде влияет на состав и структуру продуктов коррозии и их сцепление с поверхностью металла.

Электрохимические характеристики некоторых практически важных реакций железа, контактирующего с водным теплоносителем, приведены в табл. 2.13.

На эффективность электрохимических процессов помимо рН и концентрации кислорода могут оказывать влияние многие другие факторы, в частности:

1) наличие в теплоносителе таких сильных окислителей, как  $MnO_4^{2-}$ ,  $CrO_4^{2-}$ ,  $NO_3^-$ , что приводит к пассивации металла за счет образования адсорбционных или фазовых пленок;

Таблица 2.13. Электрохимические характеристики реакций с участием ионов железа при 583 К

| Реакция  | φ, В             | φ, В<br>(pH=7) | t, °C     |
|--|------------------|----------------|-----------|
| $\text{Fe} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} + 2e^-$   | -0,44<br>-0,42   | -0,44<br>-0,57 | 25<br>310 |
| $3\text{Fe} + 4\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Fe}_3\text{O}_4 + 8\text{H}^+ + 8e^-$                     | -0,085<br>-0,182 | 0,50<br>-0,77  | 25<br>310 |
| $3\text{Fe}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Fe}_3\text{O}_4 + 8\text{H}^+ + 2e^-$                | +0,98<br>+0,55   | -0,22<br>-1,30 | 25<br>310 |
| $\text{Fe}^{2+} \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + e^-$   | +0,77<br>+1,09   | -0,21<br>-0,25 | 25<br>310 |
| $3\text{Fe} + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Fe}_3\text{O}_4 + 4\text{H}^+ + 4e^-$        | -1,40<br>-1,37   | -1,77<br>-1,88 | 25<br>310 |
| $3\text{Fe} + 2\text{OH}^- + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O} + 2e^-$        | -3,62<br>-3,84   | -3,21<br>-3,25 | 25<br>310 |
| $3\text{Fe}^{3+} + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Fe}_3\text{O}_4 + 4\text{H}^+$   | +1,47<br>+1,47   | +2,14<br>+2,04 | 25<br>310 |
| $2\text{Fe} + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Fe}_2\text{O}_3 + 2\text{H}^+ + 2e^-$         | -2,61<br>-2,45   | -2,94<br>-2,87 | 25<br>310 |
| $2\text{Fe}^{2+} + \text{OH}^- + \text{O}_2 + 5e^- \rightleftharpoons \text{Fe}_2\text{O}_3 + \frac{1}{2}\text{H}_2$ | +1,17<br>+1,29   | +0,19<br>+0,49 | 25<br>310 |
| $2\text{Fe}^{3+} + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 4e^- \rightleftharpoons \text{Fe}_2\text{O}_3 + 2\text{H}^+$    | +1,31<br>+1,34   | +0,96<br>+0,74 | 25<br>310 |

Примечание. При pH=7 приняты равновесные концентрации  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$ , устанавливающиеся в приэлектродном слое. Концентрация кислорода 8–10 мг/кг.

2) увеличение с повышением температуры диффузионной подвижности ионов в растворе, что, как правило, приводит к интенсификации коррозионных процессов;

3) изменение электродного потенциала поверхности нагрузками и внутренними напряжениями в металлах и сплавах. Растягивающие напряжения смещают потенциал в отрицательную область, а сжимающие — в положительную, т. е. растянутые участки становятся анодом, а сжатые — катодом по отношению к остальному металлу. Это, несомненно, отражается на электрохимической (коррозионной) активности изделия;

4) наличие разнородных материалов в контуре, что способствует возникновению гальванических пар и развитию так называемой контактной коррозии;

5) образование слоя атомов устойчивого элемента на поверхности металла при условии, что доля легирующего элемента составляет 1/8 объема или кратна этому числу (правило Таммана), что, несомненно, влияет на электродный потенциал металла или сплава;

6) более высокая коррозионная стойкость однородных сплавов

Таблица 2.14. Влияние облучения на коррозию некоторых металлов и их сплавов

| Материал   | Коррозионная среда                            | Условия облучения   | $n^*$  |
|--|---|---|--------|
| Zr   | Вода  | 588 К, дейтроны, $I=2A \cdot m^{-2}$  | 10     |
| Zr   | Вода+HBr                                      | 300 К, $\alpha$ -част. $^{210}Po$ , $A=$<br>$=2Bk \cdot m^{-3}$   | 100    |
| Циркалой 2   | CO <sub>2</sub>                               | 573 К, реакторное излучение   | 6      |
| Zr+1,2%Cr+0,08%Fe                                    | Вода  | 563 К, $p_{O_2}=2,7$ МПа, быстрые нейтроны,<br>$\Phi=1,5 \cdot 10^{17}$ нейтр. $\cdot m^{-2} \cdot c^{-1}$              | 6—10   |
| Zr+2,5%Nb  | Вода,<br>pH=10                                | 553 К, быстрые нейтроны,<br>$\Phi=5,8 \cdot 10^{17}$ нейтр. $\cdot m^{-2} \cdot c^{-1}$                                 | 4      |
| Циркалой 2   | 0,01 н.<br>p—p H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | $\gamma$ -кванты $^{60}Co$  | 1,6    |
| Армко-железо   | p—p NaCl                                      | Электроны   | 3—13   |
| Cu   | HCl   | $\gamma$ -кванты  | 10     |
| Аустенитные стали X18H10T,<br>X16H15M3Б              | N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>                 | 823 К, 5 МПа, реакторные нейтроны   | 2—3    |
| Сталь X18H9P   | Na <sub>2</sub> O <sub>4</sub>                | 700—750 К, 5 МПа, тепловые нейтроны,<br>$\Phi=10^{17}$ нейтр. $\cdot m^{-2} \cdot c^{-1}$                               | на 40% |
| Ферритно-перлитные стали<br>12ХН3МА, 15Х2Н3МДА       | Вода<br>(O <sub>2</sub> , Cl <sup>-</sup> )   | 300 К, быстрые нейтроны,<br>$\Phi=2 \cdot 10^{14} \div 2 \cdot 10^{16}$ нейтр. $\times$<br>$\times m^{-2} \cdot c^{-1}$ | 20     |
| Марганцовистые аустенитные<br>стали 45Г17ЮЗ, 15Г17ЮЗ | Вода<br>(O <sub>2</sub> , Cl <sup>-</sup> )   | 300 К, быстрые нейтроны,<br>$\Phi=2 \cdot 10^{14} \div 2 \cdot 10^{16}$ нейтр. $\times$<br>$\times m^{-2} \cdot c^{-1}$ | 10     |
| Сталь X18H8T   | 1 н. p—p<br>H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>    | 300 К, $\gamma$ -кванты $^{60}Co$   | 100    |

\*  $n$ —кратность увеличения скорости коррозии в присутствии излучения.

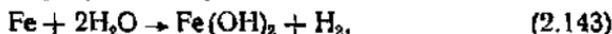
типа твердых растворов по сравнению со сплавами с гетерогенной структурой;

7) облучение системы ионизирующим излучением, что интенсифицирует катодный процесс вследствие радиолизного и фоторадиационного эффектов. В первом случае играют роль короткоживущие радикалы и перекись водорода, накапливающиеся в среде. Во втором — изменяется концентрация носителей заряда в окисной пленке с полупроводниковыми свойствами (см. разд. 2.1.5). Хотя истинный механизм так называемой радиационной коррозии в настоящее время нельзя считать надежно установленным (для его описания применяют по крайней мере два десятка моделей), прототирующее влияние высокоэнергетического излучения — экспериментально доказанный факт (табл. 2.14).

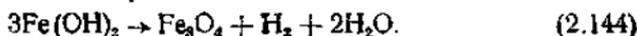
### 2.2.3. СОСТАВ И СТРУКТУРА ПРОДУКТОВ КОРРОЗИИ В КОНТУРАХ ЯЭУ

Сплавы на основе железа, которые являются основными конструкционными материалами контуров АЭС, образуют в процессе коррозии широкий спектр оксидных соединений.

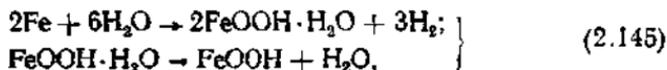
При низкой температуре в деаэрированном водном теплоносителе преимущественно образуется гидрат закиси железа



который уже при  $T > 320$  К разлагается до магнетита



В воде, насыщенной кислородом, железо окисляется до лепидокрокита



который при  $T > 520$  К трансформируется в рыхлый порошок гематита, а последний восстанавливается металлом до магнетита



Магнетит, в свою очередь, окисляется кислородом до  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . При контакте с водным теплоносителем образуются также вюстит ( $\text{FeO}$ ), магемит ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), гетит ( $\alpha\text{-FeOOH}$ ), акаганит ( $\beta\text{-FeOOH}$ ) и шпинели типа  $\text{NiO}(\text{Cr, Fe})_2\text{O}_3$  \*. В гелиевом теплоносителе на нержавеющей стали образуются  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  и оксиды хрома; в жидкометаллическом теплоносителе помимо карбидов железа и хрома образуются смешанные оксиды  $\text{NaCrO}_2$ , а также ферриты (рис. 2.7).

\* Растворимость легирующих элементов закономерно изменяется в ряду  $\text{Mn} > \text{Fe} \approx \text{Ni} > \text{Cr}$ . Поэтому доля железа и марганца среди растворенных продуктов коррозии значительно больше, чем в металле. Однако пленка на металле обогащена хромом.

По существующим в настоящее время представлениям продукты коррозии образуют на поверхности конструкционных материалов неоднородные структуры: нижний, плотно сцепленный с металлом слой обладает защитными свойствами, верхний — является по существу рыхлым осадком, состав которого идентичен составу взвесей в теплоносителе.

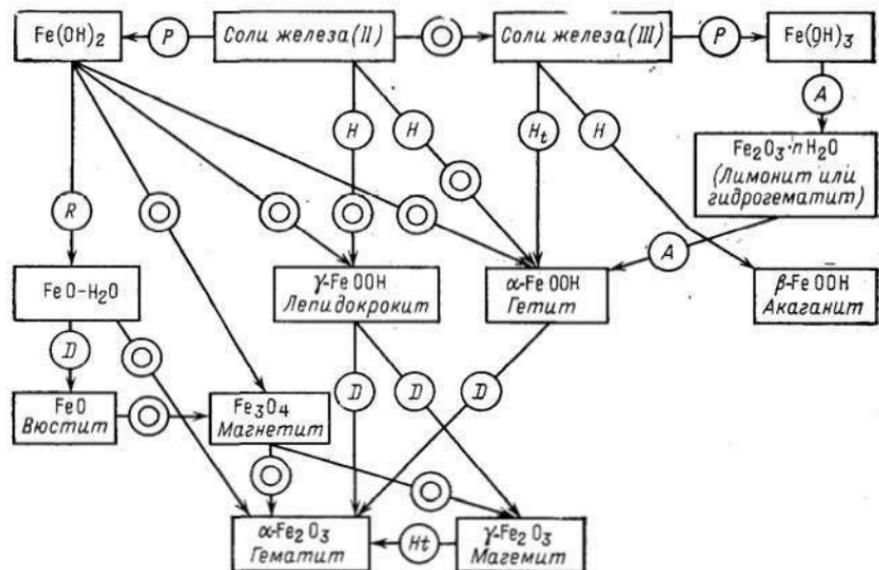


Рис. 2.7. Схема возможных превращений продуктов коррозии железа:  
 А — старение; D — дегидратация; H — гидролиз; H<sub>t</sub> — нагревание; O — окисление; P — осаждение; R — структурные изменения

Условие сплошности оксидной пленки, непосредственно прилегающей к металлу, по Пиллингу и Бэдворду состоит в следующем: при  $\alpha_c = \frac{V_o}{V_M} = \frac{M\rho_M}{\rho_o A} < 1$  пленка не может быть сплошной, а при  $\alpha_c > 1$  она может полностью покрывать поверхность металла ( $V_o$  — объем оксида;  $V_M$  — объем металла, израсходованного на образование оксида;  $M$  — молекулярная масса оксида;  $A$  — молекулярная масса металла;  $\rho_M$  и  $\rho_o$  — плотности металла и оксида соответственно;  $n$  — число атомов металла в молекуле оксида). При  $\alpha_c \gg 1$  в пленке возникают значительные внутренние напряжения, которые приводят к появлению микродефектов, трещин и даже к отслаиванию пленки. Поэтому в качестве границы указывают обычно значение  $\alpha_c \approx 2,5 + 3$ . Для FeO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>  $\alpha_c$  равно 1,77; 2,09 и 2,14 соответственно, что удовлетворяет условиям сплошности. Действительно, в первом плотном слое продуктов коррозии обнаруживают в основном Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>,  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Рыхлый слой образован частицами размером от 0,1 до 2 мкм. При длительной эксплуатации установки происходит рост отдель-

ных зерен до 10 мкм. Отмечено также, что увеличение рН от 6,8 до 10 приводит к возрастанию доли мелкодисперсных частиц; при снижении рН до 3 увеличивается количество частиц с размером более 10 мкм.

Коррозионные отложения в контурах ЯЭУ плохо растворимы даже в концентрированных кислотах и щелочах. Это связано с тем, что при высоких температурах и давлениях происходит глубокая дегидратация образующихся осадков, в результате чего они приобретают устойчивость к растворению (последнее не обязательно связано с упорядочением кристаллической структуры оксида — отложения зачастую являются рентгеноаморфными). Глубинная дегидратация подтверждается термогравиметрическими исследованиями, показывающими, что прокаливание продуктов коррозии до 1300 К приводит к потере массы не более чем на 5—10 %. Другой причиной малой растворимости сформировавшихся коррозионных отложений является наличие в осадках металлосиликатов. Кремниевая кислота попадает в контур с подпиточной водой или из конструкционных материалов (в сталях типа 18-8, например, содержание кремния может достигать 1 %).

Участвовать в образовании коррозионных отложений могут ионы, коллоиды и взвешенные частицы. В установившемся стационарном режиме эксплуатации ЯЭУ доля металла, циркулирующего в контуре, составляет от 20 до 80 % всего прокорродировавшего металла. Большая часть этих продуктов со временем выводится из теплоносителя, однако борьба с отложениями представляет серьезную задачу и требует знания механизмов или, по крайней мере, общих закономерностей кинетики закрепления и смыва продуктов коррозии с поверхности металла.

#### 2.2.4. ЭЛЕКТРОФОРЕТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ МАССОПЕРЕНОСА В КОНТУРАХ ЯЭУ

Так называемая электрофоретическая модель внутриконтурного массопереноса базируется на сравнительно недавно развитых представлениях о том, что процессы коррозии конструкционных материалов, равно как и процессы образования отложений, обусловлены взаимодействием потенциал-образующих ионов, а также коллоидных и взвешенных заряженных частиц с электрическим полем в пограничном (непосредственно контактирующем с поверхностью металла) слое теплоносителя. Поле может создаваться за счет либо микрогальванических пар, либо термоэлектрического эффекта.

Гальвано-ЭДС является специфической характеристикой металла. Часть гальвано-ЭДС, приходящаяся на диффузионный слой ( $\Delta E$ ), для нержавеющей стали составляет 7—10 мВ, а для углеродистой, как правило, 100—160 мВ. Напряженность электрического поля определяется как

$$H = \Delta E / y, \quad (2.147)$$

где  $y$  — толщина диффузионного слоя, равная сумме толщин слоев образующихся отложений  $x$ , ламинарного слоя  $\delta_L$  и эквивалентной толщины первоначального слоя оксидов  $\delta_0$ . Поток заряженных частиц  $A_q$  составит

$$A_q = Nu_q C_q \quad (2.148)$$

или с учетом (2.147)

$$A_q = \frac{\Delta E}{x + \delta} u_q C_q \quad (2.149)$$

где  $u_q$  — электрофоретическая подвижность частиц,  $m^2 \cdot V^{-1} \cdot q^{-1}$ ;  $C_q$  — их концентрация,  $kg \cdot m^{-3}$ .

Изменение толщины отложений имеет вид

$$dx = \frac{A_q}{\gamma} d\tau$$

или в интегральной форме

$$x + \delta = \sqrt{\frac{2\Delta E u_q C_q}{\gamma} \tau + \delta^2} \quad (2.150)$$

где  $\tau$  — время процесса, ч;  $\gamma$  — содержание продуктов коррозии в единице объема слоя аморфных отложений в пересчете на железо,  $kg \cdot m^{-3}$ ;  $\gamma$ , как правило, составляет  $10 kg \cdot m^{-3}$ ; при больших  $\tau$  членом  $\delta^2$  можно пренебречь.

Подставляя  $x$  из (2.150) в выражение (2.148), получаем

$$A_q = \sqrt{\frac{\Delta E \gamma u_q C_q}{2\tau}} \quad (2.151)$$

откуда следует, что при  $\tau \rightarrow \infty$   $A_q \rightarrow 0$ , т. е. процесс отложения на нетеплопередающей поверхности затухает во времени. Количество образовавшихся за время  $\tau$  отложений ( $kg \cdot m^{-2}$ ) определяется как

$$m_q = \int_0^{\tau} A_q d\tau = \sqrt{2\Delta E \delta u_q C_q \tau} \quad (2.152)$$

Аналогичные рассуждения можно провести для потенциал-образующих ионов, которыми в условиях высокочистой воды ЯЭУ являются преимущественно протоны. Скорость разряда  $H^+$  равна

$$A_H = \frac{\Delta E}{x + \delta} u_H C_H \quad (2.153)$$

или при подстановке  $x$  из (2.150)

$$A_H = \sqrt{\frac{\Delta E \gamma}{2u_H C_H \tau}} u_H C_H \quad (2.154)$$

В силу закона сохранения электронейтральности скорость разряда иона водорода должна быть равна скорости анодного раство-

рени. Таким образом, уравнение (2.154) справедливо и для скорости коррозии металла, откуда

$$m_{Fe} = m_H = \sqrt{\frac{2\Delta E_{\gamma t}}{u_H C_H}} u_H C_H, \quad (2.155)$$

где  $m_{Fe}$  — количество прокорродировавшего за время  $t$  металла, а  $m_H$  — количество выделившегося атомарного водорода,  $\text{кг}\cdot\text{м}^{-2}$ .

Условие равновесия для замкнутой системы с перемешиванием, в которой основной движущей силой процессов коррозии и отложения продуктов коррозии является гальвано-ЭДС микропар, запишется в виде

$$A_H = A_{\gamma} = \sqrt{\frac{\Delta E_{\gamma}}{2u_H C_H t}} u_H C_H = \sqrt{\frac{\Delta E_{\gamma} u_H C_H}{2t}}. \quad (2.156)$$

откуда после элементарных преобразований получим

$$C_H = \frac{u_H}{u_{\gamma}} C_{\gamma}. \quad (2.157)$$

Полученное для замкнутой системы выражение (2.157) означает, что средняя концентрация взвешенных или коллоидных частиц продуктов коррозии определяется только концентрацией потенциал-образующих ионов и их электрофоретическими свойствами. Заменяя в выражении (2.154)  $u_H C_H$  на  $u_H C_H$ , находим

$$A_H = \sqrt{\frac{\Delta E_{\gamma} u_H C_H}{2t}}. \quad (2.158)$$

Таким образом, в потоке с постоянной концентрацией продуктов коррозии скорость коррозии прямо пропорциональна концентрации ионов водорода (2.154), а в замкнутой системе, где концентрация продуктов коррозии устанавливается самопроизвольно, скорость коррозии в соответствии с (2.158) пропорциональна  $\sqrt{C_H}$ .

Результаты сопоставления расчетных и экспериментальных значений скоростей коррозии и отложения продуктов коррозии в различных установках (табл. 2.15 и 2.16) демонстрируют корректность введенных приближений и дают возможность в определенных условиях не только прогнозировать коррозионную обстановку в контурах ЯЭУ, но и обоснованно разрабатывать методы ее улучшения.

Термо-ЭДС согласно термодинамике необратимых процессов возникает под действием градиента температур и локализована в пограничном слое между теплопередающей стенкой и турбулентным потоком теплоносителя.

Поток заряженных частиц и скорость разряда потенциал-образующих ионов под действием термо-ЭДС определяются соответствующими выражениями

$$A_{\gamma} = \frac{u_{H_2}}{\lambda} C_{\gamma} \eta; \quad (2.159)$$

Таблица 2.15. Скорость коррозии сталей при различных условиях

| Марка стали и условия проведения эксперимента           | Время испытаний, ч | Скорость коррозии, мг/(м <sup>2</sup> ·ч) |           |
|---|--------------------|---|-----------|
|   |                    | экспериментальная                         | расчетная |
| ASTM A212<br>pH <sub>LiOH</sub> =10; T=563 К; P=9,5 МПа | 500                | 1,7                                       | 1,7       |
| 1X18H10T<br>T=573 К; pH=7                               | 50                 | 8,3—10,4                                  | 9,16      |
|   | 1300               | 0,83                                      | 1,67      |
|   | 10 000             | 0,416                                     | 0,625     |
| ст. 20<br>pH=7; T=573 К                                 | 1000               | 10  | 7,9       |
|   | 3180               | 4   | 4,16      |
| 1X18H9T<br>pH=7   | 318                | 3,46                                      | 3,54      |
|   | 1000               | 1,83                                      | 2         |
| 1X18H9T<br>pH <sub>NH<sub>3</sub></sub> =10; T=573 К    | 318                | 1,46                                      | 1,25      |
|   | 200                | 1,75                                      | 1,54      |

Таблица 2.16. Отложение продуктов коррозии в разных установках

| Система                            | Время, ч | Количество отложений, г/м <sup>2</sup> |           |
|------------------------------------|----------|--|-----------|
|                                    |          | экспериментальное                      | расчетное |
| Дрезденская АЭС, нержавеющая сталь | 4000     | 3                                      | 3         |
| Реактор SM-1, нержавеющая сталь    | 12 000   | 7,3                                    | 7         |
| РБМК (эмпирическая формула)        | 10 000   | 20                                     | 20        |

$$A_k = \frac{\varepsilon u_k}{\lambda} C_k q, \quad (2.160)$$

где  $\lambda$  — коэффициент теплопроводности, Вт/(м·К);  $q$  — удельный тепловой поток, Вт/м<sup>2</sup>;  $\varepsilon$  — удельная термо-ЭДС, В/К.

Значение и знак  $\varepsilon$  определяются природой и концентрацией потенциал-образующего иона. При потенциал-образующем ионе водорода или меди  $\varepsilon$  отрицательна.

Расчет стационарного значения  $\varepsilon$  по известному в неравновесной термодинамике методу при потенциал-образующем ионе водорода (основной случай в атомных и тепловых энергетических установках) дает  $\varepsilon \approx -1 \cdot 10^{-3}$  В/К.

Подвижность коллоидных и взвешенных частиц  $u_k$  для условных энергетических установок с pH среды до 10 приблизительно равна  $1 \cdot 10^{-4}$  м<sup>2</sup>/(В·ч).

Подвижности ионов водорода и меди при высоких параметрах (докритическая температура), полученные экстраполяцией табличных значений с учетом температурного изменения вязкости и диэлектрической проницаемости воды, составляют

$$u_{H^+} = 3,6 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2/(\text{В} \cdot \text{ч}); \quad u_{Cu} = 2,7 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2/(\text{В} \cdot \text{ч}).$$

Подвижность иона водорода принимается равной подвижности его оксидной формы  $H_3O^+$ .

В короткозамкнутой системе с теплопереносом при отрицательной удельной термо-ЭДС греющая поверхность является катодом и на ней происходит восстановление потенциал-образующих ионов (например,  $Me^{n+} + e \rightarrow Me$ ). Охлаждающая или нетеплопередающая (с более низкой температурой) поверхность является анодом, и на ней происходит растворение металла (например,  $Fe - 2e \rightarrow Fe^{2+}$ ).

При достижении концентрации ионов металла, соответствующей пределу растворимости, происходит образование коллоидных частиц продуктов коррозии. Под действием термо-ЭДС твердые частицы в зависимости от знака их заряда осаждаются на греющей или охлаждающей поверхности.

Таким образом, в замкнутом контуре с теплопереносом должно установиться стационарное состояние, при котором скорость поступления продуктов коррозии в воду равна скорости разряда потенциал-образующего иона, а также скорости отложения продуктов коррозии на теплопередающей поверхности:

$$\Sigma R_i F_i = \Sigma A_k = \Sigma A_a, \quad (2.161)$$

где  $\Sigma R_i F_i$  — скорость поступления продуктов коррозии в воду.

Таблица 2.17. Проверка формул расчета скорости отложения продуктов коррозии

| Наименование системы | Условия теплообмена | pH   | q, Вт/м <sup>2</sup>   | Q, МВт | C, мг/л                    |
|----------------------|---------------------|------|------------------------|--------|----------------------------|
| Петля NRU            | Под давлением       | 10,2 | 3 · 10 <sup>6</sup>    | —      | 0,001 (Fe)                 |
| Петля NRX            | Кипение             | 5    | 8,65 · 10 <sup>6</sup> | —      | 0,035 (Fe)                 |
| Котел ГНМ-75         | »                   | —    | 5 · 10 <sup>6</sup>    | 21     | 2 (Fe)<br>0,160 (Cu)       |
| Котел ОП-60          | с. к. д.            | —    | 1 · 10 <sup>6</sup>    | —      | 0,16 (Fe)                  |
| Твал ВК-50           | T (350 °C)          | 7    | 8,5 · 10 <sup>6</sup>  | —      | 0,06 (Fe)                  |
| WSGHWR               | кипение             | 7    | —                      | 150    | 0,05 (Fe)                  |
| WSGHWR               | »                   | 7    | —                      | 150    | 0,0002 ( <sup>60</sup> Co) |
| Стенд                | »                   | 10,8 | 3 · 10 <sup>6</sup>    | —      | 15,6 (Ca)<br>4,7 (Mg)      |

Подставляя выражения  $\Sigma A_h$  и  $\Sigma A_q$  из уравнений (2.159) и (2.160) в уравнение (2.161), получаем

$$\frac{\varepsilon u_h}{\lambda} C_h Q = \frac{\varepsilon u_q}{\lambda} C_q Q$$

и далее

$$u_h C_h = u_q C_q \quad (2.162)$$

или

$$C_q = \frac{u_h}{u_q} C_h \quad (2.163)$$

Выражения (2.157) и (2.163) совпадают. Это означает, что полученные выражения характеризуют универсальное свойство замкнутой системы с перемешиванием: равновесная концентрация твердых частиц продуктов коррозии определяется только концентрацией потенциал-образующего иона и не зависит ни от природы материала, ни от размера поверхностей замкнутого контура.

Сопоставление расчетных значений скоростей отложения продуктов коррозии на теплопередающих поверхностях с реально наблюдаемыми в энергетических установках (табл. 2.17) показывает, что процесс контролируется термо-ЭДС в довольно широком диапазоне параметров.

В табл. 2.18 приведены значения стационарных концентраций продуктов коррозии, рассчитанных по формулам (2.157) и (2.163), а также реально наблюдаемые в процессе длительной эксплуатации установок с различными конструкционными материалами. Хорошее совпадение данных расчета и эксперимента указывает на

зни по опыту эксплуатации

| Скорости отложения             |                      |                  |           | Примечания  |
|--------------------------------|----------------------|------------------|-----------|---|
| местные, г/(м <sup>2</sup> ·ч) |                      | суммарные, г/ч   |           |   |
| практические                   | расчетные            | практические     | расчетные |   |
| 1·10 <sup>-4</sup>             | 0,6·10 <sup>-4</sup> | —                | —         | $u_q = +1 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2/(\text{В} \cdot \text{ч})$  |
| 5,2·10 <sup>-3</sup>           | 6,0·10 <sup>-3</sup> | —                | —         | —   |
| 0,13                           | 0,2                  | 10—15            | 9         | $u_q = 2,7 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2/(\text{В} \cdot \text{ч})$ |
| 5,1·10 <sup>-2</sup>           | 4,3·10 <sup>-2</sup> | 2                | 1,9       | $\tau = 913 \text{ ч}$  |
| 3,3·10 <sup>-3</sup>           | 3,8·10 <sup>-3</sup> | —                | —         | —   |
| 1·10 <sup>-2</sup>             | 1·10 <sup>-2</sup>   | —                | —         | $\tau = 17 \text{ 000}$   |
| —                              | —                    | 29 600<br>13 000 | 19 000    | Отмыто при дезактивации, поступило с питательной водой          |
| —                              | —                    | 82<br>86         | 84        | То же   |
| 0,8                            | 1,0                  | —                | —         | —   |
| 0,28                           | 0,31                 | —                | —         | —   |

Таблица 2.18. Сравнение расчетных значений концентраций продуктов коррозии

| Наименование системы и тип реактора                   | Материал поверхности  | pH при 298 К             |
|---|---|--------------------------|
| Шиппингпортская АЭС (реактор под давлением)           | Нержавеющая сталь   | 10                       |
| Петля реактора NRU (под давлением)                    | Цирконий, углеродистая сталь  | 10±0,25                  |
| Петля реактора NRD (под давлением)                    | Цирконий, нержавеющая сталь   | 10±0,25                  |
| «Большая петля»:                                      |   |                          |
| Система А:  |   |                          |
| фаза I  | Нержавеющая сталь   | 7,5—9                    |
| фаза II   | <sup>2</sup> / <sub>3</sub> нержавеющая сталь<br><sup>1</sup> / <sub>3</sub> углеродистая сталь | 9,6—10,6                 |
| фаза III  | Нержавеющая сталь   | 9—9,5 (NH <sub>3</sub> ) |
| Система В   | То же   | 10 (LiOH)                |
| Система С   | »   | 10 (LiOH)                |
| Нововоронежская АЭС                                   | »   | 8—10                     |
|   |   | 6 (HNO <sub>3</sub> )    |
|   |   | 6—6,6                    |
| SM-1  | »   | 6,4—8,5                  |
| Динамическая петля (под давлением, без теплопереноса) | Нержавеющая сталь, алюминий   | 5,5                      |

возможность применения электрофоретической модели для описания реального массопереноса в контурах ЯЭУ.

Для примера рассмотрим особенности массопереноса в контуре водоохлаждаемого реактора кипящего типа. Концентрация продуктов коррозии в теплоносителе в различных участках контура неодинакова (например, в потоках конденсата она в 10—30 раз ниже равновесной). Это приводит к тому, что скорость коррозии поверхностей превышает скорость отложения продуктов коррозии на них и время достижения состояния, при котором основной движущей силой в контуре становится термо-ЭДС, увеличивается.

При достижении такого состояния концентрация продуктов коррозии в реакторной воде выражается формулой

$$C_q = \frac{\Sigma A_c - q_{\text{но}}}{\frac{\epsilon \mu_c}{\lambda} Q + v}, \quad (2.164)$$

где  $Q$  — интегральный тепловой поток, Вт;  $q_{\text{но}}$  — скорость выведения продуктов коррозии на конденсатоочистке, кг·ч<sup>-1</sup>;  $v$  — скорость подачи теплоносителя на байпасную очистку, м<sup>3</sup>·ч<sup>-1</sup>.

Расчеты, а также практические данные показывают, что основная масса продуктов коррозии поступает в контур многократной циркуляции с питательной водой. Выведение продуктов коррозии с байпасной очисткой невелико (менее 20 % основной массы, если расход реакторной воды на очистку составляет до 5 % паропроизводительности). Скорость отложения продуктов коррозии на нетеплопередающей поверхности при длительной эксплуатации становится незначительной. Для этих условий можно считать, что все продукты коррозии отлагаются на греющей поверхности, т. е.

(ПК) с реально наблюдаемыми в различных условиях

| $C_H$ при указанной температуре, г-экв/л        | Реальная стационарная концентрация ПК, мг/кг | Расчетная стационарная концентрация ПК, мг/кг |
|---|--|---|
| $3,6 \cdot 10^{-3}$ (356 K)                     | 0,003—0,005                                  | 0,004   |
| $3,5 \cdot 10^{-3} + 8,7 \cdot 10^{-4}$ (498 K) | 0,003  | 0,003—0,009                                   |
| $3,5 \cdot 10^{-3} + 8,7 \cdot 10^{-4}$ (533 K) | 0,001—0,0008                                 | 0,003—0,009                                   |
| $2 \cdot 10^{-6}$ и меньше                      | 0,1—1  | 0,2 и меньше                                  |
| $1,29 \cdot 10^{-7} + 1,35 \cdot 10^{-8}$       | 0,01—0,03                                    | 0,014 и меньше                                |
| $1,15 \cdot 10^{-6} + 5,5 \cdot 10^{-7}$        | 0,062—0,02                                   | 0,12—0,06                                     |
| $5,3 \cdot 10^{-4}$                             | 0,05   | 0,006   |
| $5,3 \cdot 10^{-4}$                             | 0,01—0,001                                   | 0,006   |
| $1,8 \cdot 10^{-6} + 2,1 \cdot 10^{-7}$         | 0,09—0,11                                    | 0,2—0,02                                      |
| $2,6 \cdot 10^{-4}$                             | 0,28   | 0,28  |
| $2,6 \cdot 10^{-4} + 1,8 \cdot 10^{-4}$ (553 K) | 0,3—0,1                                      | 0,28—0,19                                     |
| $(2,1 + 1,6) \cdot 10^{-4}$ (503 K)             | 0,2  | 0,23—0,17                                     |
| $3,16 \cdot 10^{-4}$                            | 0,1  | 0,1   |

$$\Sigma A_n = c_{n,в} G_{n,в}$$

где  $c_{n,в}$  — концентрация продуктов коррозии в питательной воде, г/кг;  $G_{n,в}$  — расход питательной воды, кг/ч.

Поскольку расход питательной воды равен паропроизводительности установки, то

$$G_{n,в} = \frac{Q}{i_n'' - i_{n,в}'},$$

где  $i_n''$  — теплосодержание пара при параметрах контура, Вт·ч/кг;  $i_{n,в}'$  — теплосодержание питательной воды, Вт·ч/кг.

Подставляя значение для  $\Sigma A_n$ , получаем

$$\frac{em_n}{\lambda} QC_n = \frac{Q}{i_n'' - i_{n,в}'} c_{n,в},$$

откуда

$$\frac{c_{n,в}}{C_n} = \frac{em_n}{\lambda} (i_n'' - i_{n,в}') \approx \frac{1}{10}. \quad (2.165)$$

Для большинства атомных и тепловых энергетических установок концентрация продуктов коррозии в реакторной или котловой воде действительно в 10 раз больше, чем в питательной.

При введении различных добавок, предотвращающих отложение на греющей поверхности, указанное отношение возрастает до значений, соответствующих выведению продуктов коррозии с непрерывной продувкой.

Более низкие значения отношения  $C_ч/c_{п.в}$  или стационарной концентрации  $C_ч$ , чем расчетные, могут вызываться двумя основными причинами: большим выносом продуктов коррозии с паром и наличием зоны интенсивного накипобразования в области поверхностного кипения и начальной зоны развитого кипения.

Оба явления приводят к негативным последствиям, поскольку в первом случае может происходить интенсивное загрязнение радиоактивными продуктами поверхностей пароконденсатного тракта, а во втором — преждевременный выход из строя твэлов за счет больших локальных отложений продуктов коррозии.

Наличие поверхностного кипения (пристенное кипение в потоке недогретой до кипения жидкости) приводит к концентрированию примесей в пограничном слое и вследствие этого к возрастанию скорости отложения.

Скорость выведения примесей из упариваемой жидкости описывается формулой

$$A = \frac{q_{исп}}{r} C_ч, \quad (2.166)$$

где  $r$  — теплота испарения, Вт·ч/кг;  $q_{исп}$  — часть теплового потока, идущая на парообразование, МВт·м<sup>-2</sup>.

Расчет показывает, что при концентрировании примесей в 10—15 раз скорость отложения под действием термо-ЭДС ( $\Sigma A_ч \text{ ТЭДС}$ ) становится равной скорости отложения, рассчитываемой по формуле (2.166).

Обусловленная действием термо-ЭДС концентрация продуктов коррозии в питательной воде без учета их выведения на установке очистки выражается соотношением

$$c_{п.в} = \frac{\Sigma A_ч \text{ ТЭДС}}{G_{п.в}}. \quad (2.167)$$

При нейтральном рН теплоносителя  $c_{п.в} = 15 \div 30$  мкг/кг в пересчете всех элементов продуктов коррозии (Fe, Cu, Zn и других) на железо.

Как показывает опыт эксплуатации, концентрация, рассчитанная по содержанию продуктов коррозии в потоках конденсата до установки очистки и по увеличению концентрации в потоках после очистки, соответствует полученной по (2.167) и является типичной для реактора кипящего типа.

### 2.2.5. ДРУГИЕ ФОРМЫ ОПИСАНИЯ ПРОЦЕССА ОБРАЗОВАНИЯ КОРРОЗИОННЫХ ОТЛОЖЕНИЙ

Электрофоретический подход удобен тем, что позволяет анализировать процессы коррозии и отложения продуктов коррозии в терминах единой модели. Однако он не всегда применим и является далеко не единственным способом описания механизмов или закономерностей отложения продуктов коррозии на внутренних поверхностях контура ЯЭУ.

Так, например, исходя из предположения, что на наиболее теплонепряженных участках поверхность, обращенная к теплоносителю, содержит избыток электронов (эффект Томсона) и притягивает положительно заряженные оксиды железа, для расчета скорости отложений предлагается пользоваться формулой

$$A = KqC_ч, \quad (2.168)$$

где  $K = 5,7 \cdot 10^{-1} \cdot \text{МВт} \cdot \text{ч}$  — эмпирический коэффициент.

При условии полного выделения продуктов коррозии из испаряющейся жидкости в процессе поверхностного кипения пригодны выражение (2.166).

Использование теории массообмена в предположении, что перенос частиц из турбулентного потока к стенке под действием концентрационного напора  $\Delta cD$  изменяется в зависимости от теплосоудержания, приводит к уравнению

$$A = K \frac{\omega^{0,8}}{d^{0,2} \nu^{0,4}} D^{0,6} \Delta C_{\text{к}}, \quad (2.169)$$

где  $D$  — коэффициент диффузии,  $\text{м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ ;  $\omega$  — линейная скорость,  $\text{м} \cdot \text{с}^{-1}$ ;  $d$  — диаметр;  $\nu$  — вязкость.

Приведенные зависимости в ряде случаев достаточно удачно описывают кинетику образования отложений, но они не учитывают физико-химических аспектов процесса, а потому, очевидно, справедливы только для ограниченного круга теплопередающих систем. Для того чтобы расширить информативные возможности рассмотренных моделей, можно дополнительно применить термодинамические зависимости, использующие химический потенциал  $\mu_i$ , характеризующий состояние  $i$ -компоненты в фазе данного состава. Следовательно, если состояние продуктов коррозии в теплоносителе выразить через  $\mu_i$ , то изменение этой величины будет характеризовать способность («предрасположенность») продуктов коррозии к переходу из рассматриваемого исходного состояния в отложение, например путем химического взаимодействия или кристаллизации.

Если рассматривать процесс образования отложений как процесс, протекающий с изменением химических потенциалов, то очевидно, что наиболее активными продуктами будут те, разница сумм химических потенциалов которых в исходном  $\mu_{i\text{н}}$  и конечном  $\mu_{i\text{к}}$  состояниях будет максимальной. Тогда процесс образования отложений в наиболее общем виде можно описать следующим дифференциальным уравнением:

$$dA_i = -KC_{\text{к}}q(\Sigma\mu_{i\text{н}} - \Sigma\mu_{i\text{к}}) dt. \quad (2.170)$$

Поскольку расчет значений  $\mu_i$  представляет определенную сложность, химический потенциал можно заменить изобарно-изотермическим, который характеризует запас свободной энергии системы. В этом случае уравнение (2.170) примет вид

$$dA_i = -KC_{\text{к}}q(\Delta Z_{i\text{н}} - \Delta Z_{i\text{к}}) d\tau, \quad (2.171)$$

где  $Z_i$  — изобарно-изотермический потенциал.

Отсюда, в частности, следует, что концентрирование продуктов коррозии или иной мелкодисперсной твердой фазы в теплоносителе, а также тепловая нагрузка еще не являются условиями, при которых неизбежно образование отложений. Если  $\Delta Z_{i\text{н}} - \Delta Z_{i\text{к}} = 0$ , то  $dA_i = 0$ .

Таблица 2.19. Химический и фазовый составы коррозионных отложений в первом контуре реакторов типов РБМК и ВВЭР

| Элемент | РБМК-1000          |                |                            |                       | ВВЭР-440             |                                |
|---------|--------------------|----------------|----------------------------|-----------------------|----------------------|--------------------------------|
|         | Место отбора пробы |                |                            |                       |                      |                                |
|         | барабан-сепаратор  | паропровод ЦВД | взвесь с конденсатоочистки | образцы из ОХ1 и Н10Т | циркулирующие взвеси | топотактический слой на трубах |

Массовый химический состав, %

|    |           |       |       |           |     |    |
|----|-----------|-------|-------|-----------|-----|----|
| Fe | 44,6—49,7 | 67,3  | 67,8  | 63,3—71,6 | 40  | 42 |
| Cr | 1,64—1,85 | 0,09  | 0,13  | 1,5—2     | 20  | 14 |
| Ni | 0,5—1,8   | 0,6   | 0,006 | 0,4—4     | 7   | 14 |
| Mn | 0,43—1,23 | 0,014 | 0,01  | 1,2—1,7   | 1,8 | —  |
| Cu | 0,07—0,43 | 0,085 | 0,07  | 0,3       | —   | —  |
| Zn | 0,13      | 0,2   | 0,09  | —         | —   | —  |

Фазовый состав

|  |   |
|--|---|
| В рыхлых слоях 60—80% $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ; присутствуют $\gamma$ - $\text{FeOOH}$ ; $\text{Fe}_2\text{O}_4$ . В плотном слое— $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ; шпинель $(\text{Fe}, \text{Ni})\text{O} \cdot (\text{Fe}, \text{Cr})_2\text{O}_3$ | Преобладает $\text{Fe}_2\text{O}_3$ с примесью Ni, Cr, $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ |
|--|---|

В общем случае коррозионные отложения состоят из двух слоев: внутреннего, обновляющегося незначительно, и наружного — наносного слоя. Рыхлые слои отложений продуктов коррозии в контурах ЯЭУ состоят в основном из магнетита, гематита и шпинелей различного состава (табл. 2.19). Оксиды металлов в основном по своей природе являются слабыми ионообменниками, содержащими гидроксо- или аква-группы, способные к протолиту. Поэтому на системы с оксигидратными сорбентами могут быть распространены закономерности ионообменной и вторичной сорбции: сорбция катионов одно- и двухвалентных металлов протекает путем обмена с ионами  $\text{H}^+$  сорбента или электростатически, сорбция анионов является преимущественно вторичной. Продукты гидролиза (гидроксо-комплексы) могут сорбироваться вследствие «сополимеризации», т. е. процесса, подобного изоморфному соосаждению или образованию твердых растворов. Наконец, возможна совместная конденсация оксигидратов макро- и микрокомпонента.

Эти очевидные соображения справедливы в основном для ЯЭУ с водным теплоносителем. Однако даже в этом случае единого мнения о механизмах осаждения и смыва продуктов коррозии на твердой стенке не существует. Поэтому широкое распространение у нас в стране и за рубежом получили расчетные модели описания массопереноса, в которых скорости осаждения и смыва продуктов коррозии формализуются с помощью констант, определяемых экспериментально и, строго говоря, пригодных лишь для конкретной установки, работающей в неизменном режиме. Типичные значения констант осаждения и смыва приведены в табл. 2.20.

Таблица 2.20. Константы осаждения и смыва  $^{60}\text{Co}$  в воде и пароводяной смеси (ПВС),  $\text{с}^{-1}$

| Материал          | Среда и тип петля | $k_{\text{ос}} \cdot 10^4$ | $k_{\text{см}} \cdot 10^4$ | $\frac{k_{\text{ос}}}{k_{\text{см}}} \cdot 10^{-4}$ |
|-------------------|-------------------|----------------------------|----------------------------|---|
| Сталь 20          | Вода (замкнутая)  | 2,0                        | 2,0                        | 10,0  |
|                   | ПВС (замкнутая)   | 1,8                        | 2,3                        | 7,8   |
|                   | ПВС (проточная)   | 1,2                        | 3,3                        | 3,6   |
| ОХ18Н10Т          | Вода (замкнутая)  | 0,88                       | 3,0                        | 2,9   |
|                   | ПВС (замкнутая)   | 1,2                        | 3,7                        | 3,2   |
|                   | ПВС (проточная)   | 1,1                        | 5,3                        | 2,1   |
| Сталь ЭП-53       | Вода (замкнутая)  | 1,3                        | 4,4                        | 3,0   |
|                   | ПВС (замкнутая)   | —                          | —                          | —   |
|                   | ПВС (проточная)   | 3,3                        | 7,0                        | 4,7   |
| Титановый сплав   | Вода (замкнутая)  | 0,54                       | 2,2                        | 2,5   |
|                   | ПВС (замкнутая)   | 0,26                       | 3,8                        | 0,7   |
|                   | ПВС (проточная)   | 0,55                       | 3,3                        | 1,7   |
| Никелевый сплав   | Вода (замкнутая)  | 1,2                        | 0,8                        | 15  |
|                   | ПВС (замкнутая)   | 1,5                        | 2,2                        | 6,8   |
|                   | ПВС (проточная)   | 1,5                        | 65,0                       | 0,23  |
| Циркониевый сплав | Вода (замкнутая)  | 0,18                       | 3,0                        | 0,6   |
|                   | ПВС (замкнутая)   | 0,14                       | 5,5                        | 0,25  |
|                   | ПВС (проточная)   | 0,66                       | 5,2                        | 1,2   |

Для всех феноменологических моделей переноса, в которых константы принимаются одинаковыми для активных и неактивных продуктов коррозии, при  $t \rightarrow \infty$  имеет место равенство

$$\frac{x_1 + x_2}{x_2} = \frac{k_{\text{ос}}}{k_{\text{см}}}, \quad (2.172)$$

где  $x_1$  и  $x_2$  — общее количество отложений на поверхностях первого контура (КМПЦ) и в активной зоне реактора соответственно;  $x_3$  — общее количество продуктов коррозии в теплоносителе первого контура.

#### 2.2.6. АКТИВАЦИЯ ПРОДУКТОВ КОРРОЗИИ

Важной особенностью ЯЭУ, изменяющей представления о допустимой концентрации примесей и продуктов коррозии, является радиоактивность. В случае отсутствия повреждений в твэлах активность оборудования первого контура ЯЭУ определяется во время эксплуатации радиоактивностью собственно теплоносителя и продуктов коррозии, а после остановки реактора — преимущественно

долговживущими радионуклидами коррозионного происхождения. Источниками этих изотопов являются следующие процессы: 1) коррозия материалов активной зоны; 2) активация коррозионных отложений, находящихся в нейтронном поле реактора; 3) активация продуктов коррозии, взвешенных и растворенных в теплоносителе, при циркуляции его через активную зону реактора (активация шлама); 4) ядра отдачи с поверхностей материалов, работающих в нейтронном поле реактора.

Если принять, что среднее время жизни радиоактивных продуктов коррозии много больше времени их нахождения в активной зоне (т. е. материнские изотопы как бы циркулируют через активную зону за счет процессов обмена, диффузии, осаждения-смыва, механического уноса и др.), а вклад механизма «активации шлама» незначителен по сравнению с другими механизмами активации, причем продукты коррозии распределены по внутренней поверхности равномерно, то основное дифференциальное уравнение активации имеет вид

$$\frac{dq}{dt} + \lambda q = \frac{\lambda}{\eta} Q(\tau) S_R f_1 n(\tau) + \frac{\lambda \Phi \sigma N_0 f_2 S_R}{\eta \cdot 10^3 M} c_p(\tau) - q_{оч}, \quad (2.173)$$

где  $q$  — количество радиоактивного изотопа, образовавшегося в первом контуре за время  $\tau$ , Бк;  $Q(\tau)$  — скорость коррозии;  $S_R$  — площадь поверхности активной зоны реактора, м<sup>2</sup>;  $f_1$  — доля радиоактивного элемента в продуктах коррозии;  $f_2$  — доля материнского изотопа в продуктах коррозии;  $\Phi$  — средняя плотность потока тепловых нейтронов, м<sup>-2</sup>·ч<sup>-1</sup>;  $\sigma$  — микроскопическое сечение ядерной реакции активации, м<sup>2</sup>;  $N_0$  — число Авогадро;  $M$  — атомная масса материнского элемента;  $c_p(\tau)$  — концентрация продуктов коррозии на поверхностях первого контура, мг·м<sup>-2</sup>;  $\eta$  — коэффициент пересчета активности в беккерели;  $q_{оч}$  — количество радиоактивного изотопа, выводимого из контура системой очистки в единицу времени, Бк·ч<sup>-1</sup>.

Первое слагаемое в правой части уравнения (2.173) описывает активацию по механизму «коррозия зоны», а второе — по механизму «активация отложений». Зависимость концентрации продуктов коррозии на внутренних поверхностях первого контура от времени примет вид

$$c_p(\tau) = \frac{A}{1-B} \tau^{1-B}, \quad (2.174)$$

где  $A$  и  $B$  — константы.

Накопление радиоактивных ядер в материалах активной зоны описывается уравнением (интегральное уравнение активации)

$$n(\tau) = n_0 e^{-\lambda\tau} + \frac{f_3 \Phi \sigma N_0}{f_4 \lambda \cdot 10^3 M} (1 - e^{-\lambda\tau}), \quad (2.175)$$

где  $n_0$  — число радиоактивных ядер при  $\tau=0$ ;  $f_3$  — доля материнского изотопа в материале;  $f_4$  — доля дочернего изотопа в материале.

В случае, когда контур изготовлен из одного материала, изотопы образуются только по реакциям ( $n, \gamma$ ) и справедливы условия  $f_1 f_3 = f_2 f_4$  и  $q_{оч} = 0$ ; решение уравнения (2.173) имеет вид

$$q = q_0 e^{-\lambda\tau} + \frac{\lambda f_1 S_R n(\tau) c_p(\tau)}{\eta}, \quad (2.176)$$

где  $q_0$  — количество радиоактивных продуктов коррозии при  $\tau=0$ .

Если же в контуре используются различные конструкционные материалы, необходимо рассматривать решения для каждого механизма активации в отдельности. В частности, для механизма «активации отложений» при  $q_{0\tau}=0$  справедливо соотношение

$$q = q_0 e^{-\lambda\tau} + \varphi R_3 \{(\tau_0 + \tau)^{2-B} F[\lambda(\tau_0 + \tau)] - \tau_0^{2-B} F_2(\lambda\tau_0) e^{-\lambda\tau}\}, \quad (2.177)$$

где

$$R_3 = \frac{\lambda \sigma N_0 f_2 S_R A}{\eta \cdot 10^9 M (1-B)}; \quad (2.178)$$

$$F_2[\lambda(\tau_0 + \tau)] = e^{-\lambda(\tau_0 + \tau)} \sum_0^n \frac{[\lambda(\tau_0 + \tau)]^n}{n! (n+2-B)}. \quad (2.179)$$

Функция  $F_2[\lambda(\tau_0 + \tau)]$  получена при решении уравнения (2.173) путем разложения экспоненты под интегралом (2.175) в ряд.

Для механизма «коррозия зоны» при  $q_{0\tau}=0$

$$q = q_0 e^{-\lambda\tau} + R_1 \varphi (1-B) \{F_1[\lambda(\tau_0 + \tau)] (\tau_0 + \tau)^{1-B} - F_1(\lambda\tau_0) \tau_0^{1-B} e^{-\lambda\tau}\} + (R_2 - \varphi R_1) [(\tau_0 + \tau)^{1-B} - \tau^{1-B}] e^{-\lambda\tau}, \quad (2.180)$$

где

$$F_1 = e^{-\lambda(\tau_0 + \tau)} \sum_0^n \frac{[\lambda(\tau_0 + \tau)]^n}{n! (n+1-B)}; \quad (2.181)$$

$$R_1 = \frac{f_1 f_3 S_R A \sigma N_0}{f_4 \cdot 10^9 M \eta (1-B)}; \quad (2.182)$$

$$R_2 = \frac{\lambda f_1 S_R A N_0}{\eta (1-B)}. \quad (2.183)$$

Функция  $F_1[\lambda(\tau_0 + \tau)]$  также получена в результате разложения экспоненты (2.175) в ряд.

Расчеты по приведенным выше уравнениям приводят к ряду важных, физически оправданных заключений:

1. За накопление радиоактивных продуктов коррозии на внутренних поверхностях первого контура в основном ответствен механизм «активации отложений» (продукты коррозии, фиксированные в активной зоне реактора).

2. Активность по  $^{51}\text{Cr}$  и  $^{59}\text{Fe}$ , образующимся за счет механизма «коррозия зоны», сначала растет со временем, а затем начинает падать. Этот эффект объясняется тем, что скорость коррозии материалов зоны изменяется по закону, близкому к параболическому, и при некотором значении  $\tau$  скорость поступления радионуклида в систему и скорость его распада сравниваются, а затем распад начинает превалировать, и общая активность продуктов коррозии по данному изотопу начинает уменьшаться.

3. При наличии в первом контуре материалов, содержащих кобальт, концентрация последнего в продуктах коррозии может достигать 0,3 %, а количество  $^{60}\text{Co}$  за счет механизма «активация отложений» возрастает почти в 4 раза. Через 10 000 ч активность по изотопу  $^{60}\text{Co}$  будет составлять около 60 % всей активности в контуре, а вклад механизма «коррозия зоны» уменьшится к этому времени примерно до 0,1. Таким образом, удаление кобальта из материалов активной зоны реактора мало повлияет на радиационную обстановку при ремонтных работах (когда реактор остановлен), если вне активной зоны имеются кобальтсодержащие материалы.

Для грубой оценки активности наносного слоя в отложениях активной зоны можно использовать формулу

$$a_i = n\Phi \left[ 1 - \frac{1 - \exp(-2,63 \cdot 10^6 \lambda t r)}{2,63 \cdot 10^6 \lambda t r} \right], \quad (2.184)$$

где  $a_i$  — удельная активность изотопа, отнесенная к единице массы образца;  $n$  — число ядер мишени в единице массы металла;  $\Phi$  — плотность потока нейтронов (нейтр.-см $^{-2}$ ·с $^{-1}$ );  $\lambda$  — постоянная радиоактивного распада, с $^{-1}$ .

Строго говоря, повсеместно используемое предположение о том, что поведение активных и неактивных продуктов коррозии в контурах ЯЭУ одинаково, является сознательным упрощением реальной ситуации. Процессы «самооблучения» существенно влияют на электрофизические, механические и сорбционные свойства твердых тел,

Таблица 2.21. Формы существования и постоянная осаждения индивидуальных радионуклидов в водном теплоносителе (реакторы типа ВВЭР)

| Нуклид                                  | Относительное массовое содержание форм, % |             |        | Предполагаемое химическое состояние  | Постоянная осаждения, с $^{-1}$ |
|---|---|-------------|--------|--|---------------------------------|
|   | взвеси, коллоиды                          | катионы     | анионы |  |                                 |
| $^{60}\text{Co}$                        | 95—97                                     | 1—7         | 1—3    | $\text{CoOH}^+$ , $\text{Co}(\text{OH})_2$                                 | 0,07                            |
| $^{59}\text{Fe}$                        | 80,4—99,9                                 | —           | —      | $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ , оксиды кобальта и железа                      | 0,06                            |
| $^{54}\text{Mn}$                        | 30—50                                     | 50—70       | 3      | —  | —                               |
| $^{137}\text{Cs}$                       | 5—99                                      | —           | —      | Различное, зависит от условий  | —                               |
| $^{137}\text{Cs}$                       | 4—5                                       | 95—96       | —      | $\text{Cs}^+$  | Не осаждаются                   |
| $^{132}\text{I}$                        | —   | —           | 100    | $\text{I}^-$ , $\text{IO}_3^-$ , $\text{I}_2$                              | То же                           |
| $^{141}\text{Ce}$                       | 100                                       | —           | —      | $\text{CeOH}^{2+}$ , $\text{Ce}(\text{OH})_2^+$ , $\text{Ce}(\text{OH})_3$ | $1,9 \cdot 10^{-3}$             |
| $^{90}\text{Sr}$                        | —   | Преобладают | —      | $\text{Sr}^{2+}$   | $8,8 \cdot 10^{-5}$             |
| $^{95}\text{Zr}^+$<br>$+^{95}\text{Nb}$ | 97  | 1           | 1,5    | Коллоидные гидроксиды  | —                               |
| $^{110m}\text{Ag}$                      | Взвеси и катионы                          | 33          | 67     | $\text{Ag}^+$ , $\text{AgOH}$  | —                               |

на коэффициенты диффузии отдельных элементов, фазовые состояния.

Известно, например, что скорость коррозии активного армко-железа в серной и хлорной кислотах значительно ниже, чем неактивного; для защиты радиоактивных образцов ст. 45 в нейтральных средах требуется значительно большая концентрация ингибиторов, чем в обычных условиях; радиоактивные оксиды железа с большей скоростью растворяются в слабых минеральных кислотах и т. п.

К сожалению, информация о поведении радионуклидов в условиях контура ЯЭУ чрезвычайно скудна (некоторое представление о том, сколь многообразны формы существования радионуклидов, дает табл. 2.21). Очевидно, однако, что для определения истинного механизма массопереноса и распространения активности она имеет принципиальное значение.

### **2.3. РАСТВОРЕНИЕ ТВЕРДЫХ ТЕЛ: КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ, ВЛИЯНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ФАКТОРОВ НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ ПРОЦЕССА**

Во многих технологических схемах ХТТ ЯЭУ растворение является одним из основных процессов, определяющих эффективность и экономические показатели производства. Особая роль отводится растворению в технологии предпусковой подготовки и химической дезактивации поверхностей оборудования ЯЭУ. Несмотря на продолжительную историю развития науки о межфазном массообмене в системах жидкость — твердое тело, некоторые важные вопросы о микромеханизмах и общих закономерностях растворения еще не решены окончательно, что, впрочем, позволяет надеяться на существование скрытых резервов для интенсификации процесса и оптимизации его основных технологических параметров.

#### **2.3.1. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О КИНЕТИКЕ РАСТВОРЕНИЯ ТВЕРДЫХ ТЕЛ**

В процессе растворения твердых веществ условно выделяют четыре последовательно протекающие стадии: 1) подведение растворителя к поверхности твердого тела; 2) взаимодействие растворителя с поверхностным слоем вещества — частичная сольватация ионов или молекул; 3) выход частично сольватированных частиц в жидкую фазу и их полная сольватация; 4) миграция растворенного вещества в глубь раствора. Нетрудно видеть, что первая и четвертая стадии процесса определяются законами диффузии и именно они могут в ряде случаев лимитировать скорость растворения, поскольку реакции межфазного взаимодействия (вторая и третья), как правило, более быстрые.

Исходным положением современной диффузионно-кинетической теории является признание существования у поверхности твердого тела пограничного слоя раствора с концентрацией растворенного

вещества меньше, чем насыщенная. Уравнение кинетики растворения при этом имеет вид

$$\frac{dC}{dt} = \frac{\gamma D}{D + \delta \gamma} S (C_0 - C)^n, \quad (2.185)$$

где  $dC/dt$  — количество вещества, растворяющегося в единицу времени;  $D$  — коэффициент диффузии;  $\gamma$  — постоянная скорости межфазного процесса;  $S$  — площадь поверхности твердой фазы;  $n$  — порядок реакции растворения;  $C_0$  — концентрация насыщенного раствора данного вещества (растворимость);  $\delta = l(\text{Pr})^{-1/3}(\text{Re})^{-1/2}$  — эффективная толщина пограничного слоя, где  $l$  — характерный размер твердого тела;  $\text{Pr}$  и  $\text{Re}$  — числа Прандтля и Рейнольдса соответственно.

Очевидно, что при постоянном объеме жидкой фазы константа скорости растворения  $K_v$  определяется как

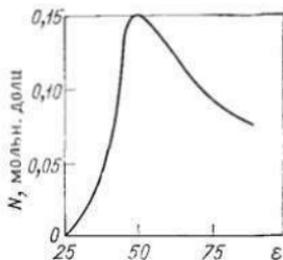
$$K_v = \frac{\gamma D}{D + \delta \gamma}. \quad (2.186)$$

В зависимости от соотношения между  $\gamma$  и  $D/\delta$  реальный процесс растворения может идти по диффузионному или кинетическому механизму. В последнем случае характер процесса определяется химизмом взаимодействия растворителя с поверхностью твердого тела. В соответствии с этими представлениями возможны три основных типа растворения: 1) чисто диффузионный,  $\gamma \gg D/\delta$ , т. е.  $K_v \rightarrow D/\delta$ ; 2) чисто кинетический,  $\gamma \ll D/\delta$ , т. е.  $K_v \rightarrow \gamma$ ; 3) диффузионно-кинетический, характеризующийся сравнимыми значениями скоростей межфазного взаимодействия и диффузии.

На практике растворение выгоднее проводить в кинетическом режиме, так как при этом отвод растворяющегося вещества в глубь раствора должен идти быстрее, а значит, и процесс в целом осуществляется с большей эффективностью. Обычно переход в кинетическую область достигается увеличением интенсивности перемешивания жидкой фазы; перепад концентраций между поверхностным слоем и объемом всего раствора в этом случае становится незначительным и процессами диффузии можно пренебречь. В кинетической области взаимодействие раствора с поверхностью твердого тела подобно химической реакции и определяется главным образом природой растворителя и растворяющегося вещества. При растворении между взаимодействующими частицами действуют силы, обусловленные постоянными и индуцированными дипольными моментами, поэтому механизм процесса в значительной мере зависит от диэлектрических свойств твердой и жидкой фаз, полярности соединений и поляризуемости кристаллообразующих ионов. По степени полярности все вещества условно подразделяются на три группы:

1) неполярные соединения (например, антрацен, парафины и др.), для которых растворимость падает с увеличением диэлектрической постоянной растворителя;

Рис. 2.8. Изменение растворимости  $KBr(N)$  в зависимости от диэлектрической постоянной  $\epsilon$  растворителя вода — метанол



2) слабые электролиты (соединения со средней полярностью). В этом случае зависимость растворимости от диэлектрической постоянной растворителя имеет немонотонный характер (рис. 2.8). Область значений диэлектрической постоянной жидкой фазы, на которую приходится максимум растворимости, зависит от полярности растворяемого соединения;

3) сильные электролиты (высокополярные вещества), для которых растворимость возрастает с увеличением диэлектрической постоянной растворителя.

Высокополярные вещества, как правило, растворяются по так называемому ионному механизму, связанному с разделением твердого тела на заряженные частицы; при растворении низкополярных и неполярных веществ в жидкой фазе образуются сольватированные молекулы и их ассоциаты. Энергия активации молекулярного растворения обычно выше, чем ионного. В некоторых случаях это обстоятельство используют для установления механизма взаимодействия растворителя и твердого тела. Энергию активации находят с помощью уравнения

$$\epsilon_a = RT(\ln B - \ln K_v), \quad (2.187)$$

где  $B$  — постоянная интегрирования. Следует, правда, учитывать, что высокое значение энергии активации ( $\epsilon_a > 42$  кДж·моль<sup>-1</sup>) и ее независимость от скорости перемешивания раствора могут рассматриваться как указание на кинетический режим растворения; для диффузионной области  $\epsilon_a < 33$  кДж·моль<sup>-1</sup>.

Помимо гидродинамических, температурных факторов и диэлектрических свойств системы на скорость растворения влияет и ряд других причин.

Микропримеси и добавки жидкой фазы, адсорбируясь на поверхности твердого тела, могут ингибировать растворение или способствовать ему в результате образования легко растворимых соединений. Так, например, добавление к азотной кислоте анионного поверхностно-активного сульфата трибензиламмония в количестве  $5 \cdot 10^{-3}$  моль·дм<sup>-3</sup> почти на порядок снижает скорость растворения кадмия; в 10 раз падает скорость растворения фторида лития в воде, содержащей всего  $2 \cdot 10^{-6}$  моль·дм<sup>-3</sup> Fe (III); резко возрастает скорость растворения  $CaCO_3$  в соляной кислоте при добавлении к раствору однозарядных катионов; присутствие

в жидкой фазе ионов  $\text{SO}_4^{2-}$  и  $\text{CO}_3^{2-}$  промотирует процессы выщелачивания Th и U из моноцита и т. п.

Микропримеси в твердом теле оказывают влияние на кинетику растворения вследствие различных эффектов. Так, содержащиеся в силвине примеси силикатов, карбонатов, оксидов железа и хрома образуют на поверхности межфазного раздела коллоидные пленки, препятствующие растворению основного вещества. Примеси Al, Sn, Bi, S, Cu и Ag в свинце, напротив, промотируют растворение, хотя предполагается, что и этот эффект связан с образованием пленки (правда, адсорбционной природы) в результате повторного осаждения перешедших в жидкую фазу ионов на границе раздела твердое тело — жидкость. Примеси (как, впрочем, и «собственные» точечные дефекты структуры) могут оказывать влияние на скорость растворения за счет изменения частоты колебаний поверхностных атомов или ионов

$$\frac{dC}{dt} = n_s v_T \exp \left\{ -\frac{\varepsilon_a}{RT} \right\} \frac{1}{N_0}, \quad (2.188)$$

где  $n_s$  — концентрация атомов на поверхности твердого тела;  $v_T$  — частота колебаний поверхностных атомов;  $N_0$  — число Авогадро. Кинетика растворения может меняться и вследствие нарушения микропримесью стехиометрии полупроводниковых соединений и соответствующего изменения концентрации свободных носителей заряда (в случае PbS, например, избыток атомов Pb повышает концентрацию электронов, а избыток атомов S — дырок). Наконец, геометрически неизоморфные основному веществу примесные атомы (т. е. атомы, имеющие радиус, отличный от радиуса кристаллообразующих частиц) создают деформационные напряжения в решетке, что, несомненно, должно сказываться на кинетике растворения. По существу, на этом эффекте основан так называемый метод LOMI в дезактивации (см. гл. 6). Важно, однако, подчеркнуть, что учет только геометрического фактора часто может приводить к неверным заключениям. Так, например, разницу в скоростях растворения магнетита и магемита, имеющих одинаковую кристаллическую структуру, логично было бы связать с наличием в магнетите ионов  $\text{Fe}^{2+}$ , а в магемите — катионных вакансий (вместо каждого девятого иона железа). С точки зрения геометрической неизоморфности катионная вакансия — несравненно более сильный возмущающий фактор, чем  $\text{Fe}^{2+}$  ( $r_{\text{Fe}^{2+}}/r_{\text{Fe}^{3+}} \approx 1,15$ ), а следовательно, скорость растворения  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  должна быть выше, чем для  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . На самом деле магемит растворяется в соляной кислоте почти в 3,5 раза медленнее магнетита.

Структура растворяющегося поверхностного слоя (т. е. наличие микронеоднородностей типа трещин, бугорков, ступеней или ямок) влияет на скорость процесса в растворах, близких к насыщению, и гораздо меньше сказывается на начальных стадиях растворения, когда основную роль играет удельная поверхность контакта.

Тип связи между структурными единицами кристалла имеет большое значение. Установлено, что при прочих равных условиях

энергия активации растворения ковалентно связанных частиц твердого тела больше из-за того, что при колебательных смещениях на преодоление сил связи требуется большая энергия.

Плотность атомов на грани кристалла и энергия кристаллической решетки существенно сказываются на кинетике растворения твердых тел. В частности, известно, что разные грани кристалла растворяются при малых скоростях перемешивания с различной скоростью, а растворимость в общем случае обратно пропорциональна энергии решетки\*.

Ионизирующее излучение — сильнодействующий, но неоднозначный фактор: оно может как ускорять, так и замедлять растворение в зависимости от того, какой радиационно-кинетический эффект доминирует в каждом конкретном случае (табл. 2.22). По-

Таблица 2.22. Влияние ионизирующего излучения на кинетику растворения твердых тел

| Радиационный эффект   | Изменение скорости растворения | Способ уменьшения влияния данного эффекта                            |
|---|--------------------------------|--|
| Смещенные атомы и линейные дефекты  | Ускорение                      | Отжиг  |
| Локализованные электронные возбуждения твердого тела (электроны, дырки, экситоны), радикалы | Ускорение или замедление       | »  |
| Разрыхление или радиационная «полировка» поверхности  | То же                          | Отжиг, перекристаллизация, растворение поверхностных слоев           |
| Радиационное заряджение твердых тел   | Замедление                     | Отжиг, длительная выдержка кристаллов перед растворением             |
| Растворяющиеся продукты радиоллиза твердой фазы   | Ускорение или замедление       | Отжиг, смена жидкой фазы   |
| Продукты радиоллиза жидкой фазы   | То же                          | Введение в жидкую фазу акцепторов, легко сорбирующихся анионов и др. |

скольку в химической технологии теплоносителей ЯЭУ высокоэнергетическое излучение является неперменным и уникальным по степени воздействия на субатомную и электронную структуру вещества параметром системы, анализу радиационных эффектов в процессах растворения твердых тел посвящен отдельный п. 2.3.3.

### 2.3.2. СОВРЕМЕННЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О КИНЕТИКЕ И МЕХАНИЗМАХ РАСТВОРЕНИЯ ОКСИДНЫХ ФАЗ

В химической технологии теплоносителей ЯЭУ (в частности, при предпусковой подготовке поверхностей оборудования и дезак-

\* Эта закономерность нарушается, если растворение сопровождается эндотермичным процессом образования гидратов.

тивации) особое значение имеют процессы растворения оксидных фаз — продуктов коррозии конструкционных материалов — в электропроводящих жидкостях (кислотах и основаниях). Сильная зависимость кинетики растворения от предыстории оксида, его состава, структуры, содержания примесей, состояния поверхности и ряда внешних факторов (см. п. 2.1.1) обуславливает большой разброс значений экспериментально определяемых кинетических параметров. Так, например, энергия активации растворения  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  в  $\text{HCl}$ , по данным разных авторов, составляет от 41,9 до 113,1 кДж  $\times$  моль $^{-1}$ , а порядок реакции по кислоте — от 1,94 до 2,4. Тем не менее общие закономерности растворения оксидных фаз в электролитах установлены надежно, и на их основе разработаны достаточно обоснованные модели процесса.

Один из наиболее распространенных методологических подходов базируется на представлениях электрохимической кинетики обмена ионов и электронов между твердой оксидной фазой и раствором электролита. Удельная скорость растворения в рамках этой модели зависит в основном от скачка потенциала в двойном электрическом слое. Потенциал распределен в диффузной области  $E_d$ , в области объемного заряда  $E_1$  и слое Гельмгольца  $E_0$ . При изменении рН раствора меняется практически только  $E_0$ , и именно потенциал слоя Гельмгольца влияет на такие стадии процесса растворения, как сорбция ионов на поверхности твердой фазы и десорбция образующихся промежуточных соединений. Изменение же окислительно-восстановительных характеристик раствора приводит к изменению потенциала слоя пространственного заряда. В полупроводниковых оксидах этот процесс реализуется путем инжекции носителей заряда на поверхность твердого тела, пока не будет достигнуто совпадение уровней Ферми в жидкой и твердой фазах. Таким образом,  $E_1$  является определяющим в процессах окислительно-восстановительных реакций растворения. При растворении оксидов в кислотах согласно электронно-протонной теории скорость процесса лимитируется градиентом концентрации потоков  $\text{H}^+$  и электронов. Первая стадия растворения включает электрохимический переход протонов через границу межфазного раздела и их адсорбцию на поверхности оксида.

При обсуждении адсорбционных свойств оксидов важна точка нулевого заряда (т. н. з.), изоэлектрическая точка (и. э. т.) и потенциал плоских зон  $E_{п.з.}$ . В случае поляризации оксидного электрода при потенциале плоских зон наблюдают максимальную скорость растворения. Значения т. н. з. и и. э. т. зависят от поверхностной структуры и ориентации атомов в кристалле (отклонение от идеального кристалла обычно приводит к смещению и. э. т. в более кислую область), поверхностной гидратации (с увеличением степени гидратации и. э. т. отвечает более высокое значение рН), степени окисления катионов в оксиде, характера полупроводниковых свойств оксида и присутствия примесей.

Зависимость степени заполнения поверхности  $\theta$  адсорбированными протонами от равновесной концентрации кислоты  $[\text{H}^+]$  ал-

проксимируется уравнением Фрейндлиха\*

$$\theta = B [H^+]^I, \quad (2.189)$$

где  $B$  — константа адсорбционного равновесия;  $I = 0,5 \div 0,6$ . После логарифмирования (2.189) и дифференцирования его по  $E$  получим

$$\frac{\partial \ln B}{\partial E} = - \left( \frac{I \theta \ln [H^+]}{\theta} \right)_{\theta}. \quad (2.190)$$

Потенциал  $E$  принимаем в качестве независимой переменной, поскольку именно он и определяет скорость растворения. Поверхностное натяжение на границе оксид — электролит зависит при этом от  $E$ , количества поглощенных протонов  $\Gamma_{H^+}$ , изменения химического потенциала  $\mu_H$  и заряда  $q^+ = z^+ F \Gamma_{H^+}$

$$- \Delta \sigma = q^+ dE + \Gamma_{H^+} d\mu_H = q^+ dE + \Gamma_{H^+} RT \ln [H^+], \quad (2.191)$$

где  $\Delta \sigma$  — поверхностное натяжение;  $z^+$  — заряд положительного иона. После перекрестного дифференцирования (2.191) получим

$$\frac{\partial q^+}{\partial \Gamma_{H^+}} = - \frac{\partial \mu_H}{\partial E} = RT \frac{\partial \ln [H^+]}{\partial E} = z^+ F; \quad (2.192)$$

$F$  — постоянная Фарадея. Подстановкой  $\partial \ln [H^+] / \partial E$  из (2.192) в (2.190) находим

$$\frac{\partial \ln B}{\partial \Gamma_{H^+}} = \frac{z^+ F}{RT}$$

и

$$B [H^+]^n = B_0 [H^+]^n \exp \left\{ \frac{z^+ F}{RT} (E - E_m) \right\} = f(\theta), \quad (2.193)$$

где  $B_0$  — значение  $B$  при  $E = E_m$ , т. е. при  $q^+ = 0$ .

Скорость растворения  $\partial \alpha / \partial t$  прямо пропорциональна количеству адсорбированных протонов

$$\left( \frac{\partial \alpha}{\partial t} \right)_{уд} = K' [H^+]_s = K \theta, \quad (2.194)$$

а учитывая (2.189) и подставляя (2.193) в (2.194), получаем

$$\begin{aligned} \left( \frac{\partial \alpha}{\partial t} \right)_{уд} &= K' [H^+]^n \exp \left\{ \frac{z^+ F}{RT} (E - E_m) \right\} = \\ &= K [H^+]^n \exp \left\{ \frac{z^+ F E}{RT} \right\}. \end{aligned} \quad (2.195)$$

При навязывании редокс-потенциала раствора электролита оксидной фазе потенциал последней за счет поляризации меняется на

\* Изотермы адсорбции Лэнгмюра применимы только для случая однородной поверхности и отсутствия взаимодействия между адсорбатом и адсорбентом.

$\beta^+z^+FE$  и выражение (2.195) принимает вид

$$\left(\frac{\partial \alpha}{\partial t}\right)_{\text{уд}} = K [\text{H}^+]^n \exp\left\{-\frac{(1-\beta^+)z^+FE}{RT}\right\} = f(T, [\text{H}^+], E), \quad (2.196)$$

где  $\frac{(1-\beta^+)z^+F \cdot 2,303}{RT} = 120 \text{ мВ}$ .

Соотношения (2.196) и (2.195) позволяют достаточно логично объяснить порядок скорости растворения оксидов в зависимости от  $\text{H}^+$ , стехиометрии, анионного состава электролита и ряда других факторов. Связь между долей растворенного оксида  $\alpha$  и временем растворения  $t$  определяется в предположении о том, что процесс начинается на активных участках (центрах) поверхности, которые отличаются по стехиометрическому составу от основной массы оксида. Кинетическая теория, учитывающая образование активных центров, основана на применимости математического аппарата Дельмона — Мампеля, предложенного первоначально для процессов, протекающих на межфазной границе твердое тело — газ. Скорость растворения согласно этой теории определяется скоростью возникновения зародышей  $K_g$ , которая постоянна во времени, и скоростью их растворения  $K_i$ . Если представить объем частицы радиусом  $r_0$  как сумму объемов слоев, имеющих толщину  $dx$  и находящихся на расстоянии  $x$  от поверхности, то объем одного растворяющегося сферического слоя, равный  $\beta(x, t)$ , есть сумма растворенных объемов каждой сферы, разделенных на исходный объем:

$$\alpha = \int_0^{r_0} \frac{3(r_0-x)^2}{r_0^3} \beta(x, t) dx = \frac{3}{r_0} \int_0^{r_0} \left(1 - \frac{x}{r_0}\right)^2 \beta(x, t) dx. \quad (2.197)$$

Величина  $\beta(x, t)$  из теории гетерогенной кинетики определяется соотношением Пуассона

$$\beta(x, t) = 1 - \exp(-S\gamma), \quad (2.198)$$

где  $\gamma$  — количество центров растворения, возникающих на поверхности сфер радиусом  $r_0-x$  в момент времени  $Q$ ;  $S$  — поверхность растворенного сегмента радиусом  $r_0-x$ . Очевидно, что

$$\gamma = \frac{r_0^2 K_g}{(r_0-x)^2}; \quad (2.199)$$

$$S = \pi \left(\frac{r_0-x}{r_0}\right) [K_i^2(t-Q) - x^2]. \quad (2.200)$$

Подставив (2.198) с учетом (2.199) и (2.200) в (2.196) и используя новые параметры

$$A = \frac{4\pi r_0^3 K_g}{K_i}; \quad \tau = \frac{K_i}{r_0} t; \quad \xi = \frac{x}{r_0},$$

получим

$$\alpha = 1 - (1 - \tau)^3 - 3 \int_0^{\tau} (1 - \xi)^2 \exp \left[ -\frac{A(\tau^3 - 3\xi^2\tau + 2\xi^3)}{12(1 - \xi)} \right] d\xi. \quad (2.201)$$

Для расчета кинетических параметров используют табулированные значения функции (2.201) в зависимости от  $A$ ,  $t_{1/2}$  и  $\tau_{1/2}$ . Нахождение  $A$  сводится к наложению экспериментальных данных, построенных в координатах  $\alpha, \frac{t - t_1}{t_{1/2} - t_1}$  на сетку теоретических кривых (в тех же координатах) для различных значений  $A$ . Величины  $K_i$  и  $K_g$  определяют по формулам

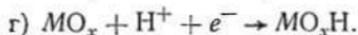
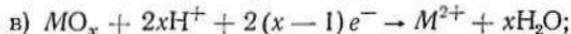
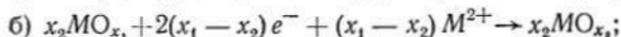
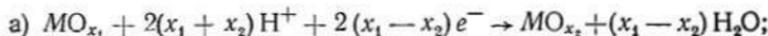
$$K_i = \frac{r_0 \tau_{1/2}}{t_{1/2} - t_1}; \quad K_g = \frac{AK_i}{4\pi r_0^3}, \quad (2.202)$$

где  $t_1$  — время индукционного периода растворения. Величина  $K_i$  меньше значения  $K_g$ , т. е. процесс лимитируется скоростью растворения каждого активного центра. При  $A \rightarrow \infty$  ( $K_g \gg K_i$ ) зависимость  $\alpha$  от  $t$  описывается выражением

$$1 - \sqrt[3]{1 - \alpha} = \frac{K_i}{r_0} t.$$

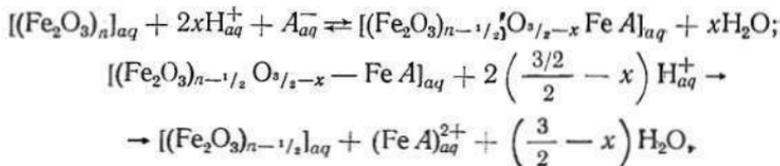
Образование активных центров  $N$  в рамках электронно-протонного механизма происходит путем взаимодействия потенциальных зародышей  $N_0$  с электронами и  $H^+$ , диффундирующими с поверхности оксидной фазы. Если ядро образуется в узле дислокаций, то ионы  $H^+$  диффундируют по ним в соседние центры, образуя новые активные зародыши  $N$ . Эти предположения хорошо согласуются с данными по адсорбции протонов и последующей их диффузии в объем оксидной фазы.

Реальное представление об активном центре (активированном комплексе) можно получить, рассмотрев некоторые потенциально возможные реакции оксида с растворителем:



Приведенные электродные реакции, с одной стороны, очевидно, определяют скачок потенциала (градиента концентрации электронов) на границе раздела оксид — электролит, а с другой — позволяют представить так называемый активный центр в виде конкретного, метастабильного для данной системы соединения. Для наглядности рассмотрим механизм растворения гематита  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  в водном растворе минеральной кислоты. Схема процесса выглядит

следующим образом:

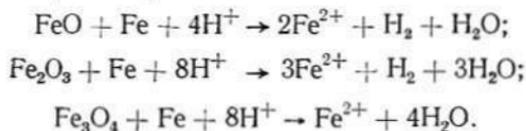


где  $[(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{n-1/2} \text{O}_{3/2-x} \text{Fe A}]_{aq}$  — активированный комплекс на поверхности оксида;  $A^-$  — анион кислоты. Природа аниона имеет большое значение для кинетики растворения. В частности, известно, что логарифм скорости растворения оксидов линейно возрастает с увеличением логарифма константы устойчивости комплексов металлов с анионами. Для оксидов железа, в частности, скорость процесса закономерно снижается в ряду  $\text{HF} > \text{HCl} > \text{H}_2\text{SO}_4 > > \text{HBr} > \text{HNO}_3 > \text{HClO}_4$ . Этот надежно установленный факт находится в рамках электронно-протонной теории разумное объяснение: зависимость скорости растворения от анионного состава электролита связывается с изменением скачка потенциала реакции  $\text{Fe(III)A} + e^- \rightarrow \text{Fe(II)A}$ , лимитирующей переход протонов из электролита в оксид:

$$E = E_0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{[\text{Fe(III)}]_{\text{общ}}}{[\text{Fe(II)}]_{\text{общ}}} + \frac{RT}{F} \left( \ln \frac{1}{\gamma_{ox}} - \ln \frac{1}{\gamma_{red}} \right), \quad (2.203)$$

где  $\gamma_{ox}$  и  $\gamma_{red}$  — соответственно доли окисленных и восстановленных ионов железа, находящихся в свободном состоянии. С этих же позиций комплексы, сдвигающие стационарное значение  $E$  в катодную область, являются стимуляторами процесса растворения, причем скорость растворения оксидов железа, например, тем выше, чем больше разность рК комплексов  $\text{Fe(III)}$  и  $\text{Fe(II)}$  с данным лигандом.

При растворении оксидов, контактирующих с металлом (наиболее часто встречающийся в ХТТ ЯЭУ случай), за счет локальных микропар, в которых металл является анодом, а оксид катодом, возникает дополнительная движущая сила — гальвано-ЭДС. Масштаб влияния контакта некоторых оксидов с металлическим железом на скорость их растворения хорошо иллюстрируется данными табл. 2.23, а механизм процесса может быть наглядно представлен с помощью простых реакций типа



Вследствие того что растворение металла и покрывающей его оксидной пленки в минеральных кислотах происходит одновременно, часть оксидов переходит в раствор в виде твердых частиц. Так, при обработке окисленных поверхностей сплавов железа серной кислотой растворяется, как правило, не более 15—20 %

Таблица 2.23. Влияние контакта оксидов с металлом (ст. 20) на скорость их растворения при 293 К

| Содержание HCl, г-экв/дм <sup>3</sup> | Отношение скорости растворения оксида в контакте с металлом к скорости растворения «свободного» оксида |                                |
|---------------------------------------|--|--------------------------------|
|                                       | FeO  | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |
| 1                                     | 150  | 1800                           |
| 3                                     | 80   | 125                            |
| 5                                     | 7  | 40                             |
| 7                                     | 3  | 11                             |

общего количества оксидов; в HCl при равных условиях растворяется до 50 % оксидной фазы — остальная часть оксисоединений железа отслаивается от металлической подложки, образуя значительные количества шлама. Чтобы избежать этого эффекта, в качестве растворителей используют органические кислоты, комплексоны (полиаминполукислотные кислоты, содержащие аминдиацетатные группы, связанные с различными алифатическими и ароматическими радикалами) или добавляют к растворам неорганических кислот так называемые ингибиторы коррозии, которые избирательно уменьшают скорость растворения металла. Эффективность действия ингибиторов оценивается с помощью коэффициента торможения  $\gamma$ , который рассчитывается как отношение скорости коррозии металла в данном растворителе  $i$  к скорости коррозии в присутствии ингибитора  $i_i$  ( $\gamma = i/i_i$ ). Защитный эффект ингибитора определяется как

$$z = \frac{\gamma - 1}{\gamma} \cdot 100 \%$$

Следует иметь в виду, что хотя основные закономерности растворения оксидов установлены достаточно надежно, их интерпретация не всегда однозначна, и для объяснения природы этих явлений помимо электронно-протонной теории применяется ряд альтернативных моделей, в целом не противоречащих имеющимся экспериментальным данным. На практике при описании процессов растворения обычно используют упрощенные аналитические функции, которых, как правило, оказывается достаточно для нахождения необходимых кинетических параметров. Приведенную скорость процесса  $W$  выражают, в частности, в виде

$$W = k [H^+]^n [A^{2-}]^m, \quad (2.204)$$

где  $k$  — константа скорости растворения;  $n$  и  $m$  — порядки химической реакции по ионам гидроксония и анионам кислоты.

Температурная зависимость скорости растворения оксидов в большинстве случаев подчиняется закону Аррениуса

$$W = ce^{-\frac{E_a}{RT}}, \quad (2.205)$$

где  $c$  — частотный фактор;  $\epsilon_a$  — энергия активации;  $R$  — универсальная газовая постоянная;  $T$  — температура (данные об энергиях активации и частотных факторах растворения оксидов железа в 0,5 н. HCl приведены в табл. 2.24).

Таблица 2.24. Скорости, энергии активации и частотные факторы растворения некоторых оксидов железа в 0,5 н. HCl

| Вещество     | Химическая формула                       | Скорость растворения при 298 К, $W \cdot 10^4$ , г·м <sup>-2</sup> ·ч <sup>-1</sup> | Энергия активации, кДж·моль <sup>-1</sup> | Частотный фактор, г·м <sup>-2</sup> ·ч <sup>-1</sup> |
|--------------|--|---|---|--|
| Лепидокрокит | $\gamma$ -FeOOH                          | $6,4 \pm 0,2$   | 83,6                                      | $5,8 \cdot 10^{11}$                                  |
| Магнетит     | Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>           | $3,4 \pm 0,1$   | 79,2                                      | $1,8 \cdot 10^{10}$                                  |
| Акагенит     | $\beta$ -FeOOH                           | $1,4 \pm 0,1$   | 66,9                                      | $7,4 \cdot 10^7$                                     |
| Магемит      | $\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | $1,0 \pm 0,1$   | 84,8                                      | $5,1 \cdot 10^{10}$                                  |
| Гематит      | $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | $0,13 \pm 0,01$   | 87,4                                      | $2,1 \cdot 10^{10}$                                  |
| Гетит        | $\alpha$ -FeOOH                          | $0,05 \pm 0,02$   | 94,0                                      | $3,0 \cdot 10^{11}$                                  |

Изменение массы оксида в процессе растворения определяют как

$$m^{1/2} = m_0^{1/2} - \lambda t; \quad \lambda = \frac{kS_0}{3m_0^{2/3}}, \quad (2.206)$$

где  $k$  — константа скорости растворения;  $S_0$  — начальная поверхность оксида;  $m_0$  и  $m$  — начальная масса и масса оксида к моменту времени  $t$ .

### 2.3.3. ВЛИЯНИЕ ИОНИЗИРУЮЩЕГО ИЗЛУЧЕНИЯ НА КИНЕТИКУ РАСТВОРЕНИЯ ТВЕРДЫХ ТЕЛ

Процесс растворения — это в конечном счете процесс деструкции твердого тела под влиянием сложных гетерогенных взаимодействий на межфазной границе раздела твердое тело — жидкость. Его эффективность (способность твердых тел к массообмену с жидкой фазой) зависит от электронных, кристаллохимических, термодинамических свойств твердого тела, состава и свойств растворителя, площади, структуры и свойств поверхности контакта фаз и т. п. (см. п. 2.3.1). Ионизирующее излучение, которое можно рассматривать как специфический энергоноситель, при взаимодействии с системой может изменять практически любой из этих параметров и, таким образом, влиять на механизм и кинетику процесса растворения, причем вовсе не обязательно ускорять его (см. табл. 2.22). На сегодняшний день сколько-нибудь совершенной теории радиационно-кинетических явлений не существует, однако некоторые физико-химические положения, необходимые для технологических разработок, установлены достаточно надежно.

Влияние дефектов кристаллической структуры (смещенных атомов, вакансий, дислокаций), создаваемых в твердых телах нейтронами и тяжелыми заряженными частицами (см. п. 2.1.5) — одно из наиболее хорошо понятых проявлений воздействия излучения на кинетику растворения. Действительно, увеличение дефектности кристаллов адекватно его частичной деструкции или (с точки зрения термодинамики) повышению энергии Гиббса на  $\Delta G_{\text{деф}} > 0$ ,

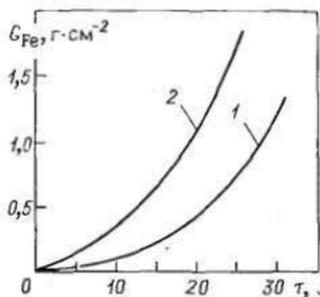


Рис. 2.9. Скорость растворения  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  до (1) и после (2) облучения потоком протонов,  $10^{16}$  протон·см $^{-2}$

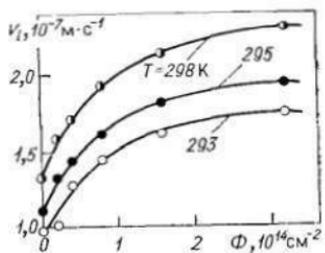


Рис. 2.10. Зависимость линейной скорости растворения грани (100) кристалла LiF в воде от дозы облучения протонами с энергией 4,5 МэВ при различных температурах

а значит, оно должно приводить к увеличению константы скорости растворения, по крайней мере, в  $\exp\{\Delta G_{\text{деф}}/RT\}$  раз. Именно с этим эффектом связывают возрастание скорости растворения облученных протонами оксидов железа (рис. 2.9) и кристаллов фторида лития (рис. 2.10), облученных ионами криптона оксидов алюминия и никеля, подвергнутой воздействию нейтронного облучения закиси-окси урана и т. п. Хотя в  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NiO}$  и  $\text{U}_3\text{O}_8$  решающим фактором является аморфизация (разупорядочение) поверхности, а в случае  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и LiF основную роль играют объемные нарушения структуры, очевидно, что первопричина ускорения массообмена с жидкой фазой общая: радиационно-стимулированное увеличение концентрации дефектов твердого тела.

Облучение аморфных (сверхвысокодефектных) веществ, напротив, может приводить к частичному упорядочению структуры, снижению запаса свободной энергии и как следствие — к уменьшению скорости растворения. Например, в рентгеноаморфном гидроксиде хрома под воздействием потока релятивистских электронов создаются гидроксид-ионы, способные нейтрализовать один из протонов  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  по схеме





Влияние радиационного заряжения твердых тел заметно сказывается на скорости элементарных стадий процесса растворения (сорбции, кристаллизации, ориентации молекул на межфазной границе, их движении в растворе и т. п.) и, таким образом, влияет на эффективность растворения в целом.

В настоящее время наиболее хорошо разработана теория растворения заряженных кристаллических диэлектриков. Рассмотрим элементарный акт растворения кристалла с позиций изменения энергии молекулы при переходе ее в жидкую фазу. Если считать, что при растворении выполняется соотношение Бренстеда, то для константы скорости растворения  $K_v$  справедливо следующее выражение:

$$K_v = K_v^0 \exp \{ -\beta \Delta F_{эл} / (kT) \}, \quad (2.207)$$

где  $\beta$  — эмпирическая постоянная ( $0 < \beta < 1$ );  $\Delta F_{эл}$  — изменение «электростатической» свободной энергии молекул ионного кристалла в процессе растворения;  $k$  — постоянная Больцмана;  $K_v^0$  включает в себя энтропийную составляющую и член, характеризующий свободную энергию и зависящий от напряженности электрического поля, приложенного к кристаллу;  $\Delta F_{эл} = \omega_2 - \omega_1$ , где  $\omega_2$  и  $\omega_1$  — «электростатическая» свободная энергия молекулы в растворе и кристалле соответственно. Внешнее электрическое поле, очевидно, может влиять лишь на ту часть свободной энергии молекулы в кристалле, которая обусловлена поляризуемостью молекулы, т. е. индуцированным внешним полем смещением электронов относительно атомных ядер и смещением ионов в целом:

$$\omega_1 = -\alpha E^2, \quad (2.208)$$

где  $E$  — напряженность постоянного электрического поля внутри кристалла;  $\alpha$  — суммарная поляризуемость молекулы,

$$\alpha = 3M \frac{\epsilon_0 - 1}{2\pi N_0 (\epsilon_0 + 2)}, \quad (2.209)$$

где  $\epsilon_0$  — статическая диэлектрическая проницаемость кристалла;  $M$  — молекулярная масса;  $N_0$  — число Авогадро; в случае кристаллов с одинаковым зарядом анионов и катионов  $\omega_2$  в приближении Гуи — Чепмена равна

$$\omega_2 = -16kT \operatorname{sh} \left( \frac{ez\psi_1}{4kT} \right), \quad (2.210)$$

где  $z$  — заряд ионов в кристалле;  $\psi_1$  — средний потенциал внешней гельмгольдовской плоскости, в которой локализованы центры ионов раствора, ближайших к поверхности кристалла. Если принять для описания распределения заряда в диффузионной части двойного слоя модель Гуи — Чепмена, то задача о распределении потенциала  $\psi_1$  хотя бы в одной плоскости, рассекающей кристалл и раствор, сводится к совместному решению двух одномерных уравнений Пуассона — Больцмана для диффузионной области двойного слоя и

трех одномерных уравнений Лапласа для слоя Гельмгольца и поляризованного кристалла. После ряда преобразований получаем

$$\psi_1 = \frac{4\pi e}{\epsilon_0} \left\{ P - \frac{4ezC_0}{\kappa} \operatorname{sh} \left( \frac{ez\psi_1}{2kT} \right) \right\}; \quad (2.211)$$

$$E = - \frac{4\pi}{\epsilon_0} \left\{ P - \frac{4ezC_0}{\kappa} \operatorname{sh} \left( \frac{ez\psi_1}{2kT} \right) \right\}, \quad (2.212)$$

где  $C_0$  — средняя равновесная концентрация ионов в объеме раствора;  $\kappa = (8\pi e^2 z^2 C_0 / (\epsilon_2 kT))^{1/2}$  — обратная дебаевская длина;  $P$  — поляризация кристалла;  $\epsilon_2$  — средняя диэлектрическая проницаемость раствора. В случае приложения поля к растворяющемуся кристаллу

$$E = 16\pi ez C_0 \operatorname{sh} \left( \frac{ez\psi_1}{2kT} \right) \frac{1}{\epsilon_0 \kappa} \quad (2.213)$$

и

$$\ln \left( \frac{K_v}{K_v^0} \right) = 16\beta \operatorname{sh}^2 \left( \frac{ez\psi_1}{4kT} \right) \left[ 1 - \alpha \frac{kT \kappa^2 \epsilon_2^2}{e^2 z^2 \epsilon_0^2} \operatorname{sh} \left( \frac{ez\psi_1}{4kT} \right) \right]. \quad (2.214)$$

Если же кристалл перед растворением поляризован, зависимость константы скорости растворения от  $P$  имеет вид

$$\ln \left( \frac{K_v}{K_v^0} \right) = 16\beta \left\{ \operatorname{sh}^2 \left( \frac{ez\psi_1}{4kT} \right) - \frac{\alpha \pi^2}{\epsilon_0 kT} \left[ P - \frac{4ezC_0}{\kappa} \operatorname{sh} \left( \frac{ez\psi_1}{2kT} \right) \right]^2 \right\}, \quad (2.215)$$

где

$$P = E_1 \frac{\epsilon_0 - 1}{4\pi e_0}. \quad (2.216)$$

Таким образом, электрическое поле и в том и в другом случае приводит к уменьшению скорости растворения диэлектрических кристаллов\*. Физический смысл замедления растворения заряженных кристаллов заключается в том, что поляризованной молекуле-диполю при переходе в жидкую фазу необходимо совершить дополнительную работу против сил электрического поля.

С появлением избыточного заряда в облучаемых соединениях ученые столкнулись сразу после открытия радиоактивных элементов — уже в 1900 г. Пьер и Мария Кюри опубликовали результаты опытов по измерению заряда солей бария, содержащих радий. Радиационное заряджение наблюдается не только при облучении электронами, но и при воздействии на вещество электрически нейтральных  $\gamma$ -квантов. Скорость образования диполей в последнем случае определяется как

$$J_D = N_h e \bar{e} r (1 - kE) - \sigma E_1, \quad (2.217)$$

где  $N_h$  — число  $\gamma$ -квантов, поглощаемых единицей объема облучаемого вещества;  $e \bar{e} r$  — средний дипольный момент, соответствующий

\* Некоторое увеличение  $K_v$  согласно (2.214) возможно только при  $\epsilon_2 < 20$ .

каждому локализованному электрону;  $E$  — напряженность электрического поля, действующего на диполь;  $\sigma$  — электропроводность;  $k$  — эмпирическая постоянная. По сути  $\sigma E$  — скорость рекомбинации диполей;  $N_k e \bar{r}$  — скорость их образования; слагаемое  $N_k e \bar{r} k E$  определяет замедление образования диполей в результате торможения электронов уже возникшим в данный момент электрическим полем  $E$ . Используя (2.217), из условия равновесия ( $J_D = 0$ ) при  $N_k = \text{const}$  нетрудно получить выражение для расчета изменения напряженности электрического поля в облучаемом образце со временем  $t$

$$E = E_\infty \left[ 1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \right], \quad (2.218)$$

где  $E_\infty = N_k e \bar{r} \rho / (1 + N_k e \bar{r} k \rho)$ ;  $\rho = \sigma^{-1}$ ;  $\tau = \epsilon \rho / (1 + N_k e \bar{r} k \rho)$ .

Учитывая, что поглощенная доза пропорциональна  $N_k t$ , получаем

$$E = E_\infty \left[ 1 - \exp\left(-\frac{D}{P_D \tau}\right) \right], \quad (2.219)$$

где  $P_D$  — мощность дозы. Распределение избыточного некомпенсированного заряда  $q(x)$  по глубине облучаемого образца дается выражением

$$q(x) = \frac{e}{\epsilon^*} q_0 \tau \left[ 1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \right] \frac{1 - (1 + \mu d) \exp(-\mu d)}{\mu d}, \quad (2.220)$$

где  $d$  — толщина образца;  $\epsilon$  и  $\epsilon^*$  — диэлектрическая постоянная без облучения и при воздействии на образец излучения;  $q_0$  — начальный заряд в образце, создаваемый потоком ионизирующих частиц;  $\mu$  — массовый коэффициент поглощения излучения. Распределение заряда в облучаемом потоком  $\gamma$ -квантов диэлектрике показано на рис. 2.11: в поверхностном слое имеется избыток положительных зарядов, а в объеме за счет выбитых с поверхности комптоновских электронов сосредоточен отрицательный заряд.

В случае радиоактивных образцов в механизме формирования заряда мало что меняется. Следует лишь учитывать, что, во-первых, в обычных условиях (на воздухе, в воде и т. п.) избыточный заряд радиоактивных препаратов мал из-за процессов нейтрализации ионами окружающей среды и, во-вторых, из-за подзарядки за счет непрерывного распада радионуклида в объеме радиоактивного образца всегда имеется градиент поля. Заряд, накопленный в радиоактивных препаратах (в том числе и в металлах!), можно определить по формуле

$$q_t = q_{ct} \left[ 1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau_{эф}}\right) \right], \quad (2.221)$$

где  $\tau_{эф}$  зависит от электропроводности самого образца и окружающей среды.

Радиационное заряжение твердых тел, очевидно, приводит к тем же эффектам при растворении, что и внешнее электрическое поле, и в частности к снижению вероятности переходов молекул или

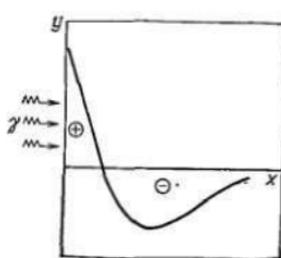


Рис. 2.11. Распределение заряда в  $\gamma$ -облученном изоляторе (поверхность образца совпадает с осью  $y$ )

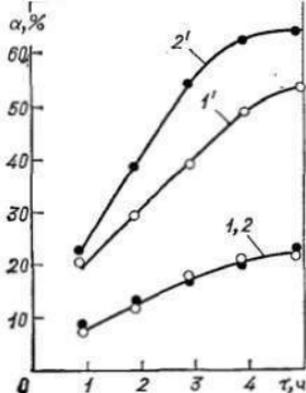


Рис. 2.12. Изменение степени перехода урана в жидкую фазу при растворении  $UO_2$  и  $U_3O_8$  в 0,1 н. растворе  $H_2SO_4$  в поле  $\gamma$ -излучения:

1, 2 — растворение оксидов без облучения системы; 1' — растворение  $UO_2$  при  $\gamma$ -облучении системы ( $P_d=12$  Гр·с<sup>-1</sup>); 2' — растворение  $U_3O_8$  при  $\gamma$ -облучении системы ( $P_d=-12$  Гр·с<sup>-1</sup>)

ионов облучаемого (радиоактивного) соединения в жидкую фазу (табл. 2.26).

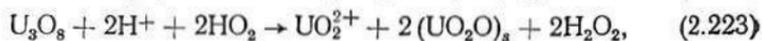
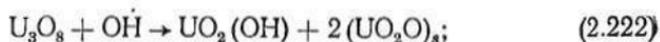
Таблица 2.26. Изменение  $K_D$  радиоактивных кристаллов  $SrSO_4$  в зависимости от напряженности электрического поля, создаваемого действием  $\beta$ -облучения

| Удельная активность кристаллов по $^{90}S$ , ГБк/г | Напряженность поля в заряженном слое, В/см (расчет) | $\frac{K_D \text{ радиоакт}}{K_D \text{ нерадиоакт}}$ |
|--|---|---|
| 1,85   | 0,1   | 0,85  |
| 3,70   | 3   | 0,50  |
| 37   | 10  | 0,42  |
| 55,5   | 50  | 0,35  |

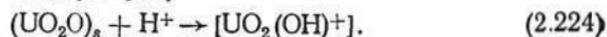
Влияние ионизирующего излучения на систему растворитель + растворимое вещество — один из наиболее важных и сложных (с точки зрения интерпретации экспериментальных данных) случаев в практике ХТТ ЯЭУ. Характерная особенность процесса состоит в следующем: поскольку масса жидкой фазы, как правило, во много раз превосходит массу растворимого соединения, энергия излучения поглощается главным образом растворителем, и именно взаимодействием продуктов радиолиза растворителя с твердой фазой определяется влияние излучения на кинетику растворения. В воде, наиболее широко применяемом в ХТТ ЯЭУ растворителе под действием облучения генерируется ряд активных частиц, обладающих ярко выраженными окислительными и восстановительными свойствами (см. п. 2.1.3). Продукты радиолиза существенным об-

разом влияют на редокс-потенциал жидкой фазы и pH раствора. Так, например, при облучении  $\gamma$ -квантами и  $\beta$ -частицами суспензий ильменита, циркона, рутила, пирохлора, фосфорита и ряда других минералов жидкая фаза приобретает восстановительный характер, а pH возрастает, в то время как при облучении коллоидных растворов сульфидов кобальта, никеля, серебра и золота наблюдается уменьшение pH. Нетрудно понять при этом, что наиболее чувствительны к радиационной обработке должны быть гетерогенные процессы, которые проходят через стадии окисления и восстановления.

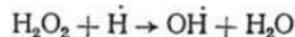
Действительно,  $\gamma$ -облучение практически не влияет на эффективность межфазного обмена раствора серной кислоты с оксидом шестивалентного  $UO_3$ , но резко увеличивает скорость растворения в  $H_2SO_4$   $UO_2$  и  $U_3O_8$  (рис. 2.12) и именно потому, что способствует окислению U(IV) в U(VI). При взаимодействии с продуктами радиолитического разложения воды на поверхности  $U_3O_8$  (или  $UO_2$ ) образуется промежуточное соединение шестивалентного урана  $UO_2O$



которое переходит в жидкую фазу



При этом разложение образующегося в процессе (2.223) пероксида водорода



дает дополнительное количество гидроксид-радикалов, вновь участвующих в окислении  $U_3O_8$  или  $UO_2$  по реакции (2.222).

Радиационное окисление является причиной увеличения скорости растворения сульфидов ряда металлов, промотирует реакцию растворения гидроксида хрома и т. п. Иными словами, если для стимулирования процесса растворения требуется предварительное или одновременное с растворением окисление соединений, переходящих в жидкую фазу, ионизирующее излучение может рассматриваться как своеобразный катализатор. Однако даже в том случае, когда хорошо известно, что растворение имеет окислительно-восстановительный характер, нельзя априори утверждать, что под действием излучения скорость процесса будет возрастать, поскольку лимитирующими могут оказаться другие факторы. Например, при растворении  $Cr(OH)_3$  в перексиде водорода  $\gamma$ -облучение системы приводит к уменьшению скорости межфазного массообмена. С исходной концентрацией  $H_2O_2$  радиационная составляющая скорости растворения  $-\Delta V_p$  связана законом гиперболического тангенса

$$-\Delta V_p = V_n - V_o = K \operatorname{th}(\alpha C_0) - K',$$

где  $V_n$  и  $V_o$  — скорости растворения гидроксида в необлучаемой

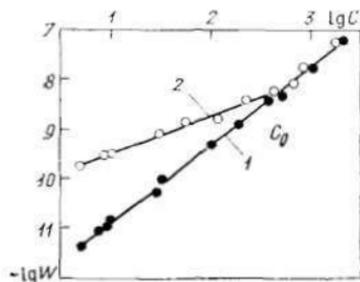


Рис. 2.13. Логарифмические анаморфозы зависимостей скорости растворения  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  в  $\text{HCl}$  от концентрации кислоты без облучения (кривая 1) и при возбуждении системы  $\gamma$ -излучением (кривая 2)

и облучаемой системах соответственно;  $C_0$  — исходная концентрация  $\text{H}_2\text{O}_2$ ;  $\alpha$ ,  $K$  и  $K'$  — эмпирические константы. Физический смысл уменьшения  $V$  заключается в том, что скорость радиолитического разложения  $\text{H}_2\text{O}_2$  оказывается выше, чем скорость ее межфазного взаимодействия с  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  и, таким образом, дополнительно вводимый в систему  $\text{H}_2\text{O}_2$  разрушается, не успев прореагировать с  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ .

При анализе процессов радиационно-стимулированного растворения в условиях воздействия излучения на систему в целом важно также иметь в виду, что реакции взаимодействия продуктов радиолитической жидкой фазы с поверхностью твердого тела (которые в конечном счете и обуславливают изменение скорости растворения) могут экранироваться адсорбированными на границе межфазного раздела ионами, в том числе и ионами растворителя. Это означает, что эффект радиационного ускорения (замедления) растворения является функцией концентрации растворителя. Последнее убедительно иллюстрируется данными рис. 2.13. Ионизирующее излучение сенсibilизирует процесс растворения  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  в соляной кислоте только при концентрации  $\text{Cl}^-$  меньше  $C_0$ , при которой поверхность гематита покрыта монослоем хлорид-ионов. Пороговая концентрация анионов  $C_0$  обратно пропорциональна устойчивости соответствующих комплексов железа и закономерно возрастает в ряду  $\text{Cl}^- < \text{NO}_3^- < \text{ClO}_4^-$ . В отличие от обычного процесса скорость ра-

Таблица 2.27. Значения кинетических параметров для растворения оксидов  $\text{Fe}(\text{III})$  в минеральных кислотах ( $W = [\text{H}^+]^n [\text{A}^-]^m$ )

| Система<br>оксид/кислота                     | Порядки реакций и энергии активации |                 |                 |                            |     |          |
|--|-------------------------------------|-----------------|-----------------|----------------------------|-----|----------|
|  | без облучения                       |                 |                 | в поле $\gamma$ -излучения |     |          |
|  | $n$                                 | $m$             | $E$ , эВ        | $n$                        | $m$ | $E$ , эВ |
| $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{HCl}$    | $0,75 \pm 0,09$                     | $0,76 \pm 0,07$ | $0,50 \pm 0,07$ | $0,77 \pm 0,06$            | 0   | 0        |
| $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{HNO}_3$  | $0,37 \pm 0,05$                     | $0,23 \pm 0,05$ | $0,38 \pm 0,04$ | $0,38 \pm 0,04$            | 0   | 0        |
| $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{HClO}_4$ | $0,26 \pm 0,02$                     | $0,08 \pm 0,02$ | $0,34 \pm 0,06$ | $0,26 \pm 0,04$            | 0   | 0        |
| $\text{FeOOH}/\text{HCl}$                    | $0,50 \pm 0,07$                     | $0,55 \pm 0,07$ | $0,53 \pm 0,03$ | $0,46 \pm 0,06$            | 0   | 0        |
| $\text{Fe}(\text{OH})_3/\text{HCl}$          | $0,41 \pm 0,08$                     | $0,65 \pm 0,07$ | $0,52 \pm 0,05$ | $0,50 \pm 0,10$            | 0   | 0        |

диационно-стимулированного растворения оксидов железа имеет нулевой порядок по анионам и не зависит от температуры (табл. 2.27). Поэтому влияние излучения незначительно в концентрированных кислотах при высоких температурах, но может оказаться решающим при использовании разбавленных растворителей в низкотемпературной области, т. е. при тех наиболее благоприятных с точки зрения технологии условиях, когда коррозия металлов минимальна.

### ГЛАВА 3

## ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ВОДНЫХ ТЕПЛОНОСИТЕЛЕЙ ЯЭУ

Постоянный поиск возможностей снижения скоростей коррозии и формирования отложений в контурах ЯЭУ привел к разработке разнообразных химико-технологических режимов водного теплоносителя.

Организация режима теплоносителя на АЭС с водоохлаждаемыми реакторами представляет собой комплекс мероприятий, обеспечивающих: нормальную гидродинамику рабочей среды по всем компонентам пароводяного тракта; интенсивный и надежный теплообмен в условиях эксплуатации; отсутствие отложений примесей, нарушающих гидродинамику и теплообмен; возможность поддержания концентраций радиоактивных загрязнений в теплоносителе на допустимом уровне.

Водно-химический режим для конкретной ЯЭУ выбирается и оптимизируется в зависимости от конструктивных особенностей оборудования, характеристик используемых конструкционных материалов, параметров теплоносителя, а также требований учета возможного воздействия на окружающую среду.

Химико-технологические режимы ЯЭУ значительно различаются для разных контуров ЯЭУ (первый контур, контур биологической защиты, бассейны выдержки и контур охлаждения и очистки и т. д.) и для разных периодов работы (работа на номинальной мощности, в периоды пуска и останова реактора).

Качество используемых вод (состав воды, заполняющей контур ЯЭУ, и количество допустимых примесей при эксплуатации реактора) нормируется. Обычно подлежат нормированию такие показатели, как содержание солей жесткости, электропроводность, рН, содержание кислорода, хлоридов, продуктов коррозии, аммиака, концентрации борной кислоты, водорода. Помимо нормируемых устанавливаются контролируемые показатели. Отклонение нормируемых показателей от заданных величин требует срочного вмешательства, а при невозможности установления требуемых значений даже снижения мощности и останова реактора. Превышение предельных значений контролируемых параметров (при поддержа-

нии в необходимых пределах нормируемых показателей) также требует технологического вмешательства, так как сигнализирует о нарушении нормальной эксплуатации.

### 3.1. ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ РЕЖИМ ОДНОКОНТУРНЫХ АЭС С РЕАКТОРАМИ КИПЯЩЕГО ТИПА (РБМК)

Конструкционные особенности одноконтурных АЭС с реакторами кипящего типа обуславливают непосредственное получение пара из реакторной воды. На таких АЭС принят бескоррекционный водно-химический режим, характеризующийся тем, что ввод реагентов, корректирующих рН, и борной кислоты исключен из-за возможности их перехода в пар. Радиолитический распад теплоносителя с образованием конечных продуктов — кислорода и водорода не подавляется, и интенсивность его во времени не изменяется при постоянной мощности реактора. Концентрация кислорода в реакторной воде поддерживается на уровне 0,3 мг/кг, в паре — до 15—30 мг/кг при эквивалентной концентрации радиолитического водорода.

Питательная вода, а также вода реактора имеют реакцию среды, близкую к нейтральной. Значение рН питательной воды во избежание эрозионного износа не должно быть ниже 7. Высокое качество пара и надежная работа оборудования обеспечиваются высокой степенью чистоты питательной и реакторной воды.

С целью уменьшения затрат на поддержание качества воды различают нормы качества теплоносителя на стадии проектирования, при эксплуатации в стационарном режиме и в период послемонтажного пуска реактора. Нормы качества теплоносителя на стадии проектирования служат основанием для выбора конструкционных материалов, для расчета систем очистки теплоносителя.

Нормируемые и контролируемые показатели химико-технологического режима водного теплоносителя реактора кипящего типа РБМК-1000 при эксплуатации на полной мощности приведены в табл. 3.1.

В связи с тем, что аустенитные нержавеющие стали склонны к растрескиванию в присутствии кислорода, содержащегося в реакторной воде, устанавливаются малые допустимые значения содержания хлорид- и фторид-ионов, значительно ускоряющих этот вид коррозии. Кремниевая кислота не играет значительной роли в химико-технологическом режиме реактора. От радиоактивности воды реактора зависит радиоактивность вырабатываемого им пара (т. е. практически уровень радиоактивности на всей АЭС). В реакторах РБМК удаляются постоянно образующиеся при радиолитическом расщеплении водорода и кислорода. Для предотвращения образования гремучей смеси водород сжигается на специальной установке.

Правильная организация водного режима одноконтурных АЭС с реакторами кипящего типа включает высококачественную подготовку оборудования АЭС (очистка КМПЦ, деаэраторов, конденсаторно-питательного и парового тракта); непрерывную продувку КМПЦ

Таблица 3.1. Эксплуатационные нормы качества теплоносителя реактора РБМК-1000

| Показатель  | Вода КМЩ               |                                    | Конденсат турбин после конденсатоочистки |                                    | Питательная вода       |                                    | Насыщенный пар, контролируемые показатели | Примечание   |
|---|------------------------|------------------------------------|--|------------------------------------|------------------------|------------------------------------|---|--|
|   | Нормируемые показатели | Пределы контролируемых показателей | Нормируемые показатели                   | Пределы контролируемых показателей | Нормируемые показатели | Пределы контролируемых показателей |   |  |
| Значение рН при 25° С                                     | 5,5—8,0                | —                                  | —  | 6,8—7,1                            | —                      | 6,8—7,1                            | —   | Допускается повышение рН до 7,2 после одного из ФСД конденсатоочистки                              |
| Хлорид-ион + фторид-ион, мкг/кг, не более                 | 100                    | —                                  | —  | 10                                 | 4                      | —                                  | —   | В конденсате турбин после конденсатоочистки и в питательной воде нормируется только хлорид-ион     |
| Удельная электропроводность при 25° С, мксм/см (не более) | 1                      | —                                  | 0,1                                      | —                                  | —                      | 0,1                                | —   | —  |
| Жесткость, мкг/экв (не более)                             | 5                      | —                                  | —  | 1                                  | —                      | 1                                  | —   | —  |
| Содержание, мкг/кг:                                       |                        |                                    |  |                                    |                        |                                    |   |  |
| кремниевой кислоты  | —                      | 500—1000                           | —  | —                                  | —                      | —                                  | 5—10                                      | —  |
| кислорода (не более)                                      | —                      | —                                  | 50                                       | —                                  | 20                     | —                                  | —   | —  |
| натрия (не более)   | —                      | —                                  | —  | 3                                  | —                      | —                                  | —   | —  |
| продуктов коррозии железа (не более)                      | —                      | 50                                 | —  | 10                                 | 10                     | —                                  | —   | —  |
| продуктов коррозии меди (не более)                        | 20                     | —                                  | 2  | —                                  | —                      | 2                                  | —   | Допускается концентрация 50 мкг/кг в воде КМЩ на переходные периоды и на первые 5 мес эксплуатации |
| масла (не более)  | 200                    | —                                  | —  | —                                  | —                      | 100                                | —   | —  |

при номинальных режимах; усиленную продувку во время переходных режимов (пуск, останов и др.); обессоливание всего потока турбинного конденсата; обессоливание подпиточной воды; дегазация турбинного конденсата и питательной воды.

Преимуществом нейтрального водного режима является двух-трехкратное снижение скорости формирования отложений на оболочках твэлов; уменьшение скорости накопления радионуклидов вне активной зоны реактора; увеличение срока работы конденсатоочистки; возможность полной автоматизации химического контроля.

В настоящее время на некоторых станциях проходит опробование режим с дозированием окислителей (кислорода или перекиси водорода). Этот режим способствует образованию защитной пленки. Предполагается, что перекись водорода образует комплекс с ионами железа, который при термическом разложении образует пленки магнетита. рН рабочей среды поддерживается в пределах 6,9—7,3.

Нейтральные режимы с дозированием перекиси водорода или кислорода экономически выгодны, так как исключают затраты на реагенты — аммиак и гидразин, снижают затраты на регенерацию фильтров конденсатоочистки, сокращают сброс стоков регенерационных вод в окружающую среду.

Успешная реализация этого режима требует: 1) глубокого обессоливания конденсата (электропроводность не выше 0,2 мкСм/см); 2) отсутствия сплавов на основе меди в конденсатно-питательном тракте; 3) поддержания значения рН питательной воды не ниже 7 во избежание эрозии металлических поверхностей.

### **3.2. ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ РЕЖИМ ДВУХКОНТУРНЫХ АЭС С РЕАКТОРАМИ, ОХЛАЖДАЕМЫМИ ВОДОЙ ПОД ДАВЛЕНИЕМ (ВВЭР)**

Химико-технологический режим первого контура АЭС с реакторами ВВЭР должен обеспечивать те же требования, что и для РБМК, но благодаря конструкции реактора ВВЭР выполнение этих требований осуществляется иначе. Если реактор РБМК подпитывается 5800 м<sup>3</sup> воды в час, то объем питательной воды, поступающей в реактор ВВЭР-400, составляет 100 м<sup>3</sup> в сутки; за счет уменьшения протечек из первого контура его можно сократить еще более. Поэтому поступление примесей в первый контур с подпиточной водой сравнительно невелико.

Первый контур ВВЭР отличается своей замкнутостью. Химические процессы протекают в воде, нагретой до кипения.

В настоящее время на АЭС с ВВЭР в качестве замедлителя нейтронов используется водный раствор борной кислоты. По расчетам необходимая концентрация борной кислоты составляет до 12 г/кг для ВВЭР-440 и 15 г/кг для ВВЭР-1000. Борная кислота хорошо растворяется в воде, практически не реагирует с конструкционными материалами, однако снижает рН воды первого контура.

На первом контуре АЭС с реакторами ВВЭР принят аммиачно-борно-калиевый водный режим, заключающийся в поддержании в воде первого контура определенной концентрации борной кислоты и нейтрализации ее смесью гидроксида калия и аммиака. Для нейтрализации борной кислоты в контур дозируется щелочь. При выборе щелочи учитываются следующие соображения: возможность использования аммиака ограничена, так как при высокой температуре (около 300°C) он мало диссоциирован и его щелочные свойства ослабевают. Для поддержания необходимого рН требуется высокая концентрация аммиака (до 100 мг/г), что и приводит к нежелательному увеличению содержания водорода, образующегося вследствие радиолитической реакции



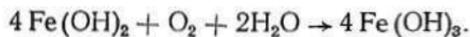
и к возможному водородному охрупчиванию стали и циркониевых оболочек ТВЭЛов. На отечественных АЭС используется КОН. При активации КОН по реакции  $^{41}\text{K}(n, \gamma) ^{42}\text{K}$  образуется  $^{42}\text{K}$  с периодом полураспада 12,4 ч. С учетом малой распространенности  $^{41}\text{K}$  (8,4% в смеси изотопов), а также небольшого сечения активации можно предполагать, что образование в реакторе больших радиационных полей за счет  $^{42}\text{K}$  исключено.

При облучении бора нейтронами в реакторной воде образуется литий по реакции



За одну кампанию в первом контуре ВВЭР-440 накапливается до 800 г лития; таким образом, LiOH фактически участвует в нейтрализации борной кислоты вместе с КОН. За рубежом для этих целей используют LiOH без нуклида  $^6\text{Li}$ .

Особенностью режима первых контуров двухконтурных АЭС является подавление радиолитической реакции. Радиолитическая реакция теплоносителя в активной зоне подавляется созданием повышенной концентрации водорода, который образуется непосредственно в растворе вследствие радиолитической реакции аммиака. Так как в среде с высокой электропроводностью (вода первого контура) большую опасность представляет кислород, для его связывания дополнительно вводится гидразин. При введении в контур гидразина реагирует в первую очередь с гидроксидами

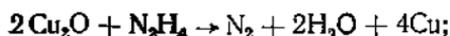
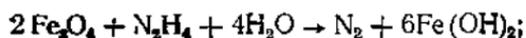
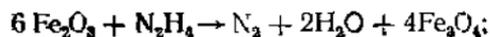


Такое косвенное поглощение кислорода гидразином происходит с высокой скоростью уже при низкой температуре. Гидразин может взаимодействовать с кислородом и прямым путем

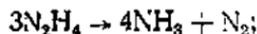


однако скорость этой реакции значительно уступает скорости предыдущей реакции. Гидразин взаимодействует и с другими продук-

тами коррозии конструкционных материалов



Избыточный гидразин разлагается:



Основная цель водно-химического режима первого контура двухконтурной АЭС — ограничение накопления в теплоносителе радионуклидов, которые при просачивании воды первого контура во второй загрязняют воду парогенераторов. Для этого необходимо максимально возможное снижение скорости коррозии конструкционных материалов первого контура и перехода продуктов коррозии в воду; снижение вероятности образования рыхлых отложений на трубах во избежание их активации; эффективный вывод загрязнений теплоносителя с помощью систем очистки продувочной воды первого контура.

Показатели химико-технологического режима АЭС с ВВЭР приводятся в табл. 3.2.

Основной недостаток аммиачно-калиевого режима — переход ионной системы очистки воды этого контура из Н—ОН-формы

Таблица 3.2. Показатели качества воды первого контура реакторов типа ВВЭР при работе на полной мощности

| Показатель  | Нормируемые значения |                | Фактические значения |
|---|----------------------|----------------|----------------------|
|   | ВВЭР-1000            | ВВЭР-440       | ВВЭР-440             |
| pH  | 5,7—10,2             | >6             | 7,0—9,4              |
| Концентрация, мг/кг:  |                      |                |                      |
| хлоридов  | <0,1                 | <0,1           | 0,02                 |
| фторидов  | <0,1                 | —              | —                    |
| кислорода   | <0,01                | <0,01          | 0,01                 |
| аммиака   | >5                   | >5             | 3—20                 |
| продуктов коррозии в пересчете на железо при установившемся режиме то же при переходных режимах | <0,2                 | <0,2           | 0—0,1                |
| Концентрация борной кислоты, г/кг   | <1                   | <1             | —                    |
| Концентрация водорода при нормальных условиях, мл/кг  | 0—13                 | 0—8            | 0—6                  |
| Концентрация ионов калия, лития и натрия, мг-экв/кг   | 30—60                | 30—30          | 30—50                |
| Суммарная активность, $9,3 \cdot 10^4$ Бк/кг  | 0,05—0,35            | 0,05—0,42      | 0,03—0,30            |
|   | Не нормируется       | Не нормируется | —                    |

в борно-калиевую, что затрудняет сорбцию микроколичеств таких радионуклидов, как  $^{90}\text{Sr}$ ,  $^{131}\text{I}$ ,  $^{137}\text{Cs}$  и др.

На втором контуре АЭС с ВВЭР в основном применяется слабо аммиачно-гидразинный водный режим с  $\text{pH} = 9,1 \pm 0,1$ . Этот режим обусловлен присутствием медных сплавов в конденсатном тракте, но не является оптимальным для основного материала конденсатно-питательного тракта — углеродистой стали.

Основная часть продуктов коррозии образуется после конденсатоочистки и поступает в парогенераторы; на трубных пучках формируются отложения оксидов железа и меди, которые необходимо периодически удалять химическими промывками.

Нормы качества питательной и продувочной воды парогенераторов двухконтурных АЭС с ВВЭР приводятся в табл. 3.3. Щелочность воды недостаточна для образования поверхностной защитной пленки оксида; полностью не исключена коррозия медных спла-

Таблица 3.3. Нормы качества питательной и продувочной воды парогенераторов АЭС с реакторами ВВЭР

| Нормируемый показатель                | СССР             |                  | США              |                  |
|---------------------------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
|                                       | Питательная вода | Продувочная вода | Питательная вода | Продувочная вода |
| pH при 25°С                           | 9—9,2            | —                | 8,8—9,2          | 8,5—10,6         |
| Жесткость, мкг-экв/л                  | <0,5             | —                | —                | —                |
| Содержание:                           |                  |                  |                  |                  |
| O <sub>2</sub> , мкг/л                | <10              | —                | <5               | <50              |
| Cl, мг/л                              | —                | <1               | —                | <75              |
| Fe, мкг/л                             | <20              | —                | <10              | —                |
| Cu, мкг/л                             | <10              | —                | <10              | —                |
| N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> , мкг/л | 20—60            | —                | 10—20            | —                |
| PO <sub>4</sub> , мг/л                | —                | —                | —                | 10—80            |
| SiO <sub>2</sub> , мкг/л              | <25              | <5000            | —                | <5000            |
| Активность, Бк/л                      | —                | <10 <sup>2</sup> | —                | —                |

вов. Эти недостатки можно устранить посредством сильнощелочного режима, который, однако, требует полного отказа от использования медных сплавов. В последние годы исследуется и внедряется в опытно-промышленную практику комплексонный водный режим, основанный на дозировании в питательную воду микроколичеств комплексоннов [органические хелатообразующие соединения: полиаминополиалкилкарбоновые (фосфоновые)] и окси(амино)алкилиденфосфоновые кислоты и их производные), чаще всего трилона Б (60—80 мкг/кг). При наличии в рабочей среде комплексона в стехиометрическом соотношении к ионам железа последние образуют с ним при низких температурах прочные комплексы; при высоких температурах комплексонаты железа разлагаются с образованием на теплопередающих поверхностях плотной пленки магнетита с малой пористостью и высокой теплопроводностью.

Недостатком этого режима можно считать высокую стоимость реагента и дополнительную нагрузку на конденсатоочистку продуктов разложения комплекса.

### 3.3. ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ РЕЖИМЫ КОНТУРОВ АЭС В ПЕРИОДЫ СТОЯНОК

При остановках и стоянках реактора металл контуров подвергается значительно более интенсивным агрессивным воздействиям среды, чем в стационарном режиме работы. Средняя скорость стояночной коррозии достигает 0,1 мм/год, однако часто имеет локальный характер.

При останове реактора наблюдалось увеличение концентрации перекиси водорода; по-видимому, ее образование продолжается за счет остаточного излучения, тогда как термолиз замедляется в связи с уменьшением температуры воды. Защитной мерой для предотвращения коррозионного повреждения в период останова служит консервация. Различают «сухую» и «мокрую» консервацию.

Консервация оборудования при коротких простоях осуществляется поддержанием избыточного давления, при длительных — заполнением раствором, содержащим гидразин в концентрациях 10—20 мг/л; паровая сторона оборудования обеспаривается и заполняется азотом или сухим воздухом. Трубы пароводяного тракта защищаются от коррозии либо высушиванием горячим воздухом, либо заполнением щелочным раствором хроматов с концентрацией 100—300 мг/л.

«Сухая» консервация рекомендуется для полностью дренируемых парогенераторов; недренируемые агрегаты следует защищать раствором с концентрацией гидразина 50 мг/л при  $\text{pH} = 10$  в сочетании с азотной подушкой.

Известен способ консервации герметизируемого, не содержащего влагу оборудования с помощью парофазных ингибиторов коррозии в количестве 11—35 г/м<sup>3</sup>. Законсервированные этим способом трубы нельзя подвергать нагреву, поскольку пары ингибиторов токсичны, огнеопасны и взрывоопасны.

Для «мокрой» консервации применяются растворы нитрита и тетрабората натрия в количестве 200 мг/л каждого; при отсутствии на поверхности стали защитной магнетитовой пленки, образовавшейся в процессе эксплуатации, для эффективного предотвращения коррозии необходимо повысить концентрацию обоих реагентов до 500 мг/л. Используются также водные растворы, содержащие 50 мг/л гидразина и около 0,5 мг/л кислорода при  $\text{pH} = 10$ . Если циркуляция раствора исключена, содержание гидразина повышается до 300 мг/л. В некоторых случаях используется также аэрированный водный раствор аммиака (300 мг  $\text{NH}_3$ /л раствора) с  $\text{pH} = 10,7$ . Для эффективной «мокрой» консервации необходимы: хорошее перемешивание раствора; концентрация хлорид-ионов в воде менее 2 мг/л; заполнение раствором всего объема консерви-

руемого оборудования, строгий контроль и поддержание заданного состава защитного раствора.

Хорошие результаты получены при использовании способа консервации водой, имеющей удельную электропроводность не выше 0,2 мкСм/см.

#### 3.4. ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ РЕЖИМЫ КОНТУРОВ АЭС В ПЕРИОДЫ ПУСКА

Пуск и вывод ЯЭУ на полную мощность являются сложной задачей в связи со специфическими особенностями технологического процесса производства энергии ЯЭУ, в частности в связи с необходимостью обеспечения ядерной и радиационной безопасности и наличием значительного количества сложного специального оборудования.

Высококачественная подготовка внутренних металлических поверхностей контуров и оборудования позволяет сократить время ввода их в эксплуатацию, значительно снизить скорость коррозии в водных средах и образование отложений во время эксплуатации.

В соответствии с правилами технической эксплуатации АЭС перед приемкой в эксплуатацию должны проводиться:

- 1) проверка качества монтажа систем и оборудования;
- 2) промывка водой для удаления внутренних загрязнений, как исходных, так и появившихся во время монтажа (окалина, сварочный граф, брызги металла, минеральные частицы, металлические опилки, огарки от электродов и т. п.);
- 3) гидравлические испытания систем (контуров и оборудования) на прочность и плотность. По ходу этих операций отлаживаются контуры, проверяется подача электроэнергии и работа контрольно-измерительной аппаратуры. В это же время снимаются характеристики насосов, регулируется мощность теплообменников. Особенно тщательно проверяются и испытываются системы, обеспечивающие работу реактора;
- 4) химическая очистка для растворения, диспергирования и удаления загрязнений, оставшихся на поверхности металла после промывки водой. Химико-технологические параметры этой операции (состав моющей композиции, концентрация, температура, время и т. п.) определяются конструкционными материалами системы, составом, количеством отложений и используемыми реагентами. Химическая очистка может включать несколько последовательных или одну многократно повторяющуюся операцию. После химической очистки поверхность склонна к интенсивной коррозии в рабочих средах и во влажной атмосфере (вторичная коррозия), контакт с которой неизбежен во время дальнейших работ по подготовке оборудования к эксплуатации;
- 5) пассивация — обработка специальными реагентами для создания защитной пленки, повышающей коррозионную стойкость металлической поверхности в условиях эксплуатации;

в) «горячая» обкатка оборудования и контуры в сборе, объединенных по функциональной необходимости. Горячая обкатка проводится при параметрах, близких к рабочим параметрам оборудования, и длится 100—125 ч.

В результате всех операций контуры АЭС приводятся в состояние готовности, и осуществляется физический пуск реактора, а за-

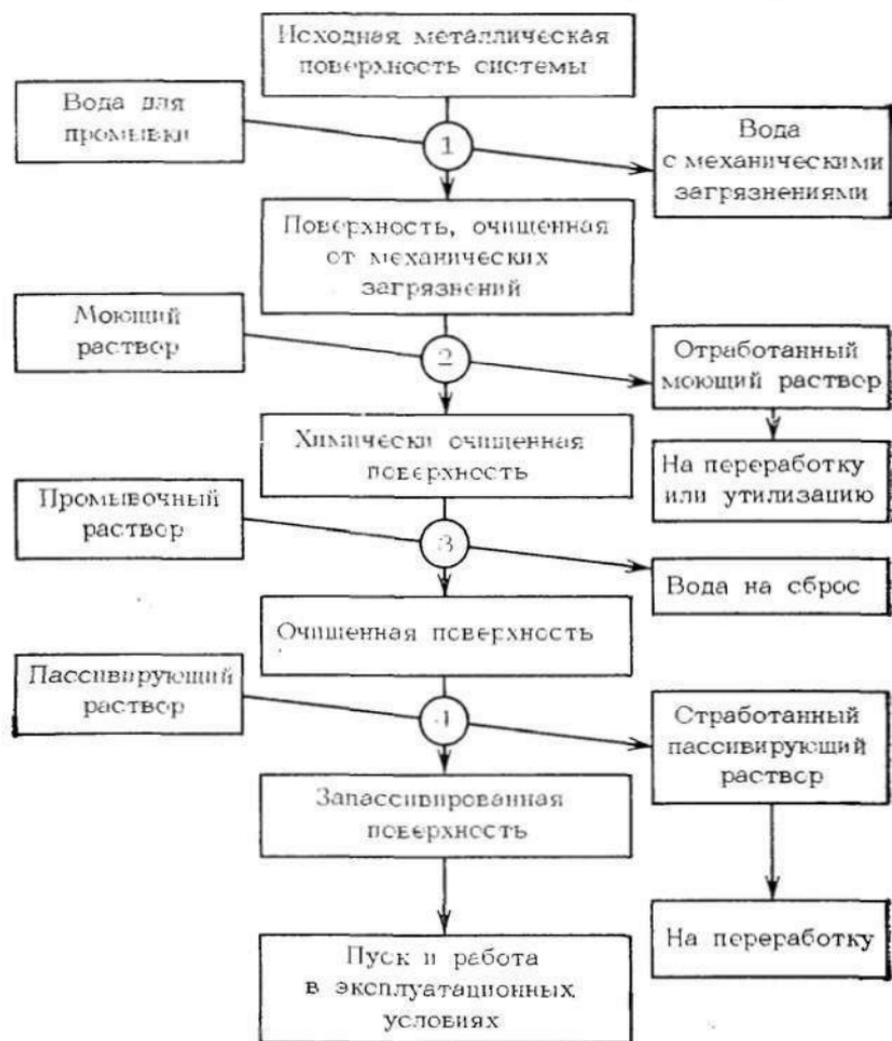


Рис. 3.1. Общая структурная схема химического обеспечения подготовки металлической поверхности к эксплуатации в условиях работы ЯЭУ;

1 — гидравлическая промывка; 2 — химическая очистка; 3 — водная промывка; 4 — пассивация

Кем постепенное, поэтапное освоение мощностей АЭС и ввод ее в эксплуатацию.

Наиболее сложными химическими операциями подготовки оборудования и трубопроводов ЯЭУ к эксплуатации являются химическая очистка металлических поверхностей и их пассивация в период пуска. Последовательность осуществления этих операций представлена на рис. 3.1.

К настоящему времени накоплен значительный опыт проведения химических промывок теплообменного оборудования и контурного оборудования реакторов различных типов. Состав и температура моющих растворов, продолжительность и режим всех операций промывки выбираются с учетом характера отложений, конструктивных особенностей и рабочих параметров промышленного оборудования и материалов, из которых оно изготовлено.

Моющий раствор, используемый для химической промывки, должен обеспечивать: эффективное растворение коррозионных отложений; минимальные скорости коррозии конструктивных материалов; отсутствие шламообразования и вторичных отложений; возможность переработки сбросных вод; иметь низкую стоимость, быть доступным и безопасным в обращении.

Общая продолжительность процесса химической очистки может достигать 6 мес, так как отдельные операции проводятся по мере

Таблица 3.4. Показатели проведения химической очистки конденсатно-питательного тракта АЭС с РБМК

| Показатель   | Ленинградская АЭС  |          |      |      | Курская АЭС*                | Чернобыльская АЭС           |
|--|--------------------|----------|------|------|-----------------------------|-----------------------------|
|  | ТГ-1               | ТГ-2     | ТГ-3 | ТГ-4 | ТГ-1+ТГ-2                   | ТГ-2                        |
| Состав раствора  | Моноцитрат аммония |          |      |      | Трилон Б + лимонная кислота | Трилон Б + лимонная кислота |
| Концентрация реагентов, %**  | 2                  | 2,7/1,6  | 1,4  | 2,1  | 0,3+0,3                     | 0,4+0,4                     |
| pH   | 4                  | 4/3,6    | 4,1  | 4,2  | —                           | —                           |
| Температура раствора, К  | 373                | 373      | 373  | 373  | 363—368                     | 363                         |
| Продолжительность обработки реагентами, ч**  | 5,5                | 4/3      | 5    | 5    | 5,5                         | 4/4                         |
| Максимальная концентрация Fe в растворе, г/кг**  | 1,8                | 0,67/0,6 | 1,25 | 1,8  | 1,8                         | 1,4                         |
| Общее количество удаленных оксидов Fe в пересчете на Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , кг | 1060               | 1610     | 890  | 1160 | 2000                        | 1250                        |
| Эффективность использования реагентов, %***: органическая кислота                        | 26,7               | 22       | 20   | 26   | 72,5                        | 23                          |
| трилон Б   | —                  | —        | —    | —    | 69                          | 23                          |

\* Конденсатно-питательный тракт ТГ-2 и питательный тракт ТГ-1 были включены в общую схему кислотной очистки.

\*\* Числитель — показатель первого этапа, знаменатель — второго этапа химической очистки.

\*\*\* Эффективность использования реагентов — массовая доля прореагировавшего с Fe реагента.

готовности оборудования, а в промежутках оборудование либо заполнено аэрированной водой, либо находится в атмосфере повышенной влажности. При выработке технологии подготовки поверхности в конкретных условиях возможно совмещение отдельных стадий процесса (табл. 3.4, рис. 3.2 и 3.3).

Заключительным этапом химической обработки в период пуска являются пассивация и консервация для защиты поверхности металла на последующий период. Защитная оксидная пленка форми-

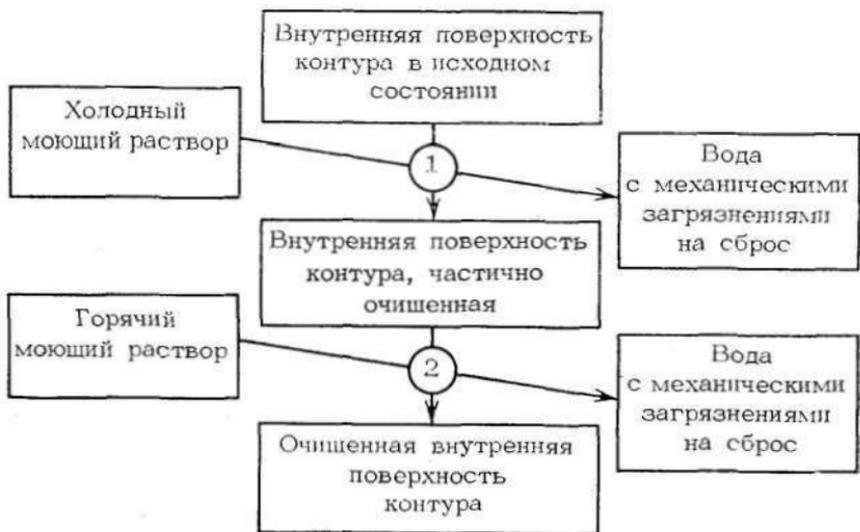


Рис. 3.2. Структурная схема водной промывки металлических поверхностей: 1 — гидравлическая холодная промывка; 2 — горячая промывка водой



Рис. 3.3. Структурная схема паровой очистки металлических поверхностей

руется в первые 6 ч пассивации. Увеличение продолжительности пассивации практически не влияет на улучшение защитных свойств получаемых оксидных пленок. Оксидные пленки, обладающие хорошими защитными свойствами, препятствуют ионизации металла и переходу его в раствор.

Весьма распространенным методом защиты металлических поверхностей в период пуска АЭС является обработка раствором нитрита натрия или аммония. При этом система заполняется 1 %-ным пассивирующим раствором с добавлением аммиака до  $\text{pH}=10$  в течение 6 ч при температуре 313—323 К. После завершения пассивации раствор вытесняется обессоленной водой и система отмывается до остаточного содержания нитрита 1 мг/кг. При повышении температуры необходима более высокая концентрация нитрита натрия.

При наличии в водной среде агрессивных ионов (хлоридов, сульфидов и др.) подавление коррозии достигается при концентрации нитрита натрия, как правило, превышающей суммарную концентрацию агрессивных ионов. Пассивирующий оксид на поверхности металла появляется в результате окисления низшего оксида кислородом воды. Нитрит-ионы, адсорбируясь на поверхности, уменьшают свободную энергию системы и тем самым способствуют пассивации. Пассивирующее действие оказывают также нитритный гидразин-аммиачный и перхлоратно-нитратный растворы.

### 3.5. ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ РЕЖИМЫ СИСТЕМ, СОПУТСТВУЮЩИХ РЕАКТОРУ

Бассейны выдержки и хранения отработавшего топлива, а также контур их охлаждения и очистки характеризуются большой площадью открытой водной поверхности, контактирующей с атмосферой, низкими скоростями циркуляции рабочей среды и значительными радиационными полями. Мощность поглощенной дозы составляет 4—5 кГр/ч на весь объем бассейна выдержки. Технологические показатели качества рабочей среды бассейнов выдержки отработавшего топлива для Ленинградской АЭС приведены в табл. 3.5.

Рабочая среда бассейнов выдержки претерпевает значительные изменения вследствие образования продуктов радиолиза. Основная доля продуктов радиолиза рабочей среды приходится на перекись водорода. Образование аммиака, нитрит- и нитрат-ионов происходит с меньшей эффективностью. В ряде случаев водная среда бассейна выдержки характеризуется повышенным содержанием хлорид-ионов (до 2500 мг/кг); это вызвано подсосами морской воды при неисправности в теплообменниках и попаданием обмывочных вод из центрального зала. Такое содержание хлорид-ионов в водной среде при местных нагревах может привести к хлоридному растрескиванию облицовки бассейнов выдержки и чехлов ТВС. В воде бассейнов выдержки отмечается высокое содержание железа (до 2400 мг/кг).

В этих условиях стали аустенитного класса имеют незначительную скорость коррозии и видимых повреждений нет; стали перлитного класса корродируют со

Т а б л и ц а 3.5. Технологические показатели рабочей среды БВ Ленинградской АЭС

| Показатель                    | БВ-1      | БВ-2     | БВ-3     | БВ-4 (с января 1978 г.) |
|-------------------------------|-----------|----------|----------|-------------------------|
| pH                            | 6,15—7,5* | 5,7—7,2  | 6,0—8,1  | 6,2—6,9                 |
|                               | 7,06      | 6,6      | 7,6      | 6,5                     |
| Ж, мкг-экв/кг**               | 140—990   | 10—180   | 35—160   | 43—65                   |
|                               | 590       | 60       | 85       | 48 (2)***               |
| Содержание, мкг/кг:           |           |          |          |                         |
| Cl <sup>-</sup>               | 150—2580  | 40—890   | 40—710   | 40—280                  |
|                               | 1140      | 300      | 230      | 200                     |
| Fe                            | 120—800   | 190—1200 | 470—2400 | 190—700                 |
|                               | 580       | 590      | 1140     | 390                     |
| F <sup>-</sup>                | 170—340   | 20—190   | 70—340   | 20—410                  |
|                               | 230       | 80       | 210      | 190 (3)                 |
| H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> | 5—330     | 760—4800 | 960—4000 | 1760—2000               |
|                               | 130       | 2970     | 2100     | 1880 (2)                |
| NH <sub>3</sub>               | 100—200   | 100—520  | 100—480  | 200—300                 |
|                               | 130       | 200      | 290      | 250 (3)                 |
| NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>  | —         | —        | 60 (2)   | 21—72                   |
|                               |           |          |          | 54 (3)                  |
| NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>  | —         | —        | 37—250   | 290—300                 |
|                               |           |          | 160 (3)  | 230 (3)                 |

\* Числитель везде — минимальное и максимальные значения, знаменатель — среднее значение. Средние результаты рассчитывались как среднеарифметическое по всем проведенным анализам.

\*\* Ж — исходная жесткость воды.

\*\*\* При небольшом числе анализов в знаменателе (в скобках) указано число определений по данному показателю.

скоростью 1—1,8 г/(м<sup>2</sup>·сут), и коррозия носит язвенный характер. Поверхности бассейнов выдержки покрыты слоем рыхлых отложений. Вклад конструкционных материалов контуров в загрязнение водной среды незначителен из-за низких скоростей циркуляции теплоносителя.

Активность рабочей среды бассейна выдержки определяется радионуклидами коррозионного (в основном <sup>60</sup>Co, <sup>58</sup>Co, <sup>59</sup>Fe, <sup>56</sup>Mn, <sup>51</sup>Cr) и осколочного происхождения, среди которых наибольший вклад в общую активность вносят изотопы церия. Источником радиоактивных нуклидов являются продукты коррозии из основных контуров реактора, попадающие в воду бассейна в виде отложений на оболочках отработавших твэлов и скальвующиеся при перегрузках топлива, а также продукты деления урана (<sup>134</sup>Cs, <sup>137</sup>Cs, <sup>144</sup>Ce, <sup>131</sup>I и др.) из негерметичных твэлов.

Среднегодовая удельная радиоактивность рабочей среды бассейна выдержки

Таблица 3.6. Удельная активность воды в БВ, Бк/кг

| Радиоактивный изотоп | БВ-1             | БВ-2             | БВ-3             | БВ-4             |
|----------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| $^{60}\text{Co}$     | $4,8 \cdot 10^3$ | $4,1 \cdot 10^3$ | $1,5 \cdot 10^4$ | $8,1 \cdot 10^3$ |
| $^{59}\text{Fe}$     | $1,7 \cdot 10^3$ | $9,3 \cdot 10^3$ | $1,0 \cdot 10^4$ | —                |
| $^{54}\text{Mn}$     | $2,7 \cdot 10^3$ | $5,2 \cdot 10^3$ | $1,6 \cdot 10^4$ | $9,6 \cdot 10^3$ |
| $^{56}\text{Mn}$     | —                | $2,1 \cdot 10^4$ | $1,6 \cdot 10^4$ | —                |
| $^{137}\text{Cs}$    | $2,8 \cdot 10^5$ | $4,4 \cdot 10^3$ | —                | —                |
| $^{51}\text{Cr}$     | —                | $2,0 \cdot 10^4$ | $3,6 \cdot 10^4$ | —                |
| $^{24}\text{Na}$     | —                | —                | $5,2 \cdot 10^3$ | —                |
| $^{99}\text{Mo}$     | —                | —                | $1,2 \cdot 10^4$ | —                |
| $^{58}\text{Co}$     | —                | $4,1 \cdot 10^3$ | $5,6 \cdot 10^3$ | $5,2 \cdot 10^3$ |
| $^{134}\text{Cs}$    | $4,1 \cdot 10^4$ | $5,9 \cdot 10^4$ | $2,1 \cdot 10^4$ | $1,6 \cdot 10^4$ |
| $^{131}\text{I}$     | $4,4 \cdot 10^4$ | $4,4 \cdot 10^3$ | $7,8 \cdot 10^3$ | —                |
| $^{110}\text{Ag}$    | $5,6 \cdot 10^3$ | $1,9 \cdot 10^3$ | —                | —                |
| $^{65}\text{Zn}$     | —                | $4,1 \cdot 10^3$ | $5,2 \cdot 10^3$ | —                |

может достигать  $(3,7 \pm 22,2) \cdot 10^4$  Бк/кг. Активность по отдельным радионуклидам приведена в табл. 3.6.

Для поддержания нужного качества воды в бассейне предусмотрена ее очистка по двухступенчатой схеме. На первой ступени воду очищают от взвешенных продуктов коррозии, используя для этих целей намывные фильтры патронного типа (фильтрующий материал перлит) и насыпные фильтры (фильтрующий материал катионит). Вторую ступень выполняют в виде двух фильтров с раздельной загрузкой катионита и анионита или в виде одного фильтра смешанного действия (ФСД).

Контур биологической защиты реактора подобно бассейну выдержки характеризуется малыми скоростями циркуляции рабочей среды. Заполнение и подпитка контура охлаждения биологической защиты проводятся оборотной водой. Характеристики рабочей среды контура биологической защиты одноконтурной АЭС приведены в табл. 3.7. рН рабочей среды контура находится в пределах 8,8—8,9, но со временем повышается до 9,2—9,3. Регулирование рН контура проводится частичным сливом воды из контура в трапные воды и одновременной подпиткой оборотной водой.

Содержание хлорид-ионов в воде контура биологической защиты в пределах нормы составляет около 180 мкг/кг; по данным химического контроля, содержание хлорид-ионов в воде контура биологической защиты Ленинградской АЭС достигает 440, Курской — 1440, Чернобыльской — 2900 мкг/кг.

Поверхности контура биологической защиты, не имеющего средств очистки от продуктов коррозии, обычно покрыты толстым слоем коррозионных отложений. При низких скоростях циркуляции водной среды и высокой концентрации железа (около 2000 мкг/кг) в отсеках биологической защиты создаются условия для накопления шлама продуктов коррозии. Во избежание развития подшламовой коррозии содержание хлорид-ионов в воде таких контуров необходимо ограничить.

Содержание кислорода в теплоносителе значительно различается для отдельных участков контура. В воде бака биологической защиты оно составляет 0,025—0,6 мг/кг.

Таблица 3.7. Характеристика рабочей среды контура биологической защиты одноконтурной АЭС с реактором кипящего типа РБМК

| Показатель                    | Место пробоотбора          |                             |
|-------------------------------|----------------------------|-----------------------------|
|                               | система охлаждения I блока | система охлаждения II блока |
| рН                            | 7,5—9,3                    | 7,05—9,3                    |
|                               | 8,6                        | 8,8                         |
| Ж, мкг-экв/кг                 | 140—430                    | 60—320                      |
|                               | 335                        | 110                         |
| Содержание, мкг/кг:           |                            |                             |
| Cl <sup>-</sup>               | 42—410                     | 70—400                      |
|                               | 240                        | 230                         |
| Fe                            | 195—1000                   | 385—2040                    |
|                               | 460                        | 1000                        |
| F <sup>-</sup>                | 60—530                     | 70—750                      |
|                               | 325                        | 520                         |
| H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> | 5—320                      | 30—240                      |
|                               | 70                         | 130                         |
| NH <sub>3</sub>               | 100—240                    | —                           |
|                               | 170                        | —                           |
| O <sub>2</sub> , мг/кг        | 0,0025—0,6                 | 0,0025—0,04                 |
|                               | 0,13                       | 0,010                       |
| CO <sub>2</sub>               | 0,1                        | 1,1—2,4                     |
|                               | —                          | 1,5                         |
| NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>  | 10—12                      | 10—32                       |
|                               | 11                         | 17                          |
| NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>  | 26—130                     | 45—260                      |
|                               | 60                         | 130                         |

В этих условиях на поверхности металла образуется защитная пленка магнетита.

Стали перлитного класса (основные конструкционные материалы контура) корродируют с незначительной скоростью (табл. 3.8), допустимой для материалов, применяемых в реакторостроении. Коррозия имеет равномерный характер.

В расширительном баке контура биологической защиты концентрация кислорода может достигать 6—7 мг/кг из-за негерметичности бака и естественной аэрации воды. Создаются коррозионно-опасные условия, скорость коррозии возрастает; коррозия приобретает локальный характер.

Снижение скорости коррозии достигается герметизацией контура охлаждения биологической защиты.

Таблица 3.8. Результаты коррозионных исследований образцов-свидетелей в контуре биологической защиты кипящего реактора РБМК

| Место установки образцов-свидетелей                        | Материал образцов | Скорость коррозии за 3200 ч |         |                  | Скорость коррозии за 9000 ч |                |                  | Характер коррозии               |
|--|-------------------|-----------------------------|---------|------------------|-----------------------------|----------------|------------------|---------------------------------|
|  |                   | общей                       |         | по извм., мм/год | общий                       |                | по извм., мм/год |                                 |
|  |                   | г/(м <sup>2</sup> ·сут)     | мм/год  |                  | г/(м <sup>2</sup> ·сут)     | мм/год         |                  |                                 |
| Расширительный бак контура охлаждения биологической защиты | ст. 3             | 3,3                         | 0,155   | 0,48             | 1,7                         | 0,08           | 0,93             | Неравномерная, пятнами<br>То же |
|  | ст. 20<br>10ХСНД  | 3                           | 0,141   | 0,4              | 1,3<br>2,2                  | 0,066<br>0,103 | 0,13<br>0,37     |                                 |
|  | X18H10T           | 0,001                       | 0,00005 | —                | 0,001                       | 0,00005        | —                |                                 |
| Отсек бака биологической защиты                            | ст. 20            | —                           | —       | —                | 0,23                        | 0,01           | —                | Равномерная                     |

Активность водной среды контура биологической защиты и коррозионных отложений определяется в основном нуклидами коррозионного происхождения. Среди продуктов деления наибольший вклад в общую активность водной среды вносят изотопы цезия, которые могут попадать в контур с подпиточной водой.

Контур охлаждения каналов СУЗ представляет собой автономную систему со специфическими условиями работы. Особенностью контура являются мощные поля ионизирующего излучения, обусловленные активностью продуктов деления ядерного топлива, отложенных на поверхности конструкционных материалов, собственной активностью водной среды. Плотность потока тепловых нейтронов в зоне каналов СУЗ составляет  $8 \cdot 10^{13}$  нейтр./(см<sup>2</sup>·с). Мощность поглощенной дозы в объеме воды охлаждения СУЗ составляет 1,92 МВт, или  $6,9 \cdot 10^9$  Дж/ч.

Контур охлаждения каналов СУЗ заполняется и подпитывается химически очищенной водой или турбинным конденсатом. Однако в процессе эксплуатации он загрязняется продуктами коррозии конструкционных материалов, продуктами радиационно-химических реакций, примесями солей, поступающими с присосами технической воды в теплообменниках, когда давление в контуре оказывается ниже давления охлаждающей воды.

Поэтому для бесперебойной, эффективной работы контура необходимо нормирование \* таких показателей, как:

|                                       |         |
|---------------------------------------|---------|
| pH при 298 К . . . . .                | 5,5—6,5 |
| Содержание, мкг/кг (не более):        |         |
| хлорид-ионов . . . . .                | 50      |
| продуктов коррозии железа . . . . .   | 100     |
| продуктов коррозии алюминия . . . . . | 100     |

\* Нормы качества воды контура охлаждения СУЗ приведены в соответствии с ОСТ 95743—79.

Характеристики качества воды контура охлаждения СУЗ для одноконтурной АЭС приводятся в табл. 3.9.

Таблица 3.9. Характеристика воды контура охлаждения СУЗ кипящего реактора РБМК (Ленинградская АЭС)

| Показатель                     | Место отбора проб        |                   |                       |                   |
|--------------------------------|--------------------------|-------------------|-----------------------|-------------------|
|                                | Перед байпасной очисткой |                   | За байпасной очисткой |                   |
|                                | I блок                   | II блок           | I блок                | II блок           |
| $\eta$ , мкСм/см               | 0,7—1,8<br>1             | 0,7—1,5<br>0,9    | —                     | —                 |
| pH                             | 5,4—6,6<br>6             | 5,5—6,6<br>5,85   | 5,4—6,5<br>5,9        | 5,4—6,5<br>6,1    |
| Ж, мкг-экв/кг                  | 1—2,5<br>1               | 1—2,5<br>1,3      | 1—2,7<br>1,3          | 1—3<br>1,3        |
| Содержание,<br>мкг/кг:         |                          |                   |                       |                   |
| Cl <sup>-</sup>                | 1—5<br>1,3               | 1—12<br>1,8       | 1—35<br>2,6           | 1—35<br>2,6       |
| Fe                             | 1—30<br>8                | 1—20<br>7         | 1—22<br>5             | 1—23<br>6         |
| Al                             | 10—23<br>14              | 10—25<br>12       | 10—16<br>10           | 10—21<br>11       |
| SiO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> | 25—540<br>220            | 60—320<br>160     | 25—330<br>100         | 25—180<br>110     |
| F <sup>-</sup>                 | 20                       | 20                | 20                    | 20                |
| H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>  | 4100—8840<br>5520        | 4100—7400<br>5140 | 530—6080<br>2600      | 2560—6500<br>4780 |
| NH <sub>3</sub>                | 100                      | 100               | 100                   | 100               |
| O <sub>2</sub>                 | 6,5—8,3<br>7,3           | 7,4—9,3<br>7,9    | 4,3—13,2<br>7,6       | 8,5—12,1<br>9,7   |
| CO <sub>2</sub>                | —                        | —                 | 1,2—2,2<br>1,8        | 1,65—2,9<br>2     |
| NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>   | 10                       | 10                | 10                    | 10                |
| NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>   | 130—790<br>420           | 80—640<br>300     | 70—130<br>100         | 10—60<br>40       |

В контуре охлаждения СУЗ происходит интенсивный процесс радиолитического разложения воды с образованием водорода, пероксида водорода, аммиака, нитрат- и нитрит-ионов. Концентрация пероксида водорода за 1 мин может достигнуть (без учета разложения) 2 мг/кг, его содержание в контуре охлажде-

ния СУЗ перед байпасной очисткой — 4100—8840 мкг/кг. Так как концентрация кислорода в контуре относительно велика (7—10 мг/кг), радиоллиз растворенного азота идет в основном до нитрат- и нитрит-ионов. Нитрит-ионы радиационно неустойчивы и легко окисляются до нитрат-ионов. Таким образом, в контуре СУЗ имеются благоприятные условия для накопления нитрат-ионов.

При отключении насосов в контуре охлаждения каналов СУЗ возможно резкое возрастание содержания хлорид-ионов (до 500 мкг/кг), увеличение электрической проводимости до 4,4 мксм/см и жесткости до 10 мкг-экв./кг за счет подсосов морской воды из теплообменников.

Поддержание pH на нормируемом уровне обеспечивает высокую стойкость алюминиевых сплавов, используемых в качестве конструкционных материалов контура. На сталях аустенитного класса и циркониевом сплаве коррозия минимальна (0,001 г/(м<sup>2</sup>·сут)), визуально наблюдаемых коррозионных повреждений нет. Перлитная сталь (ст. 20) корродирует со скоростью 1,5—2 г/(м<sup>2</sup>·сут), причем коррозия имеет точечный, неравномерный характер. Применение перлитных сталей в качестве конструкционного материала контура охлаждения каналов СУЗ требует разработки специального водно-химического режима, снижающего скорость коррозии до приемлемых величин [0,22—1,08 г/(м<sup>2</sup>·сут)].

Удельная активность рабочей среды в контуре охлаждения каналов СУЗ определяется в основном радиоизотопом <sup>16</sup>N и составляет 1,8·10<sup>9</sup> Бк/кг; удельная активность отложений на поверхностях контура практически полностью определяется радионуклидом <sup>51</sup>Cr и составляет 1,85·10<sup>10</sup> Бк/м<sup>2</sup>.

В промежуточном контуре доохладителей продувки поддерживается нейтральный бескоррекционный режим (табл. 3.10). Содержание кислорода в герме-

Таблица 3.10. Характеристика воды промежуточных контуров доохладителей продувки

| Ионный состав                  | Место пробоотбора |              |
|--------------------------------|-------------------|--------------|
|                                | I блок            | II блок      |
| pH                             | 5,8—8,3           | 6,2—9,1      |
|                                | 6,8               | 6,2          |
| Ж, мкг-экв/кг                  | 1,5               | 1—38         |
|                                | 1,7               | 10           |
| Содержание, мкг/кг:            |                   |              |
| Cl <sup>-</sup>                | 1—80              | 1—180        |
|                                | 29                | 27           |
| Fe                             | 100—4100          | 8—3800       |
|                                | 1150              | 1170         |
| SiO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> | 25—210            | 25—260       |
|                                | 110               | 140          |
| CO <sub>2</sub>                | 1,4—3,7           | 0,75—1,8     |
|                                | 2,65              | 1,2          |
| O <sub>2</sub> , мг/кг         | 0,0025—0,005      | 0,0025—0,005 |
|                                | 0,003             | 0,004        |

тичном промежуточном контуре незначительно, так как поступление кислорода в контур происходит только при заполнении и последующих подпитках водой. Первоначально поступивший кислород расходуется на коррозионные процессы. Скорости коррозии перлитных сталей в промежуточном контуре доохладителей продувки сопоставимы со скоростями коррозии в циркуляционном контуре биологической защиты.

В негерметичном расширительном баке промежуточного контура содержание кислорода может подняться до 6—7 мг/кг и послужить причиной сильной местной коррозии (табл. 3.11).

Таблица 3.11. Результаты коррозионных испытаний образцов-свидетелей, установленных в расширительном баке промежуточного контура доохладителей продувки

| Материал образцов-свидетелей | Скорость коррозии |                         |                  |           |         |                  |
|------------------------------|-------------------|-------------------------|------------------|-----------|---------|------------------|
|                              | за 3200 ч         |                         |                  | за 9000 ч |         |                  |
|                              | общей             |                         | язвенной, мм/год | общей     |         | язвенной, мм/год |
| г/(м <sup>2</sup> ·сут)      | мм/год            | г/(м <sup>2</sup> ·сут) |                  | мм/год    |         |                  |
| ст. 3                        | 0,9               | 0,042                   | 0,52             | 0,8       | 0,08    | 0,23             |
| ст. 20                       | 0,95              | 0,045                   | 0,27             | 0,9       | 0,039   | 0,17             |
| X18Ni10T                     | 0,001             | 0,005                   | —                | 0,001     | 0,00005 | —                |

Вода промежуточного контура содержит большое количество продуктов коррозии (до 4100 мкг/кг); среднегодовая удельная радиоактивность составляет  $(5,2+5,9) \cdot 10^3$  Бк/кг.

### 3.6. ОЧИСТКА ТЕПЛОНОСИТЕЛЯ ЯЭУ

Организация водно-химического режима ЯЭУ наряду с очисткой исходной воды, подаваемой в контур, и корректировкой химического состава предусматривает очистку продувочной\* и питательной воды.

#### 3.6.1. РАСЧЕТ ПРОИЗВОДИТЕЛЬНОСТИ ВОДООЧИСТНОЙ УСТАНОВКИ

Объем продувки зависит от ряда факторов и обычно составляет несколько процентов объема теплоносителя или паропроизводительности реактора.

Для большинства действующих в настоящее время ЯЭУ с ВВЭР продувка составляет от нескольких тонн до нескольких десятков тонн в час, для кипящих реакторов — десятки и сотни тонн в час. Основное назначение водоочистной установки — удаление поступающих в контур или образующихся в нем загрязнений со скоростью, равной скорости их поступления или образования.

\* Продувка — постоянный или периодический отбор части загрязненного теплоносителя из контура и замена ее очищенной водой, а собственно теплоноситель, направляемый на очистку, называется продувочной водой.

При коррекционном водно-химическом режиме ЯЭУ водоочистка служит средством поддержания определенных концентраций химических корректоров значения рН, реактивности и др.

При одновременном воздействии на выведение из теплоносителя нерастворенных загрязнений двух факторов — байпасной очистки воды и осаждения загрязнений в реакторе под действием, например, термоэлектрического поля — динамика изменения концентрации данных загрязнений в теплоносителе определяется формулой

$$C_{\tau} = C_0 \exp \left[ - \left( \frac{W}{V} + \frac{\rho \epsilon u Q}{V \lambda} \right) \tau \right], \quad (3.1)$$

где  $C_0$  и  $C_{\tau}$  — соответственно начальная концентрация и концентрация  $i$ -компоненты в данный момент времени, г/м<sup>3</sup>, или соответствующая удельная активность, Бк/м<sup>3</sup>;  $W$  — величина продувки, т/ч;  $V$  — масса воды в контуре, т;  $\rho$  — плотность воды, т/м<sup>3</sup>;  $\epsilon$  — термо-ЭДС, В/К;  $u$  — электрофоретическая подвижность потенциалообразующего иона, м<sup>2</sup>/(В·ч);  $Q$  — тепловая мощность реактора, МВт;  $\lambda$  — теплопроводность воды, МВт/(м·К);  $\tau$  — время, ч.

Эффективность водоочистной установки по нерастворенным загрязнениям можно определить сопоставлением констант скоростей отложения и выведения загрязнений из контура продувкой

$$K_0 = \frac{qF}{c_i V} - \frac{W}{V}; \quad (3.2)$$

$$K_b = \frac{W}{V} (1 - K_i), \quad (3.3)$$

где  $K_0$  и  $K_b$  — соответственно константы скорости отложения и выведения нерастворимых загрязнений, ч<sup>-1</sup>;  $K_i$  — коэффициент пропуска  $i$ -компоненты через очистную систему;  $q$  — выход нерастворимых загрязнений (продукты коррозии), мг/(м<sup>2</sup>·ч);  $c_i$  — равновесная концентрация  $i$ -компоненты в теплоносителе, г/м<sup>3</sup>;  $F$  — площадь внутренней поверхности контура, м<sup>2</sup>.

Вследствие сравнительно высокой скорости процессов отложения система водоочистки в современном техническом исполнении задерживает 10 % загрязнений, образовавшихся в контуре. Продувка может быть эффективной при включении в процесс более 30 % всего объема, т. е. при  $K_b > K_0$ . Поскольку загрязнения имеют различную природу, состав и свойства (продукты коррозии, растворенные соли, газы, органические примеси), скорости их поступления также могут различаться. Поэтому расчет объема продувки производится по скорости поступления в теплоноситель той примеси, равновесная концентрация которой нормируется.

В общем случае объем продувки определяется из уравнения материального баланса

$$c_i = \frac{q_i}{W} + \left( C_0 - \frac{q_i}{W} \right) e^{-\frac{W}{V} \tau}, \quad (3.4)$$

где  $q_i$  — скорость поступления лимитируемой  $i$ -компоненты в теплоноситель, г/ч.

При стационарном режиме ЯЭУ второй член правой части уравнения (3.4) обращается в нуль из-за большого значения  $\tau$ , а само уравнение с учетом неполного вывода  $i$ -компоненты из продувочной воды принимает вид

$$c_i = \frac{q_i}{W \left(1 - \frac{1}{K_{оч}}\right)} = \frac{q_i}{W\eta}, \quad (3.5)$$

где  $K_{оч}$  — коэффициент очистки продувочной воды;  $\eta$  — КПД водоочистой установки.

Отсюда объем продувки, необходимый для поддержания нормируемой величины  $i$ -компоненты в контурной воде,

$$W = q_i / (c_i \eta). \quad (3.6)$$

При этом объем продувки обычно составляет несколько процентов массы воды в контуре.

Для одноконтурных ЯЭУ, где очистка продувочной воды тесно связана с конденсатоочисткой, объем продувки составляет несколько процентов и с учетом качества питательной воды определяется по формуле

$$W = V_K \frac{s_i c_i' (1 - \eta')}{c_i \eta}, \quad (3.7)$$

где  $V_K$  — расход турбинного конденсата, м<sup>3</sup>/ч;  $s_i$  — подсос в конденсаторах, г/м<sup>3</sup>;  $c_i'$  — концентрация  $i$ -компоненты в охлаждающей воде, г/м<sup>3</sup>;  $\eta'$  — КПД конденсатоочистки. Более точный расчет должен учитывать вынос загрязнений с паром в процессе капельного уноса и растворимость в паре хлоридов и солей жесткости.

На современных АЭС объем продувки составляет до нескольких десятков и сотен тонн в 1 ч.

### 3.6.2. МЕТОДЫ И СИСТЕМЫ ОЧИСТКИ РЕАКТОРНОЙ ВОДЫ

При выборе схемы очистки теплоносителя ЯЭУ учитывают следующие положения: 1) вода на очистку подается из контура с температурой 250—300 °С при давлении 7,5—15 МПа; 2) вода загрязнена разнообразными примесями в растворенной и взвешенной форме; 3) в воде обязательно содержатся наведенные радионуклиды, радиоактивные благородные газы и другие продукты деления; 4) коэффициент очистки по отдельным компонентам (кроме газов) должен быть близок к 10. Достижение большего коэффициента очистки не обязательно, так как при байпасной очистке баланс загрязнений практически от него не зависит. Исключение составляют случаи, когда очищенную продувочную воду используют для технологических целей (например, для охлаждения приводов СУЗ реактора).

В большинстве случаев очищаемую продувочную воду из контура дросселируют до низкого давления (температура при этом также снижается), а после очистки закачивают в контур специальными насосами. Иногда очистку производят при давлении, близком к контурному, с одновременным понижением температуры воды.

В настоящее время известно много способов очистки воды; к ним относятся соосаждение, флотация, дистилляция, электродиализ, обратный осмос, фильтрационные методы, электрокоагуляция и др. Наиболее широко применяются дистилляция, фильтрация и ионный обмен.

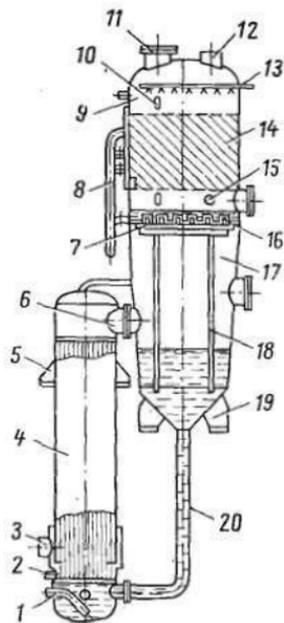
*Дистилляция* как метод очистки радиоактивно загрязненных вод позволяет получать конденсат, активность которого меньше активности исходной воды на четыре—шесть порядков. Выпаривание позволяет очищать воду от взвешенных и растворенных загрязнений. В процессе выпаривания они концентрируются в кубовом остатке, который направляется на захоронение. Радиоактивные вещества, находящиеся в исходном растворе в летучей форме (радиоактивный йод, рутений, инертные газы — ксенон, криптон), не концентрируются в кубовом остатке и могут попадать в парогазовую фазу, загрязняя конденсат. На степень очистки дистилляцией также могут влиять примеси, вызывающие пенообразование (мыло, контакт Петрова, другие моющие средства). В целом коэффициент очистки на выпарных аппаратах определяется числом ступеней испарения, конструкцией аппаратов, поверхностью зеркала испарения, интенсивностью кипения, составом загрязнений теплоносителя.

Испарительные установки отличаются характером кипения (в объеме, пленке, с выносной зоной кипения) и организацией потоков воды (проточные, циркуляционные). Кроме того, существуют одно- и многоступенчатые конструкции, а также термокомпрессионные.

Выпарной аппарат с выносной поверхностью нагрева представлен на рис. 3.4. Продувочная вода поступает в выпарной аппарат при контурном давлении и температуре 250—270 °С. Так как такая установка работает при низких давлениях, воду следует дросселировать.

Рис. 3.4. Выпарной аппарат:

1 — патрубок выхода кубового остатка; 2 — патрубок выхода конденсата греющего пара; 3 — патрубок выхода греющего пара; 4 — греющая камера; 5 — опора; 6 — пароперепускной патрубок; 7 — жалюзийная ловушка; 8 — гидрозатвор; 9 — вход моющих реагентов и промывочной воды; 10 — смотровое окно; 11 — лаз; 12 — выход вторичного пара; 13 — вход флегмы; 14 — насадка; 15 — вход пеногасителя; 16 — барботажная тарелка; 17 — сепаратор; 18 — трубка; 19 — вход обрабатываемой воды; 20 — перепускная труба



При этом из нее выделяется некоторое количество пара, которое, однако, является недостаточным для снабжения основных корпусов установки, и греющий пар приходится дополнительно подводить от турбины.

Применение многоступенчатых выпарных аппаратов для очистки продувочной воды реакторов позволяет экономить значительное количество пара. В качестве первой ступени такой установки можно использовать корпус обычного испарителя без промывки пара, так как в первом корпусе его чистота достаточно высока. Затем вода последовательно питает следующие ступени выпарных аппаратов, каждая из которых снабжается вторичным паром предшествующего корпуса. Давление в аппаратах последовательно снижается. Температурные напоры и тепловые нагрузки во всех корпусах выдерживаются одинаковыми.

К достоинствам метода дистилляции относятся стабильность в работе, отсутствие потребления реагентов, высокий коэффициент очистки.

Недостатками таких установок являются высокие капиталовложения в оборудование, большие строительные объемы, необходимые для размещения оборудования, большой расход охлаждающей воды, потери тепла продувочной водой при конденсации пара и охлаждении конденсата и невозможность регенеративного подогрева очищенного дистиллята за счет тепла продувочной воды. Отсутствие гибкости в регулировании производительности не позволяет приспособлять режим работы установки к режиму работы станции в целом.

Несмотря на некоторые трудности при эксплуатации выпарных установок на АЭС, высокая степень водоочистки позволила применять метод дистилляции для очистки продувочной воды на энергетических блоках Нововоронежской (первый блок), Белоярской им. И. В. Курчатова (первый и второй блоки) и Ульяновской АЭС.

*Ионообменная фильтрация* является наиболее распространенным методом водоочистки и поддержания оптимального водно-химического режима ЯЭУ. Метод основан на принципе обмена ионами между раствором электролита и твердым веществом с ионной связью, в результате чего ионы, извлекаемые из раствора, удерживаются твердым ионообменником, который отдает в раствор эквивалентное количество своих ионов того же знака.

Ионообменные смолы, используемые в ядерной энергетике, являются сополимерами стирола и дивинилбензола (с 8—10 % -ной поперечной шшивкой). Наиболее широкое применение нашли товарные иониты КУ-2-8, АВ-17-8 и АМ промышленного класса (предназначенные преимущественно для конденсатоочистки) в натриевой (катионит) и хлоридной (анионит) формах и иониты «ядерного класса» К-2-8чс, АВ-17-8чс и АВ-17-18як, предназначенные для очистки реакторных вод, в водородной и гидроксильной формах.

Перед использованием иониты переводятся в рабочие формы в соответствии с требованиями водно-химического режима ЯЭУ: иониты промышленного класса — в водородную (катионит) и гид-

роксильную (анионит) форму; нониты ядерного класса — в калиевую, аммонийную, боратную и другие формы.

Важными характеристиками ионитов являются: обменная емкость, характеризующая способность ионита поглощать определенное количество ионов в данных условиях (статическая, равновесная и динамическая обменная емкости), а также механическая прочность и радиационная стойкость.

Большинство полимеризационных анионообменных смол на основе сополимеров стирола и дивинилбензола весьма чувствительно к действию ионизирующего излучения уже при дозах  $10^5$  Гр и выше, однако стиролдивинилбензолные катиониты практически устойчивы до доз  $10^6$  Гр.

В целом по своим физико-химическим свойствам и рабочим характеристикам иониты отечественных марок удовлетворяют требованиям реакторной технологии и соответствуют лучшим ионообменникам ядерного класса, применяемым за рубежом: Вофатит RH (ГДР), Амберлайт JRN-77 (США) и др.

Ионообменные фильтры в основном используются со смешанной загрузкой катионита и анионита в соотношении 1:1, 2:1 или 1:2 (фильтры смешанного действия — ФСД). ФСД отличаются высокой степенью очистки воды даже в относительно коротком слое и при высоких скоростях потока.

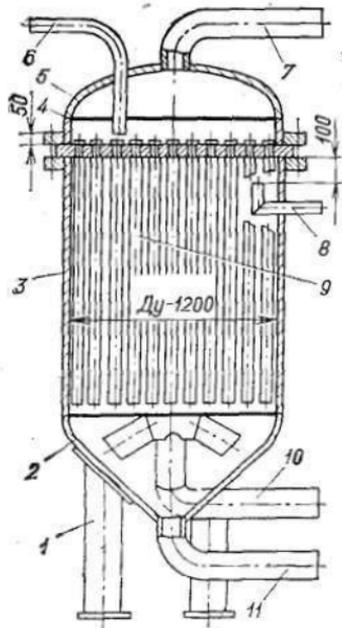
Ресурс ионообменных смол, используемых для очистки продувочных вод ЯЭУ при нормальных условиях эксплуатации, достигает 100—200 тыс. объемов пропущенной воды на один объем смолы. Отработанные смолы обычно удаляются на захоронение.

Скорость фильтрации через ионообменные фильтры обычно составляет около 50, но может увеличиваться до 135 м/ч. Коэффициент очистки по растворенным примесям, в том числе радиоактивным, высок и составляет  $10^2$ — $10^3$ , за исключением хлорид-иона и радионуклидов цезия. Очистка продувочной воды от взвесей менее эффективна — коэффициент очистки не превышает пяти. Фильтры работают с использованием 25—35% обменной емкости.

Продукты коррозии конструкционных материалов, образующиеся при низкой температуре, являются рыхлыми, легко слеживаются и образуют в верхней части ионообменной шихты плотный слой с большим гидравлическим сопротивлением. Такое заиливание шихты приводит к серьезным эксплуатационным затруднениям и невозможно выносу шлама в очищенную воду. Поэтому ионный обмен целесообразно применять в сочетании с предварительной механической фильтрацией. Предфильтры особенно важны при удалении взвешенных продуктов коррозии во время пуска установки, когда их содержание наиболее высокое.

На некоторых АЭС США и Канады применяют предфильтры со сменными фильтрующими элементами — свечами различной пористости. Эти элементы представляют собой цилиндры, обмотанные волокнистым фильтрующим материалом, задерживающим взвеси различного размера.

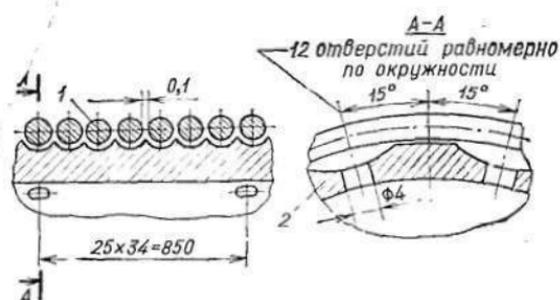
Рис. 3.5. Фильтр намывной АФНм-1,2-10:



1 — опора; 2 — ковчешное днище; 3 — корпус; 4 — трубная доска; 5 — съемная крышка; 6, 7, 8 — слив воды перед «шоковой» регенерацией; 9 — фильтрующие элементы (патроны); 10 — вход обрабатываемой воды; 11 — удаление отработанного фильтропорошка и вход суспензии фильтроперлита при намыве фильтрующего слоя

Рис. 3.6. Фильтрующий элемент (патрон):

1 — проволока (навивка); 2 — дырчатая труба



Иногда в ионитных фильтрах смешанного действия с внутренней регенерацией и в фильтрах-регенераторах устанавливается среднее распределительное устройство. Чтобы предотвратить попадание фильтрующего материала в теплоустройство при возможном его проскоке через распределительное устройство, на выходе всех установок ставят фильтры-ловушки. В цилиндрическом корпусе фильтра-ловушки на трубной доске устанавливают дырчатые трубы для задержки фильтрующего материала.

В настоящее время широко применяются в качестве предфильтров намывные фильтры (рис. 3.5), где вода очищается пропусканием через слой намытого фильтрующего материала толщиной в несколько миллиметров. Фильтрующий материал после выработки ресурса смывается и удаляется на захоронение.

В намывных фильтрах используется сочетание порошкообразных ионообменных смол со вспомогательным фильтрующим материалом — перлитом, диатомитами, вермикулитом и др. Намывные фильтры позволяют очищать воду от тонкодисперсных частиц на 80—90%. В намывных фильтрах фильтрующий материал используется в три раза эффективней, чем в насыпных, но конструкция таких фильтров сложнее. Специфичным устройством намывных фильтров является фильтрующий элемент, представляющий собой дырчатую трубу, обвитую проволокой (рис. 3.6). Зазор между витками проволоки 0,1 мм. Для увеличения времени фильтрации в обрабатываемую воду добавляют небольшое количество фильтрующего материала.

**Электромагнитные фильтры (ЭМФ)** перспективны при очистке реакторной воды от магнитных продуктов коррозии (рис. 3.7).

Степень очистки от железа и его соединений зависит от железомкости фильтра, т. е. количества оксидов железа, приходящегося на 1 кг шаровой загрузки ЭМФ. Железоемкость ЭМФ 1,5 г/кг для фильтра с высотой загрузки 1 м и производительностью 0,28 м<sup>3</sup>/с (1000 м<sup>3</sup>/ч).

В последние годы пристальное внимание привлекают неорганические сорбенты природного и синтетического происхождения: глинистые минералы (вермикулит, глауконит, диатомит, фильтр-перлит и др.), гранулированные стеклообразные пористые гидроксиды, а также синтетические и природные цеолиты (шабазит, морденит, цеолиты типа X и Y и др.). Интерес к неорганическим сорбентам объясняется их доступностью, сравнительной дешевизной, большей (чем у ионитов) устойчивостью к действию высоких температур (очистка контурной воды может протекать при 250—350 °С), окислителей, ионизирующих излучений, значительно большей селективностью по отношению к радиоактивным ионам цезия и стронция, практически не улавливаемым органическими ионообменниками.

Для очистки продувочной воды и одновременного регулирования водно-химического режима первого контура на современных АЭС с реакто-

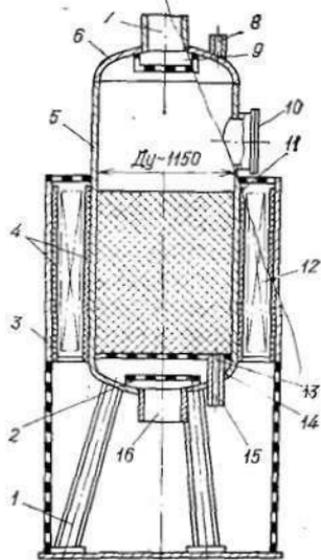


Рис. 3.7. Электромагнитный фильтр АФЭм-1,15-10:

1 — опора; 2 — нижнее распределительное устройство; 3 — кожух; 4 — термоизоляция; 5 — корпус; 6 — крышка; 7 — выход очищенной и грязной воды при промывке; 8 — загрузка шариков; 9 — верхнее распределительное устройство; 10 — лаз; 11 — шариковая загрузка; 12 — соленоид; 13 — дырчатый лист; 14 — днище; 15 — выгрузка шариков; 16 — вход обрабатываемой и промывочной воды

рами ВВЭР используются ионообменные установки, состоящие из трех одинаковых по конструкции высоконапорных фильтров. Коэффициент очистки по растворимым примесям составляет не менее 10, по продуктам коррозии 2—3, по радионуклидам 10—100. Постоянная очистка продувочной воды производится на одном из фильтров, загруженных смесью из катионита КУ-2-8чс в водородной форме и анионита АВ-17-8чс в гидроксильной форме в соотношении 1:1 или 1:2. Практикуется также загрузка «расщепленными» слоями ионитов, при этом по ходу очищаемой воды располагается катионит, а за ним смешанный слой или анионит. Ионообменную шихту такого фильтра заменяют на свежую по завершении кампании реактора или по мере отработки ресурса фильтра.

Второй фильтр загружается катионитом КУ-2-8чс в водородной форме. Фильтр предназначен для регулирования концентрации щелочных ионов и поглощения радиоактивного цезия. После перехода катионита в солевую форму шихту заменяют на свежую или регенерируют. Третий фильтр загружается только анионитом АВ-17-8чс в гидроксильной форме и используется для удаления из теплоносителя борной кислоты в конце кампании реактора. Анионит после насыщения борат-ионами также заменяется на свежий либо регенерируется.

Для серийного реактора второго поколения ВВЭР-1000 выбрана более совершенная система очистки воды первого контура, состоящая из двух параллельно включенных ионообменных фильтров высокого давления и двух параллельных линий (рабочей и резервной), каждая из которых состоит из трех ионообменных фильтров низкого давления.

Непрерывную очистку продувочной воды первого контура при эксплуатационном стационарном режиме производят на ионообменных фильтрах высокого давления, загруженных смешанным слоем ионитов высотой 1—1,2 м (КУ-2-8чс в Н-форме и АВ-17-8чс в ОН-форме в соотношении 1:1). Работа ионообменных фильтров под давлением в первом контуре препятствует потере растворенного в теплоносителе водорода и, таким образом, обеспечивает поддержание заданного водно-химического режима даже при высокой производительности продувочной установки (60 т/ч с возможным увеличением до 80—100 т/ч).

Фильтры низкого давления предназначены для компенсации недостаточной эффективности солевых форм катионита в составе ФСД высокого давления в отношении очистки теплоносителя от ионов цезия, лития, натрия и др. Производительность установки с фильтрами низкого давления составляет от 5 до 40 т/ч. Размеры и объем загрузки фильтров те же, что и на установке высокого давления. Два фильтра каждой линии загружают катионитом КУ-2-8чс, и для обеспечения очистки теплоносителя в различных режимах эксплуатации реактора катионит одного из фильтров постоянно поддерживают в аммонийной, а второго — в водородной форме; третий фильтр каждой линии загружают анионитом АВ-17-8чс в гидроксильной форме, которая в процессе работы пе-

реходит в борнокислую. После отработки ресурса фильтры низкого давления можно регенерировать. Очищенную продувочную воду перед подачей в первый контур дегазируют в деаэраторе. Такая дегазация нарушает газовый режим контура и вызывает необходимость добавления аммиака в очищенную воду для компенсации потерь водорода. Поэтому на практике установку низкого давления используют только кратковременно в случае необходимости удаления из контура избытка растворенных газов, щелочных ионов, радиоактивных изотопов церия, при сбросе воды из первого контура, осуществлении процесса борного регулирования реактивности, а также для очистки организованных протечек.

Система очистки продувочной воды КМППЦ реактора кипящего типа РБМК имеет производительность 200 т/ч и предназначена для выведения из теплоносителя загрязнений во взвешенной и растворенной формах. Установка состоит из намывных фильтров патронного типа со вспомогательным фильтрующим слоем перлита и ионообменных ФСД, загруженных катионитом КУ-2-8чс в водородной форме и анионитом АВ-17-8чс в гидроксильной форме в соотношении 1 : 1. За ионообменными фильтрами установлен сетчатый фильтр-ловушка, предотвращающий попадание в реакторную воду ионообменной смолы в случае прорыва дренажной системы фильтров.

Теплоноситель на байпасную очистку отбирается с напорного коллектора главных циркуляционных насосов петель реактора и охлаждается в регенеративном теплообменнике до 180 и затем в доохладителе до 50 °С. Очищенная продувочная вода возвращается через регенеративный теплообменник. Установка работает под давлением контура.

Для поддержания концентраций примесей в теплоносителе на нормируемом уровне объем байпасной очистки можно уменьшить до 50 т/ч, используя более совершенные и экономичные варианты очистки турбинного конденсата.

### 3.6.3. ОЧИСТКА ТУРБИННОГО КОНДЕНСАТА

Конденсат турбин является основной составляющей питательной воды ЯЭУ. Конденсатоочистки предназначены для удаления из воды продуктов коррозии, количество которых особенно велико при пуске блока, и водорастворимых веществ, включая углекислый газ. Коэффициент обезжелезивания конденсатоочистки составляет около 5, коэффициент обессоливания не ниже 10.

Конденсатоочистки komponуются с турбинами и обеспечивают очистку всего потока конденсата турбины и греющего пара подогревателей (основного конденсата блока). Применительно к турбине электрической мощностью 500 МВт для блока с РБМК-1000 конденсатоочистка должна обеспечить расход конденсата 0,75 м<sup>3</sup>/с (2700 т/ч) при скорости фильтрации 80 м/ч.

Блочная установка конденсатоочистки на каждой турбине (рис. 3.8) состоит из пяти-шести пар ионообменных фильтров

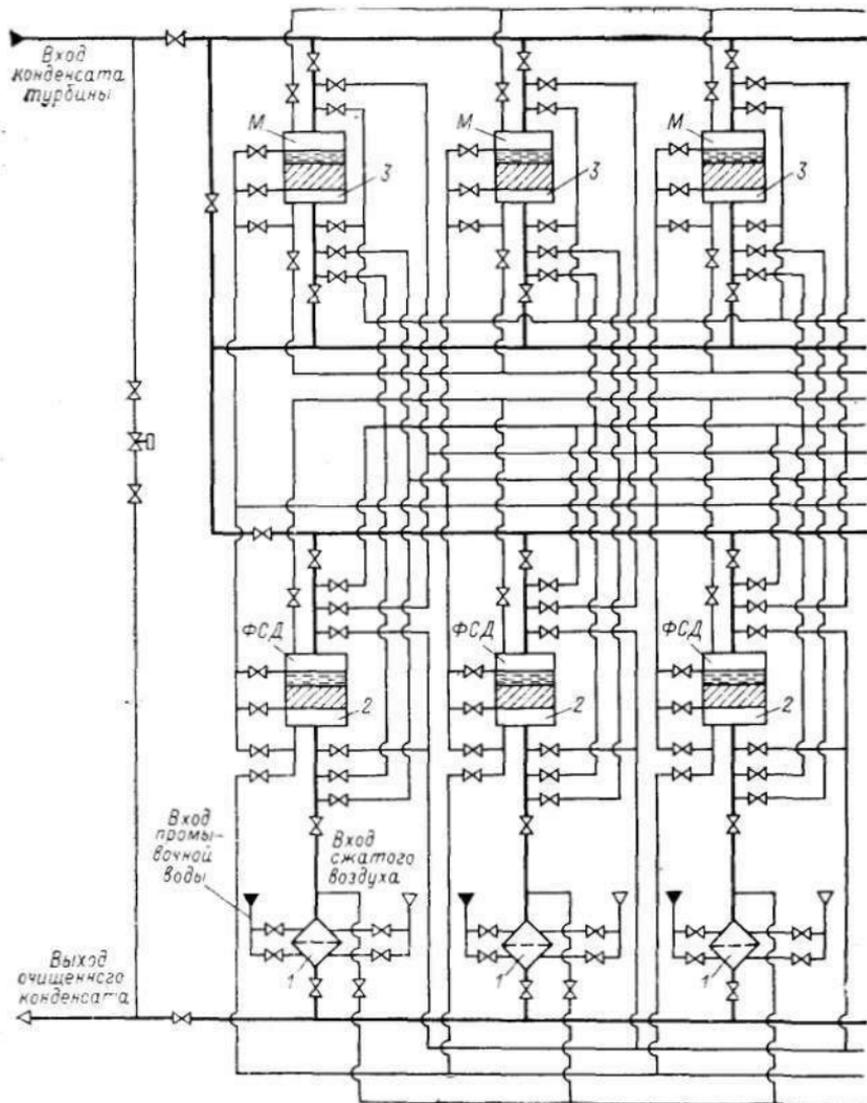
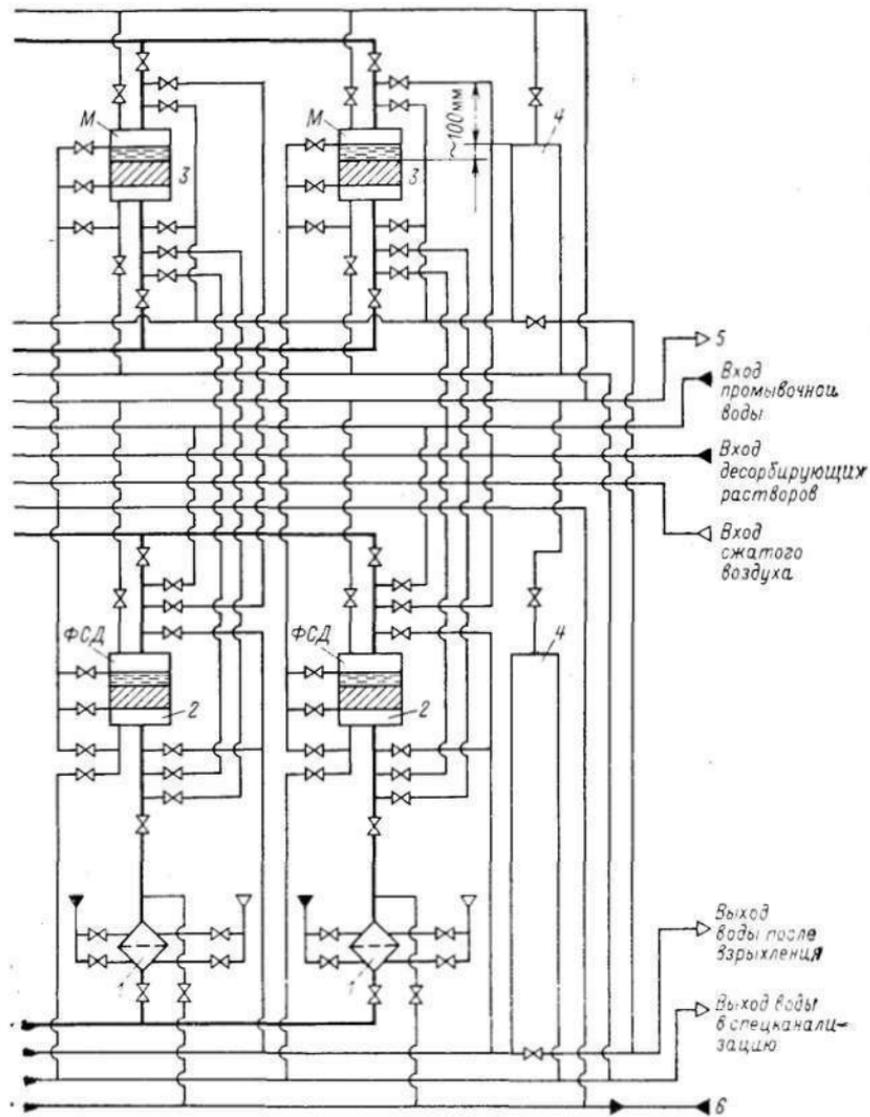


Рис. 3.8. Схема очистки конденсата турбин:

1 — фильтр-ловушка; 2 — фильтр смешанного действия; 3 — механический фильтр; 4 — пет-фильтрующий материал

(предфильтр+ФСД) и узла выносной регенерации ионитов. За ионообменными фильтрами установлены фильтры-ловушки для предотвращения выноса смол в контур при разрушении дренаж-



ля для частичного опорожнения фильтра; 5 — сдувка; 6 — гидравлическая и гидрозагрузка

ной системы. Предфильтр загружается катионитом КУ-2-8с в водородной форме или сульфоуглем. При достижении перепада давления 0,25 МПа он отключается на взрыхление и промывку обес-

солесной водой (в среднем 1 раз в 10 сут, а при пусковых и переходных режимах чаще).

Периодически предусматривается обработка фильтрующего материала кислотой в узле выносной регенерации для более полного удаления оксидов железа и восстановления обменной способности при использовании механических предфильтров в качестве катионообменных. При значительном измельчении и разрушении фильтрующего материала его удаляют пневмогидротранспортом на захоронение в хранилище жидких отходов.

Таблица 3.12. Номер и назначение СВО блока с реактором типа РБМК-1000

| № установки | Наименование и назначение  | Состав установки  |
|-------------|--|---|
| 1           | Очистка продувочной воды контура многократной принудительной циркуляции КМГЦ | H-катионитный фильтр ФСД  |
| 2           | Очистка воды бассейнов выдержки  | Намывной механический фильтр (НМФ)  |
| 3           | Очистка продувочной воды контура охлаждения каналов СУЗ                      | НМФ — ФСД   |
| 4           | Очистка трапных вод  | Осветитель — выпарные аппараты — дегазатор — сорбционный угольный фильтр (ФСУ) — H-катионитный — ОН-катионитный фильтры — ФСД |
| 5           | Очистка воды организованных протечек   | НМФ — ФСД   |
| 6           | Очистка воды взрыхления конденсатоочисток                                    | НМФ — H-катионитный — ОН-анионитный фильтры — ФСД   |
| 12          | Очистка растворов при дезактивации КМГЦ                                      | H — катионитный — ОН-анионитный фильтры   |
| 13          | Очистка воды бассейна барботера  | То же   |

Примечание. Установки № 7—11 предназначены для приготовления суспензии фильтроперлита и сорбционных смесей, дезактивации сырого оборудования, сбора и удаления на захоронение обрабатываемого фильтра. Они не имеют прямого отношения к обработке радиоактивных вод и поэтому не включены в таблицу.

Предусматривается байпасирование механических фильтров и конденсатоочистки в целом при снижении ее пропускной способности. Однако байпасирование следует считать отступлением от нормы, и необходимо принимать меры для восстановления пропускной способности предфильтров.

Ионитные фильтры смешанного действия загружаются смесью катионита и анионита «ядерного» класса в соотношении 1:1 или 1:2 и при истощении ресурса регенерируются в узле выносной регенерации (1 раз в 4 мес). Для этого смешанную шихту разделяют потоком воды с расходом 60—80 м<sup>3</sup>/ч в течение 30 мин. Катионит регенерируется 5 %-ным раствором азотной кислоты, анионит — 4 %-ным раствором щелочи. Отработанные регенерационные растворы и первые порции промывочных вод направляются на пере-

работку выпариванием на установке сбросных вод. Конденсат выпарной установки возвращается в цикл, а кубовый остаток направляется на захоронение. После регенерации ионитов производится окончательная отмывка фильтрующего материала от остатков регенерирующих веществ. Отмывка производится при циркуляции воды по замкнутому контуру через регенераторы с целью уменьшения объема сбросных вод. Затем отрегенированные смолы возвращаются в рабочую колонну, смешиваются и перед включением дополнительно промываются турбинным конденсатом по замкнутому циклу через конденсатор турбин.

Рассматриваемые выше установки очистки теплоносителя первого контура входят в систему спецводоочисток (СВО)\*. Обычно такие установки обозначаются номерами (табл. 3.12 и 3.13).

Таблица 3.13. Номер и назначение СВО блока с реактором типа ВВЭР-1000

| № установки | Наименование и назначение                                      | Состав установки  |
|-------------|--|---|
| 1           | Очистка продувочной воды первого контура                       | ФСД   |
| 2           | Очистка воды организованных протечек и слива первого контура   | Н — катионитный — ОН-анионитный фильтры   |
| 3           | Очистка трапных вод  | Механические насыпные фильтры — выпарные аппараты — дегазаторы — ФСУ — Н-катионитный фильтр |
| 4           | Очистка воды бассейнов выдержки и баков аварийного запаса бора | Механический насыпной Н-катионитный — ОН-анионитный фильтры                                 |
| 5           | Очистка продувочной воды парогенераторов                       | То же   |
| 6           | Регенерация борной кислоты                                     | Осветлитель — механический насыпной — Н-катионитный — $H_2BO_3$ -анионитный фильтры         |
| 7           | Очистка воды спецпрачечной                                     | Выпарной аппарат — дегазатор — ФСУ — Н-катионитный — ОН-анионитный фильтры                  |

#### 3.6.4. НАЗНАЧЕНИЕ УСТАНОВОК СПЕЦВОДООЧИСТКИ И ХИМИЧЕСКИЙ КОНТРОЛЬ

Все установки СВО связаны между собой. Структурная схема спецводоочисток блока АЭС с РБМК-1000 приведена на рис. 3.9. Теплоноситель КМППЦ с напора ГЦН после охлаждения поступает на установку № 1, очищенная вода возвращается в контур, смешиваясь с питательной водой. Установка работает за счет напора ГЦН и поэтому называется установкой байпасной или внутрикон-

\* Спецводоочистками принято называть системы и установки для обработки радиоактивных вод и концентрирования жидких радиоактивных отходов. Установки очистки турбинного конденсата и питательной воды обычно не относят к СВО, хотя они имеют много общего с СВО (использование специальных фильтров, удаление отработавшего материала на захоронение и т. п.).

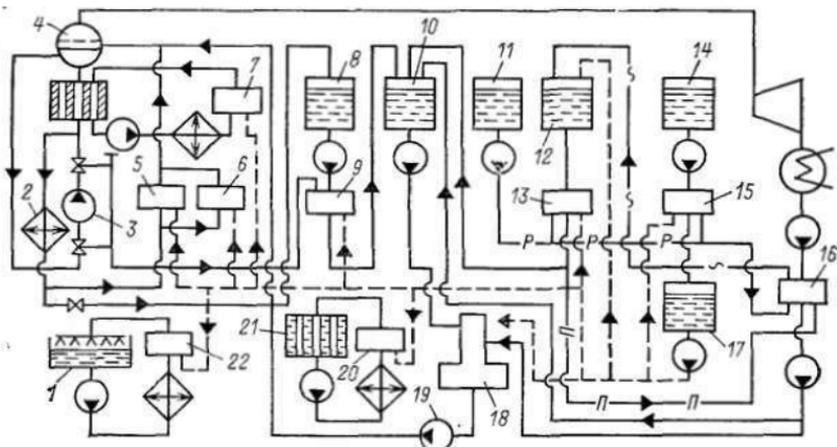


Рис. 3.9. Структурная схема спецводоочисток блока с РБМК-1000:

--- чистый конденсат; —П— — промывочная вода; —S— — дренажные воды;  
 ---P--- регенерационные растворы; 1 — бассейн-барботер; 2 — охладитель продувки;  
 3 — ГЦН; 4 — барабан-сепаратор; 5 — установка № 1; 6 — установка № 12; 7 — установка  
 № 3; 8 — бак опорожнения КМПЦ; 9 — установка № 5; 10 — бак ППР; 11 — регенерацион-  
 ные растворы; 12 — бак вод взрыхления; 13 — установка № 6; 14 — бак трапных вод; 15 —  
 установка № 4; 16 — конденсатоочистка; 17 — бак чистого конденсата; 18 — деаэра-  
 тор; 19 — ПЭН; 20 — установка № 2; 21 — бассейн выдержки; 22 — установка № 13

турной очистки. По аналогичной схеме работают установки № 2, 3 и 13. Установка № 12 включается параллельно установке № 1 только при дезактивации КМПЦ. Все загрязненные воды (протечки воды регенерации, обмылочные и др.) собираются в баках трапных вод, откуда поступают на установку очистки № 4 и после очистки — в бак чистого конденсата. Организованные протечки очищаются на установке № 5. Очищенная вода собирается в баках планово-предупредительного ремонта (ППР), откуда возвращается в контур через деаэратор или конденсатор турбин.

Воды после взрыхления фильтрующего материала конденсатоочисток, гидрперегрузок и отмывки его после регенерации собираются в бак и после очистки на установке № 6 используются повторно. На блоке АЭС с реактором РБМК-1000 организуются три замкнутых контура сбора и переработки сточных вод: организованные протечки, воды взрыхления фильтров конденсатоочисток и неорганизованные протечки.

На рис. 3.10 представлена схема спецводоочистки блока АЭС с ВВЭР-1000. Установка № 1 включена по той же схеме, что и установка № 1 на АЭС с РБМК-1000. На установке № 2 очищаются организованные протечки и некоторое количество теплоносителя первого контура для вывода из теплоносителя борной кислоты. На установке № 3 очищаются неорганизованные протечки первого контура, регенерационные и промывочные воды фильтров СВО,

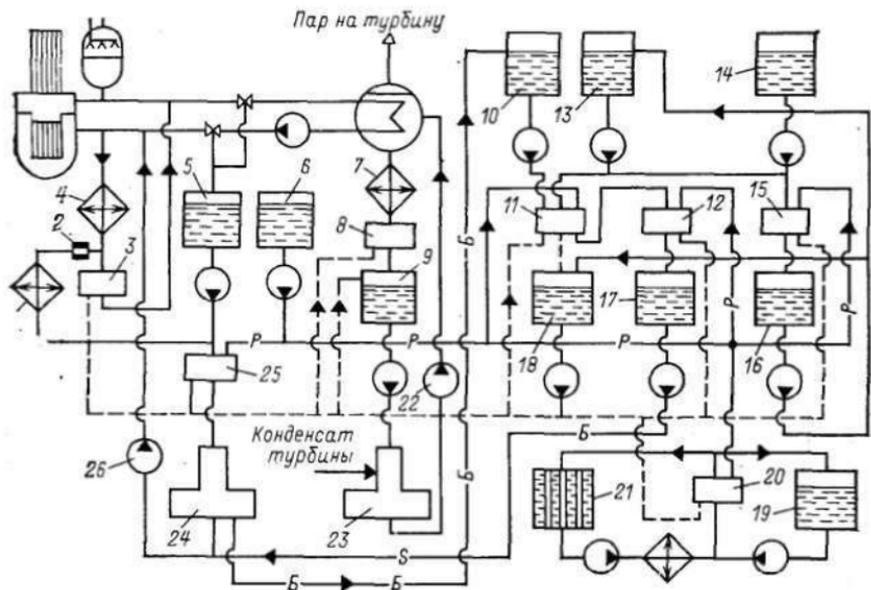


Рис. 3.10. Структурная схема спецводоочисток блока с ВВЭР-1000:

----- чистый конденсат; — P — регенерационные растворы; — Б — бор-содержащая вода и концентрат; 1 — охладитель организованных протечек первого контура; 2 — дроссель; 3 — установка № 1; 4 — охладитель продувочной воды первого контура; 5 — бак организованных протечек; 6 — бак регенерационных растворов; 7 — охладитель продувки парогенераторов; 8 — установка № 5; 9 — бак очищенной воды; 10 — бак бор-содержащей воды; 11 — установка № 3; 12 — установка № 6; 13 — бак трапных вод; 14 — вода спецпрачечной; 15 — установка № 7; 16 — контрольный бак; 17 — очищенный борный конденсат; 18 — чистый конденсат; 19 — бак аварийного запаса бора; 20 — установка № 4; 21 — бассейн выдержки; 22 — ПЭН; 23 — деаэрактор второго контура; 24 — деаэрактор подпитки первого контура; 25 — установка № 2; 26 — подпиточный насос

деактивационные, обмывочные воды. На установке № 4 очищается вода бассейнов выдержки и баков аварийного запаса бора. Установка № 5 предназначена для очистки продувочной воды парогенераторов. Кубовый остаток после дистилляции на выпарных аппаратах установки № 3 для регенерации борной кислоты направляется на установку № 6. Борный концентрат на этой установке очищается от механических, коллоидных и ионных примесей, а также от радионуклидов. Воды спецпрачечных перерабатываются на установке № 7. Очищенная вода собирается в бак чистого конденсата или, при недостаточной очистке, в бак трапных вод.

На энергоблоках АЭС с реактором ВВЭР-1000 организовано четыре замкнутых контура сбора и переработки вод (организованных протечек, борного конденсата, продувочной воды, парогенераторов, трапных вод и вод спецпрачечной). Протекание химических процессов в контурах обязательно контролируется. Объем химического контроля определяется перечнем подлежащих контролю показателей. При текущем химическом контроле фиксируются откло-

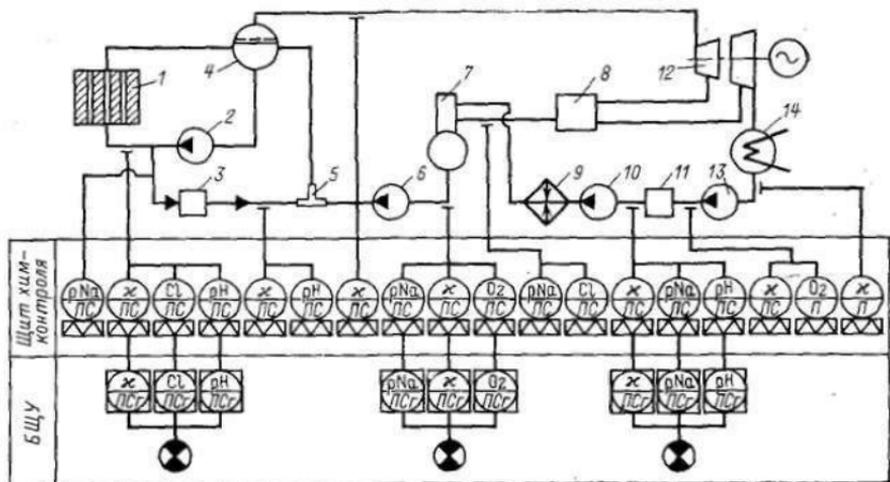


Рис. 3.11. Принципиальная схема автоматического химического контроля блока с реактором РБМК:

П — прибор показывающий; С — прибор самопишущий; Сг — прибор сигнализирующий; 1 — реактор; 2 — ПЦН; 3 — установка очистки продувочной воды; 4 — сепаратор; 5 — смеситель; 6 — ПЭН; 7 — деаэрактор; 8 — сепаратор-пароперегреватель; 9 — ПВД; 10 — КН II подъема; 11 — конденсатоочистка; 12 — турбина; 13 — КН I подъема; 14 — конденсатор

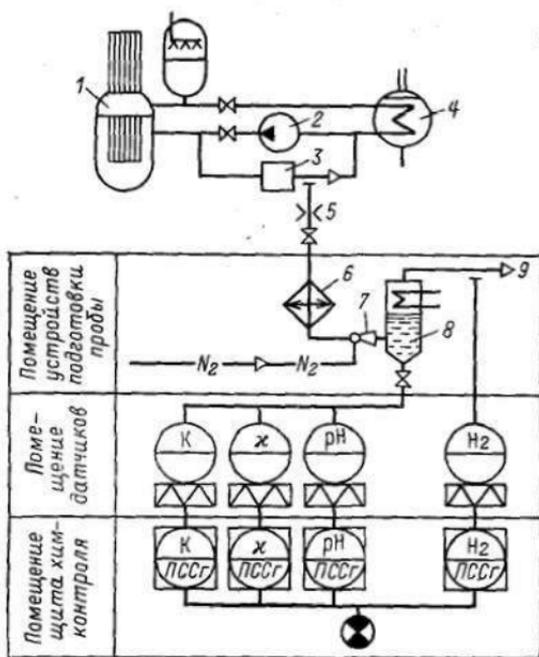


Рис. 3.12. Принципиальная схема автоматического химического контроля первого контура блока с реактором ВВЭР: 1 — реактор; 2 — ГЦН; 3 — установка очистки продувочной воды; 4 — парогенератор; 5 — дроссель; 6 — холодильник; 7 — эжектор-смеситель; 8 — десорбер; 9 — сброс в спецвентиляцию (остальные обозначения те же, что и на рис. 3.11)

нения показателей качества теплоносителя; при этом прежде всего устанавливаются причины, определяющие такие отклонения, а затем принимаются меры по их устранению. Проводится также наладочный и исследовательский контроль химико-технологического режима. График контроля определяет периодичность отбора проб для анализа и разрабатывается с учетом скорости изменения концентрации примесей и целевого назначения контроля.

В настоящее время создаются схемы автоматического химического контроля качества теплоносителя. С помощью автоматических приборов целесообразно контролировать показатели, которые регулируются оперативно: присосы охлаждающей воды в конденсаторы турбин, поступление загрязняющих веществ с добавочной водой, истощение ионообменных фильтров установок, появление кислорода в теплоносителе, недостаток или избыток корректирующих добавок.

Схемы автоматического контроля химико-технологических режимов на АЭС с РБМК и ВВЭР приведены на рис. 3.11 и 3.12 и предусматривают определение электропроводности  $\kappa$ , значения рН, содержания ионов  $\text{Na}^+$ , хлорид-ионов и растворенного в воде кислорода.

Принципиальная схема химического контроля включает данные о точках отбора, графике отбора, объеме контроля, перечне показателей качества рабочей среды, автоматических и ручных методах анализа отбираемых проб. График контроля определяет частоту периодического автоматического контроля и периодичность отбора проб на анализ. Применение автоматических приборов позволяет лучше вести химико-технологические процессы и значительно сократить объем ручного контроля.

## ГЛАВА 4

# ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ НЕВОДНЫХ ТЕПЛОНОСИТЕЛЕЙ ЯЭУ

Несмотря на то что преобладающая доля современных энергоустановок — водоохлаждаемые (см. табл. В.1), анализ тенденций развития ядерной энергетики, повышения КПД ЯЭУ, возможных путей расширения сферы ее применения и накопленного опыта эксплуатации приводит к заключению о перспективности использования иных видов теплоносителей в первых контурах реакторов, причем их широкого внедрения можно ожидать уже в недалеком будущем.

## 4.1. ЖИДКОМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ ТЕПЛОНОСИТЕЛИ

Развитие ядерной энергетики предусматривает интенсивный переход ко все более широкому использованию реакторов-размножителей на быстрых нейтронах с жидкометаллическим теплоносителем.

лем. В Советском Союзе первая экспериментальная АЭС с реактором на быстрых нейтронах БОР-60 была создана в 1969 г. Ее сооружению предшествовал этап предварительных исследований, выполненных на экспериментальных стендах и реакторах БР-1, БР-2, БР-3, БР-5. Большой объем исследовательских работ выполнен на реакторе БН-350, а в 1980 г. на III блоке Белоярской АЭС — реакторе БН-600. Проектируются и строятся реакторы такого типа еще большей мощности.

Технические параметры реакторов БОР-60, БН-350, БН-600 и БН-1600 представлены в табл. 4.1, а на рис. 4.1—4.3 приведены принципиальные схемы АЭС с этими реакторами. За рубежом также накоплен большой опыт эксплуатации экспериментальных, демонстрационных реакторов на быстрых нейтронах, разработаны проекты и ведется строительство крупных энергетических реакторов (табл. 4.2).

Таблица 4.1. Технические характеристики АЭС с реакторами на быстрых нейтронах и натриевым теплоносителем

| Характеристика   | Реактор            |   |                      |                  |
|--|--------------------|---|----------------------|------------------|
|  | БОР-60             | БН-350  | БН-600               | БН-1600          |
| Мощность реактора, МВт:<br>тепловая<br>электрическая   | 60<br>12           | 1000<br>350 или<br>150+1,2 м <sup>3</sup><br>пресной<br>воды в сут-<br>ки | 1470<br>600          | 4300<br>1600     |
|  | 950                | 792   | 806                  | 706              |
| Максимальная удельная мощность активной зоны, кВт/дм <sup>3</sup><br>Компоновка реакторного оборудования | Петле-<br>вая<br>2 | Петлевая  | Баковая              | Баковая          |
| Число циркуляционных петель  | 2                  | 6 (одна из<br>них резерв-<br>ная)   | 3                    | —                |
| Температура теплоносителя первого контура, К<br>на входе в активную зону<br>на выходе из активной зоны   | 593—753<br>803—873 | 573<br>773  | 650<br>823           | 593<br>803       |
|  | 923—983            | 948   | 953                  | 953              |
| Температура оболочки твэла, К<br>Плотность нейтронного потока,<br>нейтр./(см <sup>2</sup> ·с)            | 3·10 <sup>15</sup> | 8·10 <sup>15</sup>  | 7,7·10 <sup>15</sup> | 10 <sup>16</sup> |

В качестве теплоносителя реакторов на быстрых нейтронах используются жидкие щелочные металлы (натрий, калий) и их сплавы. На ранних стадиях развития атомной энергетики предполагалось использование таких металлов, как ртуть, висмут, свинец и т. п.

Благодаря наиболее удачному сочетанию физических, ядерно-физических, химических свойств, низкой коррозионной активности

Рис. 4.1. Принципиальная технологическая схема АЭС с реактором БОР-60:

1 — парогенератор; 2 — сепаратор; 3 — воздушный теплообменник; 4 — буферная емкость воздушного теплообменника; 5 — вентилятор; 6 — буферная емкость парогенератора; 7 — циркуляционные насосы второго контура; 8 — промежуточные теплообменники; 9 — циркуляционные насосы первого контура; 10 — реактор; 11 — конденсатор турбины; 12 — турбина

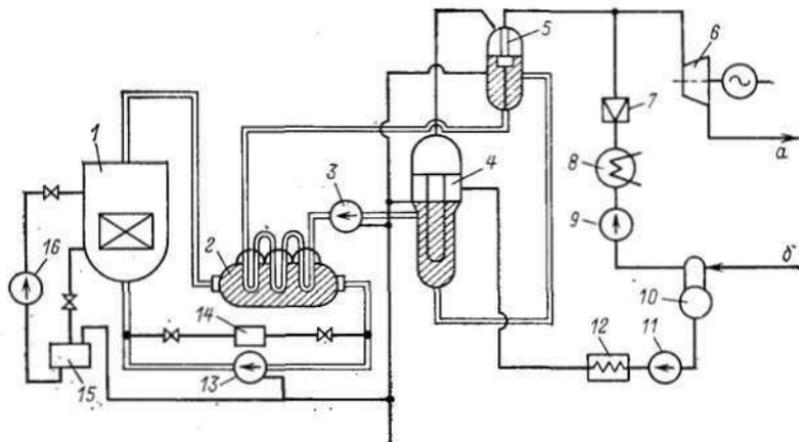
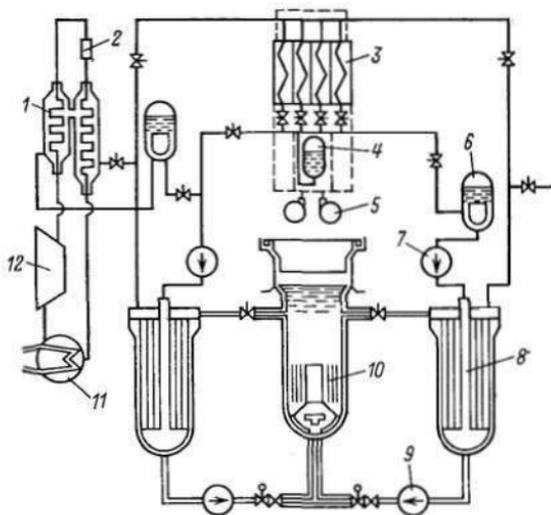
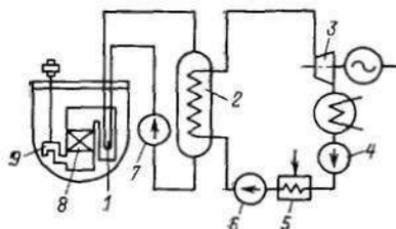


Рис. 4.2. Принципиальная технологическая схема АЭС с реактором БН-350:

1 — реактор; 2 — промежуточный теплообменник; 3 — циркуляционный насос второго контура; 4 — парогенератор; 5 — пароперегреватель; 6 — турбина; 7 — редукционная установка; 8 — конденсатор; 9 — конденсатный насос; 10 — деаэрактор; 11 — питательный насос; 12 — подогреватель; 13 — циркуляционный насос первого контура; 14 — фильтр-ловушка; 15 — сливной бак; 16 — электромагнитный насос; а — пар на опреснительную установку; б — конденсат из опреснительной установки

Рис. 4.3. Принципиальная технологическая схема АЭС с реактором БН-600:



1 — теплообменник; 2 — парогенератор; 3 — турбина; 4 — конденсатный насос; 5 — регенеративная установка; 6 — питательный насос; 7 — циркуляционный насос второго контура; 8 — реактор; 9 — встроенный циркуляционный насос первого контура

Таблица 4.2. Зарубежные реакторы на быстрых нейтронах с жидкометаллическим теплоносителем

| Реактор                    | Электрическая мощность, МВт | Год пуска |
|----------------------------|-----------------------------|-----------|
| Экспериментальные реакторы |                             |           |
| DFR (Великобритания)       | 15                          | 1962      |
| EBR-II (США)               | 66                          | 1963      |
| Enrico Fermi (США)         | 20                          | 1965      |
| Rapsodie (Франция)         | 40 (тепловая мощность)      | 1967      |
| KNK-I, KNK-II (ФРГ)        | 20                          | 1973—1977 |
| FFTF (США)                 | 400 (тепловая мощность)     | 1980      |
| Демонстрационные реакторы  |                             |           |
| Phenix (Франция)           | 254                         | 1974      |
| PFR (Великобритания)       | 250                         | 1975      |
| SNR-300 (ФРГ)              | 327                         | 1982      |
| Промышленные реакторы      |                             |           |
| Superphenix (Франция)      | 1200                        | 1984      |
| CFR-I (Великобритания)     | 1300                        | 1986      |
| PLBR (США)                 | 900                         | 1988      |
| SNR-2 (ФРГ)                | 1300                        | 1989      |

по отношению к конструкционным материалам теплоносителем в реакторах на быстрых нейтронах служит, как правило, натрий и реже — его сплавы с калием.

#### 4.1.1. СВОЙСТВА ЖИДКОМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ТЕПЛОНОСИТЕЛЕЙ

**Физические свойства.** По своим физическим свойствам теплоносители — щелочные металлы — различаются довольно существенно (табл. 4.3). Все щелочные металлы имеют высокую температуру плавления. По этой причине при заполнении контура требуется его предварительный разогрев, что усложняет процесс эксплуа-

Таблица 4.3. Физические свойства жидкометаллических теплоносителей

| Характеристика  | Металл |        |        |         | Эвтектика<br>(77,2 % К) |
|---|--------|--------|--------|---------|-------------------------|
|   | Li     | Na     | K      | Cs      |                         |
| Температура плавления, К  | 453,5  | 370,8  | 336,7  | 301,5   | 260,7                   |
| Температура кипения, К  | 1600   | 1156   | 1033   | 943     | 1156                    |
| Атомная масса, а. е. м.   | 6,94   | 22,997 | 39,096 | 132,905 | —                       |
| Плотность, кг/м <sup>3</sup> , при температуре плавления:                     |        |        |        |         |                         |
| 473 К   | 580    | 930    | 820    | 1850    | 870                     |
| 673 К   | 540    | 910    | 800    | 1740    | 820                     |
| 773 К   | 400    | 830    | 725    | 1570    | 750                     |
| Изменение объема при плавлении, %   | 1,5    | 2,5    | 2,4    | 2,6     | 2,4                     |
| Удельная массовая теплоемкость, кДж/(кг·К), при температуре:                  |        |        |        |         |                         |
| 473 К   | 4,350  | 1,310  | 0,791  | 0,235   | 0,913                   |
| 573 К   | 4,275  | 1,285  | 0,770  | 0,230   | 0,900                   |
| 673 К   | 4,326  | 1,278  | 0,764  | 0,226   | 0,879                   |
| 773 К   | 4,165  | 1,276  | 0,764  | 0,228   | 0,879                   |
| Теплопроводность, Вт/(м·К), при температуре:                                  |        |        |        |         |                         |
| 473 К   | 47,22  | 82,57  | 45,36  | 16,28   | 24,89                   |
| 573 К   | 48,03  | 76,76  | 42,45  | 15,12   | 26,40                   |
| 673 К   | 48,85  | 72,11  | 38,48  | 13,96   | 26,28                   |
| 773 К   | 49,66  | 67,45  | 37,22  | 12,56   | 26,05                   |
| Теплота парообразования, 10 <sup>6</sup> Дж/кг                                | 19,27  | 4,21   | 2,29   | 0,49    | 2,57                    |
| Вязкость динамическая, Па·с, при температуре:                                 |        |        |        |         |                         |
| 473 К   | 0,55   | 0,46   | 0,33   | 0,33    | 0,34                    |
| 573 К   | 0,44   | 0,34   | 0,25   | 0,26    | 0,24                    |
| 673 К   | 0,38   | 0,27   | 0,20   | 0,24    | 0,19                    |
| 773 К   | 0,31   | 0,24   | 0,17   | 0,22    | 0,16                    |
| Удельное электрическое сопротивление, 10 <sup>-8</sup> Ом·м, при температуре: |        |        |        |         |                         |
| 373 К   | 23     | 9,7    | 15     | 47      | 44                      |
| 773 К   | 30     | 27     | 45     | 92      | 75                      |
| Сечение захвата тепловых нейтронов, 10 <sup>-28</sup> м <sup>2</sup>          | 71     | 0,52   | 1,97   | 30      | 1,28                    |

тации и конструкцию реактора. Эвтектический сплав натрия с калием (77,2% К) имеет довольно низкую температуру плавления (260,7 К). Малая плотность лития и его большая удельная теплоемкость позволяют существенно уменьшить вес жидкометаллического теплоносителя в контуре реактора, что, в свою очередь, ведет к снижению энергетических затрат на перекачку теплоносителя.

Высокая температура кипения, большие теплоемкость и теплота парообразования обеспечивают возможность достижения высоких температур теплоносителя, способствуют повышению КПД всей атомной энергетической установки.

Наименьшая температура плавления у цезия, но этот металл наименее перспективен как жидкометаллический теплоноситель из-за низкой теплоты парообразования, большой плотности, относительно низкой теплоемкости, большой наведенной долгоживущей активности, высокой химической активности.

Для использования лития в качестве жидкометаллического теплоносителя необходимо обогатить литий изотопом  ${}^7\text{Li}$ , так как  ${}^6\text{Li}$  обладает большим сечением захвата быстрых нейтронов. В результате ядерной реакции ( $n, \gamma$ ) из  ${}^7\text{Li}$  образуется жесткий  $\beta$ -излучатель  ${}^8\text{Li}$  с периодом полураспада 0,83 с.  $\beta$ -излучению указанного изотопа сопутствует тормозное  $\gamma$ -излучение. Кроме того, протекающие реакции ( $n, \alpha$ ) с участием  ${}^6\text{Li}$  приводит к образованию трития.

Радиоактивность чистого натриевого теплоносителя обусловлена изотопом  ${}^{24}\text{Na}$  и в меньшей степени изотопом  ${}^{22}\text{Na}$ . Изотоп  ${}^{24}\text{Na}$  через  $\beta$ -распад, сопровождаемый испусканием  $\gamma$ -квантов с энергиями 2,76 и 1,38 МэВ, переходит в стабильный изотоп  ${}^{24}\text{Mg}$ .

Период полураспада  ${}^{24}\text{Na}$  составляет 15 ч. Поэтому в отличие от литиевых контуров натриевые недоступны для обслуживания сразу после останова реактора.

Среди радиоактивных изотопов калия, образование которых возможно при прохождении калиевым теплоносителем активной зоны реактора, следует отметить  ${}^{40}\text{K}$ ,  ${}^{42}\text{K}$ ,  ${}^{43}\text{K}$  с периодами полураспада соответственно  $1,3 \cdot 10^9$  лет, 12,4 и 22,4 ч. Все эти изотопы являются  $\beta$ -,  $\gamma$ -излучателями, и, кроме того, распад  ${}^{40}\text{K}$  осуществляется  $K$ -захватом. Несмотря на то что природный цезий состоит практически из одного изотопа  ${}^{133}\text{Cs}$  (табл. 4.4), при облучении цезиевого теплоносителя нейтронами образуются многочисленные радионуклиды цезия.

Существенный вклад в активность цезиевого теплоносителя вносит долгоживущий  $\beta$ - и  $\gamma$ -излучатель  ${}^{134}\text{Cs}$ .

**Химические свойства.** Литий, натрий, калий и цезий являются щелочными металлами и обладают высокой химической активностью, причем химическая активность возрастает при переходе от лития к цезию.

Таблица 4.4. Изотопный состав жидкометаллических теплоносителей

| Элемент | Изотоп              | Содержание, % |
|---------|---------------------|---------------|
| Li      | ${}^6\text{Li}$     | 8             |
|         | ${}^7\text{Li}$     | 92            |
| K       | ${}^{39}\text{K}$   | 93,08         |
|         | ${}^{41}\text{K}$   | 6,91          |
|         | ${}^{40}\text{K}^*$ | 0,01          |
| Cs      | ${}^{133}\text{Cs}$ | 100           |

\* Радионизотоп.

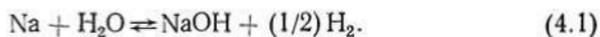
Таблица 4.5. Свойства некоторых соединений натрия

| Соединение               | Плотность, г/см <sup>3</sup> | Температура плавления, К |
|--------------------------|------------------------------|--------------------------|
| $\text{Na}_2\text{O}$    | 2,27                         | 1405                     |
| $\text{Na}_2\text{O}_2$  | 2,81                         | 773*                     |
| $\text{NaOH}$            | 2,13                         | 591                      |
| $\text{Na}_2\text{C}_2$  | 1,58                         | < 973                    |
| $\text{Na}_2\text{CO}_3$ | 2,51                         | 1124                     |
| $\text{NaN}$             | 0,92                         | 1073*                    |
| $\text{Na}_3\text{N}$    | —                            | 623*                     |

\* Соединение разлагается.

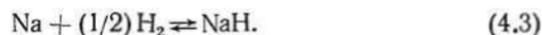
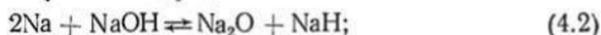
Все щелочные металлы взаимодействуют с кислородом с образованием оксидов состава  $M_2O$ , пероксидов состава  $M_2O_2$  или надпероксидов  $MO_2$  (калий, цезий). Скорость окисления лития при низких температурах мала, цезий же при таких условиях реагирует с кислородом очень энергично. Взаимодействие натрия с кислородом сухого воздуха происходит уже при комнатной температуре, однако реакция окисления металла прекращается с образованием на его поверхности пленки оксидов. В расплавленном натрии при его избытке по отношению к кислороду образование пероксида натрия маловероятно.

Все щелочные металлы активно взаимодействуют с водой. При этом образуется водород и выделяется большое количество тепла — происходит саморазогрев, который может сопровождаться самовозгоранием реакционной массы (цезий, калий и, в меньшей степени, натрий). Кроме того, выделение водорода создает опасность взрывов. Взаимодействие натрия с водой протекает в два этапа. На первом этапе идет реакция



Эта реакция протекает с участием как расплавленного, так и твердого натрия с водой или водяным паром.

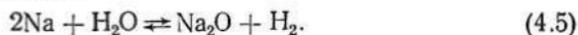
На втором этапе происходит взаимодействие избыточного натрия с гидроксидом натрия и водородом



Суммарное уравнение реакции



Кроме того, при высоких температурах (более  $400^\circ C$ ) может протекать следующая реакция:

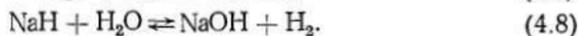
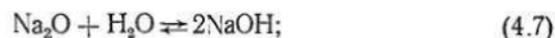


Выделяющийся водород вступает во взаимодействие с натрием по реакции (4.3). При температурах, не превышающих температуру плавления гидроксида натрия ( $318^\circ C$ ), возможно одновременное образование гидроксида и гидрида натрия



При превышении предела растворимости образующиеся гидроксид и гидрид натрия находятся в расплаве натрия в твердом состоянии.

Следует отметить, что и  $Na_2O$ , и  $NaH$  растворяются в воде при ее избытке



При контакте натрия с влажным воздухом возможно появление в расплавленном натрии карбоната натрия  $Na_2CO_3$ .

Свойства ряда соединений, образуемых натрием при его взаимодействии с водой, углекислым газом, азотом, кислородом, углеродом, приведены в табл. 4.5.

#### 4.1.2. КОРРОЗИЯ КОНСТРУКЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ И МАССОПЕРЕНОС В КОНТУРАХ С НАТРИЕВЫМ ТЕПЛОНОСИТЕЛЕМ

Коррозия конструкционных материалов в жидкометаллическом теплоносителе определяется в основном:

- 1) селективным или неселективным (равномерным) растворением твердого металла в жидкометаллическом теплоносителе (ЖМТ);
- 2) образованием интерметаллических соединений на границе конструкционный материал — ЖМТ;
- 3) межзеренным растворением с проникновением жидкого металла по границам зерен;
- 4) диффузионным внедрением атомов ЖМТ в решетку твердого металла;
- 5) переносом массы, определяемым различием химических потенциалов составляющих сплава и влиянием температуры на растворимость твердого металла в жидком металле.

Скорость коррозии определяется рядом факторов: температурой, ее градиентом, цикличностью изменения температуры; соотно-

Таблица 4.6. Коррозионная стойкость материалов в натрии и сплавах натрия — калия

| Материал                                     | Температура, К |     |     |     |     |     |     |      |      |
|--|----------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|------|------|
|  | 373            | 473 | 573 | 673 | 773 | 873 | 973 | 1073 | 1173 |
| Углеродистая сталь                           | X              | X   | X   | X   | X   | M   | M   | M    | H    |
| Низкохромистая сталь                         | X              | X   | X   | X   | X   | M   | M   | M    | H    |
| Аустенитная нержавеющая хромоникелевая сталь | X              | X   | X   | X   | X   | X   | X   | M    | M    |
| Железо армко                                 | X              | X   | X   | X   | X   | X   | X   | M    | M    |
| Серый чугун                                  | X              | X   | M   | M   | M   | H   | H   | H    | H    |
| Никель                                       | X              | X   | X   | X   | X   | X   | X   | X    | X    |
| Монель                                       | X              | X   | X   | X   | X   | X   | M   | M    | —    |
| Медь электролитическая                       | X              | X   | X   | M   | H   | H   | H   | H    | H    |
| Латунь                                       | X              | X   | H   | H   | H   | H   | H   | H    | H    |
| Молибден                                     | X              | X   | X   | X   | X   | X   | X   | X    | X    |
| Вольфрам                                     | X              | X   | X   | X   | X   | X   | X   | X    | X    |
| Титан  | X              | X   | X   | X   | X   | X   | M   | M    | M    |
| Цирконий                                     | X              | X   | X   | X   | X   | X   | H   | H    | H    |
| Ниобий                                       | X              | X   | X   | X   | X   | X   | X   | X    | X    |
| Алюминий                                     | X              | X   | M   | M   | M   | H   | H   | H    | H    |
| Бериллий                                     | X              | X   | X   | X   | X   | X   | M   | M    | M    |
| Магний                                       | M              | M   | H   | H   | H   | H   | H   | H    | H    |

Примечание. X — допустимая стойкость (скорость коррозии не более 1 мм/год) — I—IV группы стойкости по ГОСТ 13819—78; M — малая стойкость (скорость коррозии 1—10 мм/год) — V группа стойкости, материал пригоден только для кратковременного кислотообразования; H — стойкость отсутствует (скорость коррозии более 10 мм/год) — VI группа стойкости, в качестве конструкционного материала не годится.

шением между объемом ЖМТ и площадью контакта металла с поверхностью оборудования; природой конструкционного материала; природой жидкометаллического теплоносителя; чистотой жидкометаллического теплоносителя; скоростью течения жидкого металла; механической нагрузкой на конструкционный металл; облучением и другими факторами.

О коррозионной стойкости конструкционных материалов в натрии и эвтектическом сплаве натрий — калий, содержащих незначительные количества кислорода, можно судить по данным, приведенным в табл. 4.6.

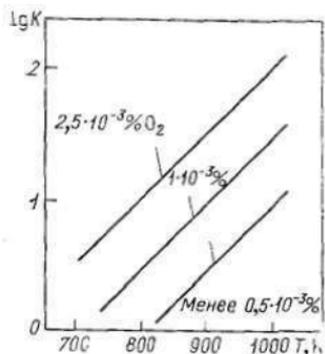


Рис. 4.4. Влияние концентрации кислорода на скорость коррозии  $K$ , мкм/год, стали 10X18H9 в натрии

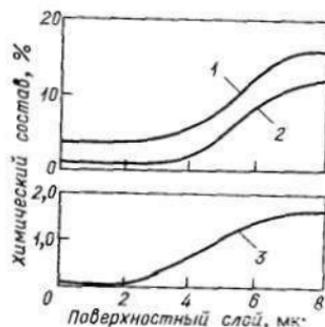


Рис. 4.5. Изменение химического состава поверхностного слоя стали 304 после ее контакта с натрием. Продолжительность контакта 500 ч, температура 923 К, содержание кислорода в натрии 12 мг/кг:

1 — содержание хрома; 2 — содержание никеля; 3 — содержание марганца

В современных энергетических реакторах с ЖМТ максимальная рабочая температура металлоконструкций не превышает 873—923 К (см. табл. 4.1). Скорость коррозии нержавеющей аустенитных сталей при таких температурах невелика и не превышает 1—10 мкм/год для натрия с низким содержанием кислорода. В присутствии кислорода скорость коррозии аустенитных нержавеющей сталей возрастает (рис. 4.4).

При больших концентрациях кислорода на поверхности стали образуются отслаивающиеся оксидные пленки и развивается межкристаллитная коррозия. Так, обработка стали 10X18H9 в течение 600 ч натрием, насыщенным гидроксидом натрия при температуре около 500 °С, привела к тому, что под наружным слоем фронтальной коррозионной зоны сформировался слой с межзеренными микротрещинами толщиной в несколько десятков микрон.

Ускорение коррозии в присутствии кислорода объясняется тем, что содержащее кислород соединение  $Na_2O$  диссоциирует при раст-

ворении в жидком натрии по схеме



Ионы  $\text{O}^{2-}$  активируют процесс коррозии. В зоне высоких температур преобладает процесс окисления железа входящим в состав стали кислородом, а в зоне низких температур — восстановление железа, его осаждение и стабилизация кислорода в виде  $\text{Na}_2\text{O}$ .

При контакте натрия с нержавеющей сталью происходит селективное вымывание легкорастворимых элементов (марганец, никель, хром и др.) из поверхностного слоя, который обогащается по железу и меняет аустенитную структуру на ферритную (рис. 4.5).

Повысить устойчивость аустенитных нержавеющей сталей в загрязненном кислородом натрия можно путем увеличения содержания в них никеля. На поверхности высоконикелевых сталей образуются соединения  $(\text{MeO})_x(\text{Na}_2\text{O})_y$ , защищающие металл от коррозии.

Основным способом борьбы с коррозией аустенитных нержавеющей сталей, а также других сталей является поддержание массовой концентрации кислорода в натрии на уровне не более  $(1 \div 5) \cdot 10^{-3} \%$ .

Важную роль в коррозионных процессах играет углерод и его массоперенос в контурах. Содержащаяся в теплоносителе примесь углерода (в виде  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{C}$ ,  $\text{Fe}_3\text{C}$  и др.) приводит к науглероживанию стали, снижающему ее пластичность. По этой причине необходимо ограничивать массовое содержание углерода в натриевом теплоносителе на уровне, не превышающем  $(1 \div 3) \cdot 10^{-3} \%$ . Поверхностный слой науглероженных аустенитных нержавеющей сталей представляет собой в основном сложные карбиды состава  $(\text{Fe}, \text{Cr})_{23}\text{C}_6$ . При отсутствии карбидообразующих элементов поверхность стали может быть покрыта пленкой углерода.

Другим источником углерода являются низколегированные углеродистые стали. В контурах наблюдается перенос углерода от этих сталей к нержавеющей аустенитным, который обусловлен диссоциацией цементита в углеродистой стали:



Ионы  $\text{C}^{2+}$ , взаимодействуя с находящимся в натрии кислородом, образуют оксид углерода, который диффундирует в натрии и сорбируется на поверхности стали, после чего происходит следующий процесс:



Следует отметить, что обезуглероживание сталей так же нежелательно, как и их науглероживание. Снижение концентрации углерода в сталях приводит к понижению их прочности.

Для предотвращения переноса углерода необходимо применять в контурах материалы, характеризующиеся сходной активностью углерода. Снижение активности углерода в ферритных и перлитных сталях достигается введением в них карбидообразователей: хрома, молибдена, ниобия, титана, ванадия и др. Эти добавки снижают

не только термодинамическую активность углерода, но и коэффициенты диффузии углерода в металле. К таким материалам можно отнести легированные стали 1X2M и 1X2MФБ.

Перенос углерода возможен даже тогда, когда в контуре нет разнородных материалов (например, контур полностью изготовлен из нержавеющей стали) и теплоноситель не содержит значительных загрязнений. В этом случае наблюдается температурный перенос углерода: он переносится в виде растворенных в натрии карбидов хрома, железа и других металлов из горячих частей контура к холодным.

Нержавеющая сталь, так же как и перлитная теряет прочность при обезуглероживании. Кроме того, снижение концентрации углерода приводит к снижению радиационной стойкости сталей. При характерных для энергетических быстрых реакторов флюенсах  $(1 \div 2) \cdot 10^{22}$  нейтр./см<sup>2</sup> ( $T_{Na} = 723 \div 823$  К) радиационная устойчивость стали X18H9 достигается при массовой концентрации углерода 0,09—0,10 %.

Азот, находящийся в натрии, также неблагоприятно сказывается на состоянии конструкционных материалов: наблюдается азотирование сталей, что, так же как и науглероживание, приводит к изменению их прочностных свойств. По этой причине в качестве защитного газа в контурах с ЖМТ, в тех участках, где температура превышает 773 К, предпочтительнее использование аргона или смеси аргона с гелием.

Имеющиеся в литературе данные позволяют сделать вывод о том, что применяемый в современных энергетических реакторах натриевый теплоноситель обладает относительно низкой коррозионной активностью и не оказывает существенного влияния на прочностные характеристики конструкционных материалов.

В качестве таких конструкционных материалов отечественное реакторостроение использует аустенитные нержавеющие стали X18H9, X18H10T, X18H10, 0X16H15M3B. Из этих сталей изготовлены основные узлы и оборудование первого контура и оболочки твэлов реакторов БОР-60, БН-350, БН-600. В зарубежных реакторах на быстрых нейтронах используются аналогичные материалы: стали 304, 304L, 316, 316L, 347.

Во вторых контурах помимо аустенитных нержавеющих сталей нашли применение перлитные стали. Так, для изготовления парогенераторов ЯЭУ с реакторами типа БН используется сталь 10X2M. Перспективно использование стали 10X2MB. Эти материалы более устойчивы к щелочной коррозии и растрескиванию по сравнению с аустенитными хромоникелевыми сталями.

Высокой коррозионной стойкостью обладают высоконикелевые стали и сплавы на основе никеля, однако они дороги. По этой же причине, а также из-за высокой чувствительности к загрязнению натрия кислородом и трудности сварки не нашли применения тугоплавкие металлы (ниобий, вольфрам, молибден и др.), обладающие высокой общей коррозионной стойкостью и хорошими механическими характеристиками.

### 4.1.3. ПРИМЕСИ И ИХ РАСТВОРИМОСТЬ В НАТРИЕВОМ ТЕПЛОНОСИТЕЛЕ

Поставляемый химической промышленностью натрий загрязнен различными примесями. Количество этих примесей определяется способом получения натрия, наличием дополнительной очистки, мерами по предотвращению загрязнения натрия в процессе его хранения и транспортировки.

Основной метод получения натрия — электролиз расплавов натриевых солей. Усредненные данные по загрязненности исходного натрия перед его подачей в контур из транспортных контейнеров, цистерн, баков промежуточного хранения приведены в табл. 4.7.

Источником продуктов коррозии могут служить смываемые натрием оксидные пленки, покрывающие поверхность незаполненных контуров. В процессе эксплуатации реакторов натриевый теплоноситель за счет коррозии конструкционных материалов в натрии дополнительно загрязняется продуктами коррозии, содержащими Fe, Mn, Cr, Ni, Co и другие металлы.

Поверхность подготовленных к заполнению контуров, как правило, загрязнена адсорбированным на ней кислородом и кислородсодержащими соединениями (оксиды металлов,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  и др.). Несмотря на тщательную подготовку контуров (очистка оборудования от оксидов, обезжиривание, продувка инертным газом и т. п.), поверхностная загрязненность в пересчете на кислород может достигать  $10^{-4}$ — $10^{-3}$  кг/м<sup>2</sup> и более. Поступление кислорода в натрий возможно и за счет его диффузии из стали. Массовое содержание кислорода в нержавеющей сталях составляет 0,02—0,05 %. Поступление кислорода в теплоноситель возможно также при выполнении ряда технологических операций. Так, в реакторе Superphenix (Франция) в процессе перемещения топливных сборок предусматривается годовое поступление 10,7 кг  $\text{Na}_2\text{O}$ .

Загрязнения могут попасть и из газовой защитной подушки, предотвращающей прямой контакт натрия с воздухом и находящейся в полостях реактора и контура, в связи с чем необходимо обращать

Таблица 4.7. Содержание примесей в исходном натрии

| Элемент | Содержание, $10^{-2}$ % | Элемент    | Содержание, $10^{-2}$ % |
|---------|-------------------------|------------|-------------------------|
| Li      | $\leq 0,03$             | Si         | 0,1—0,4                 |
| K       | 0,1—2                   | Fe         | 0,1—0,5                 |
| Ca      | $\leq 5$                | Ni         | 0,01—0,3                |
| Mg      | 0,1—0,05                | Cr         | $\leq 2$                |
| Ba      | 2                       | Mn         | $\leq 2$                |
| H       | $\leq 0,1$              | Al         | 0,1—1                   |
| O       | 0,6—1                   | Ti         | $\leq 0,2$              |
| C       | 0,5—5                   | Pb, Bi, Zn | $\leq 0,1$              |

Таблица 4.8. Допустимое содержание примесей в аргоне

| Примесь  | Объемная доля примеси (по ГОСТ 10157—79) |
|--|--|
| Кислород   | $7 \cdot 10^{-6}$                        |
| Водород  | —  |
| Азот   | $6 \cdot 10^{-5}$                        |
| Углеродсодержащие соединения (в пересчете на $\text{CO}_2$ ) | $5 \cdot 10^{-6}$                        |
| Водяной пар  | 7 мг/м <sup>3</sup>                      |

внимание на чистоту защитного газа. В качестве защитного газа обычно используют аргон высокой степени чистоты (табл. 4.8).

Еще один возможный путь попадания загрязнений в ЖМТ — ошибочно выполненные операции и как следствие — случайное контактирование теплоносителя с атмосферой или инородными жидкостями (с маслом механических уплотнений насосов, смазкой подшипников насосов, водой и т. п.).

Поступление загрязнений может происходить и со стороны третьего контура — протечки воды через неплотности и микротрещины в парогенераторе, диффузия водорода с водной стороны парогенератора.

При разгерметизации твэлов в теплоноситель попадают продукты деления и ядерное топливо. Кроме того, потенциально возможным источником загрязнений является ядерное топливо, попавшее на поверхность твэлов при их изготовлении. Обычно содержание топлива на поверхности твэлов не превышает  $10^{-7}$  кг/м<sup>2</sup>.

Примеси в ЖМТ интенсифицируют процессы коррозии и массопереноса, существенно ухудшают радиационную обстановку, создают опасность закупорки транспортных систем, стесненных и низкотемпературных участков контура.

**Растворимость примесей.** Растворимость примесей в значительной степени определяет их поведение в контурах, поэтому изучению растворимости уделяется большое внимание, проведено значительное количество исследований, накоплен обширный экспериментальный материал. К сожалению, опытные данные различных авторов существенно расходятся. Такое расхождение объясняется различием методик экспериментов, недостаточной чистотой натрия и вносимых в натрий веществ, несовершенством методов анализа и другими причинами. Приведенные в табл. 4.9 аналитические зависимости растворимости от температуры характеризуют раствори-

Таблица 4.9. Значения коэффициентов  $A$  и  $B$  в выражении  $\lg S = A - B/T^*$  для определения растворимости примесей в натрии

| Примесь  | $A$   | $B$  | Температурный интервал, К | Примесь  | $A$   | $B$  | Температурный интервал, К |
|----------|-------|------|---------------------------|----------|-------|------|---------------------------|
| Азот     | -1,18 | 2780 | 723—873                   | Кальций  | 6,563 | 1547 | 373—773                   |
| Водород  | 6,92  | 3400 | 373—673                   | Медь     | 5,45  | 3055 | 573—973                   |
| Кислород | 6,02  | 2320 | 383—823                   | Молибден | 3,27  | 3962 | 1073—1278                 |
| Углерод  | 7,20  | 5456 | 873—1223                  | Никель   | 2,07  | 1570 | 573—1173                  |
| Висмут   | 2,15  | 2103 | 398—563                   | Олово    | 9,03  | 2326 | 393—553                   |
|          | 5,67  | 4038 | 563—923                   | Серебро  | 7,22  | 1479 | 377—791                   |
| Железо   | 5,16  | 4310 | 573—1173                  | Сурьма   | 5,28  | 1879 | 573—673                   |
| Индий    | 8,48  | 1562 | 373—573                   | Хром     | 9,35  | 9010 | 873—973                   |
| Кадмий   | 7,67  | 1209 | 393—623                   | Церий    | 2,68  | -658 | 403—723                   |
|          |       |      |                           | Цинк     | 7,44  | 2551 | 453—823                   |

\* Здесь  $S$  — растворимость элемента в натрии, мг/кг;  $A$  и  $B$  — коэффициенты;  $T$  — температура, К.

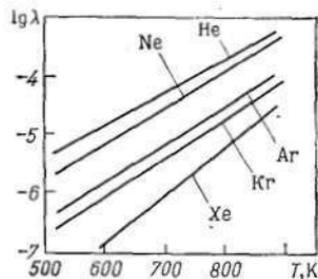


Рис. 4.6. Влияние температуры на растворимость инертных газов в натрии.  $\lambda$  — коэффициент Оствальда (количество объемов газа на объем натрия)

мость примесей в натрии реакторной чистоты и могут быть использованы для различного рода оценок состояния примесей в ЖМТ.

Растворенный в натрии кислород может стабилизироваться в различных формах. Преимущественная форма стабилизации —  $Na_2O$ . Формы существования присутствующего в натрии углерода многообразны. Так, американские исследователи установили, что в натриевом теплоносителе реактора Enrico Fermi присутствует, по крайней мере, пять видов соединений углерода: ацетиленид, карбонат, цианид натрия, углеводороды и элементарный углерод в мелкодисперсном состоянии. Возможна стабилизация углерода в виде карбидов натрия и карбидов содержащихся в ЖМТ металлов-примесей.

Растворимость азота в натриевом теплоносителе мала. Предполагаемый механизм растворения молекулярный. Нерастворенный в натрии азот может переноситься теплоносителем в виде мелких пузырьков.

Инертные газы растворяются в атомарном состоянии. Растворимость их мала (рис. 4.6). Нерастворившиеся газы выводятся из натрия и концентрируются в газовых полостях контуров.

Формы существования соединений железа, а также других металлов (Ni, Cr, Mn, Co и др.) в ЖМТ различны: это оксиды, карбиды, частицы металлов и их сплавов.

Растворимость металлов в значительной степени определяется температурой и концентрацией примесного кислорода: чем выше температура и чем больше кислорода в натрии, тем больше растворимость металлов. Так, при 823 К растворимость железа в зависимости от концентрации кислорода составляет 0,5—15, а при 1023 К достигает 5—112 мг/кг.

По характеру температурной зависимости скорости растворения исключение составляет церий. Его растворимость с ростом температуры падает. Марганец обладает высокой растворимостью в натрии, значительно большей, чем железо. Возможны следующие формы стабилизации марганца в натрии:  $MnO$ ,  $NaMnO_2$ ,  $Na_4Mn_2O_5$ . Две последние формы устойчивы при высоких концентрациях кислорода в натрии.

Отсутствуют надежные количественные данные по растворимости кобальта, а также циркония и ниобия. Растворимость циркония и кобальта при 800—850 К ниже растворимости ниобия, которая близка к растворимости железа. Ярко выраженной зависимостью растворимости металлов от концентрации углерода, азота, водорода, содержащихся в количестве 1—10 мг/кг, не обнаружено.

Высокой растворимостью в натрии обладают Ca, K, Sb, Ag, Sr и ряд других металлов, образующих интерметаллические соединения с натрием. При

температуре более 373 К калий и цезий смешиваются с натрием в любых соотношениях. Металлический стронций хорошо растворим в натрии. Так, при 573 К его растворимость достигает 45,5 %. В то же время при малых концентрациях стронция в натрии и одновременном присутствии кислорода стронций стабилизирован в виде невосстанавливаемого натрием и малорастворимого в натрии оксида SrO. Растворимость ядерного топлива в натрии мала (рис. 4.7).

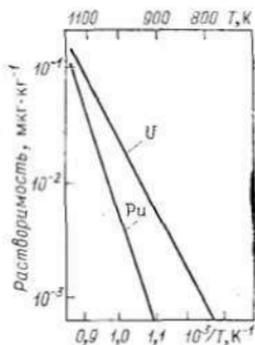


Рис. 4.7. Влияние температуры на растворимость урана и плутония в натрии

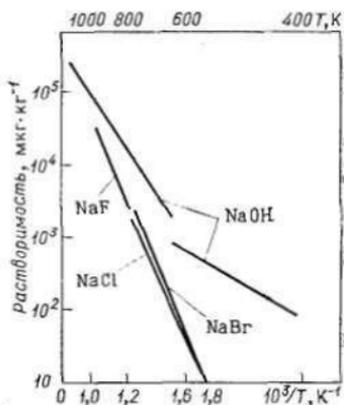


Рис. 4.8. Растворимость галогенидов натрия и NaOH по данным различных авторов в натрии

Представленные на рис. 4.8 данные указывают на то, что растворимость гидроксида натрия значительно превосходит растворимость натриевых солей: хлорида, фторида, бромида, йодида. Данные по растворимости гидроксида натрия в натрии для высоких температур (более 573 К) колеблются в широких пределах. Очевидно, это связано с взаимодействием NaOH с Na при этих температурах.

#### 4.1.4. НОРМИРОВАНИЕ КАЧЕСТВА ТЕПЛОНОСИТЕЛЯ

Накопленный опыт эксплуатации быстрых реакторов с натриевым теплоносителем подтверждает необходимость ограничивать содержание примесей в теплоносителе. В первую очередь это относится к таким примесям, как кислород, водород, углерод, азот, о которых говорилось ранее. Следует ограничивать также содержание примесей, активация которых приводит к значительным радиоактивным загрязнениям теплоносителя и оборудования и ухудшению радиационной обстановки.

Предельно допустимые концентрации загрязнений устанавливаются, как правило, для каждого реактора или установки индивидуально, с учетом конструкционных особенностей, подбора и сочетания материалов в контурах, наличия и эффективности систем очистки, совершенства методик контроля и т. п.

В табл. 4.10 показаны уровни загрязненности натриевого теплоносителя в различных реакторах при нормальной эксплуатации. Приведенные данные свидетельствуют о значительных различиях в требованиях, предъявляемых к качеству жидкометаллического теплоносителя.

Таблица 4.10. Концентрация примесей в натриевом теплоносителе быстрых реакторов, мг/кг

| Элемент | Реакторы |          |       | Элемент | Реакторы |        |       |
|---------|----------|----------|-------|---------|----------|--------|-------|
|         | KNK      | EBR-2    | FFTF  |         | KNK      | EBR-2  | FFTF  |
| O       | 6        | 0,5—1,5  | 1,5   | Co      | <0,003   | —      | <0,02 |
| N       | —        | —        | —     | Mn      | 0,03     | <0,005 | <0,02 |
| H       | —        | 0,07—0,1 | 0,14  | Ni      | 0,04     | <0,04  | 0,29  |
| C       | 9—15     | 0,2      | 0,18  | Ag      | 1,3      | —      | <0,01 |
| K       | —        | —        | 250   | Zn      | 3,7      | —      | —     |
| Ca      | —        | —        | 0,02  | Si      | —        | 0,2    | 0,06  |
| Fe      | 0,75     | 0,07     | 12,9  | B       | —        | <0,05  | 0,006 |
| Cr      | 0,08     | <0,02    | <0,37 | Cl      | —        | —      | 1,5   |

Одним из возможных способов нормирования содержания примесей в натрии является установление допустимой температуры забивания пробкового индикатора, конструкция и принцип действия которого будут рассмотрены ниже.

#### 4.1.5. РАДИОНУКЛИДЫ И ИХ ПОВЕДЕНИЕ В КОНТУРАХ С ЖИДКОМЕТАЛЛИЧЕСКИМ ТЕПЛОНОСИТЕЛЕМ

**Источники радиоактивности.** Радиоактивность теплоносителя и радиоактивное загрязнение контуров с ЖМТ обусловлены: продуктами активации теплоносителя; продуктами активации примесей в теплоносителе; активированными продуктами коррозии конструкционных материалов активной зоны и других систем реактора; продуктами деления и компонентами ядерного топлива.

Основные радионуклиды, присутствие которых возможно в контурах атомных энергетических установок с жидкометаллическим теплоносителем, указаны в табл. 4.11.

Присутствие изотопов Na,  $^{20}\text{F}$  и  $^{23}\text{Ne}$  обусловлено активацией самого теплоносителя. Радионуклиды  $^{41}\text{Ag}$ ,  $^{65}\text{Zn}$ ,  $^{110m}\text{Ag}$ ,  $^{122}\text{Sb}$ ,  $^{124}\text{Sb}$ ,  $^{42}\text{K}$ ,  $^{134}\text{Cs}$  являются активированными примесями. Количество этих радионуклидов зависит от чистоты исходного теплоносителя. Источником  $^{41}\text{Ag}$  является защитный газ, находящийся над жидким натрием.

Радионуклиды железа, хрома, никеля, марганца, кобальта относят обычно к радионуклидам коррозионного происхождения, так как основным их источником служат не исходные загрязнения закачиваемого в контур натрия, а продукты коррозии конструкционных материалов. Продукты коррозии могут активироваться при

6 Таблица 4.11. Реакции образования и ядерно-физические свойства радионуклидов, присутствующих в активированном натриевом теплоносителе при работе с герметичной активной зоной

Зак. 230

| Радионуклид        | Исходный нуклид   | Реакция образования | Содержание исходного нуклида в природной смеси, % | Сечение активации, $10^{-28}$ м <sup>2</sup> | Период полураспада | Тип распада                                  | Энергия $\gamma$ -квантов, МэВ (выход на распад)                   |
|--------------------|-------------------|---------------------|---|--|--------------------|--|--|
| <sup>24</sup> Na   | <sup>23</sup> Na  | n, $\gamma$         | 100   | 0,534 (т. н.)<br>0,009 (б. н.)               | 14,96 ч            | $\beta^-$ , $\gamma$                         | 1,369 (100)<br>2,754 (100)   |
| <sup>22</sup> Na   | <sup>23</sup> Na  | n, 2n               | 100   | $6 \cdot 10^{-6}$ (с. д.)                    | 2,62 года          | $\beta^+$ , $\gamma$                         | 0,511 (180)<br>1,275 (180)   |
| <sup>20</sup> F    | <sup>23</sup> Na  | n, $\alpha$         | 100   | $4,7 \cdot 10^{-6}$ (с. д.)                  | 11,6 с             | $\beta^-$ , $\gamma$                         | 1,63 (100)   |
| <sup>23</sup> Ne   | <sup>23</sup> Na  | n, p                | 100   | $10^{-3}$ (с. д.)                            | 37,6 с             | $\beta^-$ , $\gamma$                         | 0,439 (33)   |
| <sup>41</sup> Ar   | <sup>40</sup> Ar  | n, $\gamma$         | 99,6  | 0,53 (т. н.)<br>0,013 (б. н.)                | 1,83 ч             | $\beta^-$ , $\gamma$                         | 1,64 (0,9)<br>1,293 (99)   |
| <sup>40</sup> K    | <sup>41</sup> K   | n, $\gamma$         | 6,77  | 1,30 (т. н.)<br>$3,7 \cdot 10^{-3}$ (б. н.)  | 12,36 ч            | $\beta^-$ , $\gamma$                         | 1,524 (18)<br>0,81 (0,2)   |
| <sup>86</sup> Rb   | <sup>86</sup> Rb  | n, $\gamma$         | 72,15   | 0,91 (т. н.)                                 | 18,66 сут          | $\beta^-$ , $\gamma$                         | 1,078 (8,8)  |
| <sup>110m</sup> Ag | <sup>109</sup> Ag | n, $\gamma$         | 48,65   | 3,2 (т. н.)                                  | 255 сут            |  | 0,658 (96)<br>0,764 (23)<br>0,885 (71)<br>0,937 (32)<br>1,384 (21) |
| <sup>122</sup> Sb  | <sup>121</sup> Sb | n, $\gamma$         | 57,25   | 6,8 (т. н.)                                  | 2,8 сут            | $\beta^-$ , $\gamma$<br>э. з., $\beta^-$     | 0,564 (66)   |
| <sup>124</sup> Sb  | <sup>123</sup> Sb | n, $\gamma$         | 42,75   | 2,5 (т. н.)<br>0,015 (б. н.)                 | 60,4 сут           | $\beta^+$ , $\gamma$<br>$\beta^-$ , $\gamma$ | 0,686 (3,4)<br>0,603 (97)<br>0,72 (14)<br>1,692 (50)               |
| <sup>130</sup> Cs  | <sup>130</sup> Cs | n, $\gamma$         | 100   | 30 (т. н.)<br>0,005 (б. н.)                  | 2,046 года         | $\beta^-$ , $\gamma$                         | 0,57 (23)<br>0,605 (98)<br>0,796 (99)                              |
| <sup>51</sup> Cr   | <sup>50</sup> Cr  | n, $\gamma$         | 4,31  | 15,9 (т. н.)                                 | 27,8 сут           | э. з., $\gamma$                              | 0,325 (9)  |
| <sup>54m</sup> Fe  | <sup>54</sup> Fe  | n, p                | 5,84  | $6,5 \cdot 10^{-2}$ (с. д.)                  | 303 сут            | э. з., $\gamma$                              | 0,835 (100)  |
| <sup>55</sup> Fe   | <sup>54</sup> Fe  | n, $\gamma$         | 5,84  | 2,8 (т. н.)                                  | 2,6 года           | э. з.  |  |

Продолжение табл. 4.11

| Радионуклид      | Исходный нуклид    | Реакция образования              | Содержание исходного нуклида в природной смеси, % | Сечение активации, $10^{-28}$ м <sup>2</sup> | Период полураспада | Тип распада                    | Энергия $\gamma$ -квантов, МэВ (выход на распад)       |
|------------------|--------------------|----------------------------------|---|--|--------------------|--------------------------------|--|
| <sup>56</sup> Mn | <sup>56</sup> Mn   | $n, [\gamma]$                    | 100   | 13,17 (т. н.)                                | 2,58 ч             | $\beta^-$ , $\gamma$           | 0,847 (99)<br>1,811 (29)<br>2,110 (15)                 |
| <sup>58</sup> Co | <sup>58</sup> Ni   | $n, p$                           | 67,76   | 0,107 (с. д.)                                | 71,3 сут           | э. э., $\beta^+$ ,<br>$\gamma$ | 0,511 (30)<br>0,810 (99)<br>0,865 (1,4)<br>0,192 (2,8) |
| <sup>59</sup> Fe | <sup>58</sup> Fe   | $n, \gamma$                      | 0,31  | 1,11 (т. н.)                                 | 45,6 сут           | $\beta^-$ , $\gamma$           | 1,095 (56)<br>1,292 (44)                               |
| <sup>60</sup> Co | <sup>60</sup> Ni   | $n, p$                           | 26,16   | $2 \cdot 10^{-3}$ (с. д.)                    | 5,26 года          | $\beta^-$ , $\gamma$           | 1,173 (100)<br>1,332 (100)                             |
| <sup>60</sup> Co | <sup>59</sup> Co   | $n, [\gamma]$                    | 100   | 1,0 (б. н.)                                  | 5,26 года          | $\beta^-$ , $\gamma$           | 1,173 (100)<br>1,332 (100)                             |
| <sup>63</sup> Ni | <sup>62</sup> Ni   | $n, [\gamma]$                    | 3,66  | 15,2 (т. н.)                                 | 92 года            | $\beta^-$                      | —  |
| <sup>65</sup> Ni | <sup>64</sup> Ni   | $n, [\gamma]$                    | 1,16  | —  | 2,56 ч             | $\beta^-$ , $\gamma$           | 1,49 (11)<br>1,12 (19)<br>0,36 (11)                    |
| <sup>65</sup> Zn | <sup>64</sup> Zn   | $n, \gamma$                      | 48,89   | 0,47 (т. н.)                                 | 245 сут            | э. э., $\gamma$                | 0,511 (3,4)<br>1,12 (49)                               |
| <sup>3</sup> H   |                    | Тройное деление ядерного топлива | —   | —  | 12,3 года          | $\beta^-$                      | —  |
| <sup>3</sup> H   | <sup>2</sup> H (D) | $n, \gamma$                      | 0,015   | $5,7 \cdot 10^{-4}$ (с. д.)                  | 12,3 года          | $\beta^-$                      | —  |
| <sup>3</sup> H   | <sup>6</sup> Li    | $n, \alpha$                      | 7,52  | 945 (с. д.)                                  | 12,3 года          | $\beta^-$                      | —  |
| <sup>3</sup> H   | <sup>7</sup> Li    | $n, n, \alpha$                   | 92,48   | 71 (с. д.)                                   | 12,3 года          | $\beta^-$                      | —  |
| <sup>3</sup> H   | <sup>10</sup> B    | $n, 2\alpha$                     | 18,8  | $2 \cdot 10^{-2}$ (с. д.)                    | 12,3 года          | $\beta^-$                      | —  |

Примечание: 1. с. д. — сечения усреднены по спектру деления; т. н. — усредненные значения сечений для тепловых нейтронов; б. н. — усредненные значения для быстрых нейтронов. 2. Образование <sup>51</sup>Cr возможно также по ядерным реакциям <sup>52</sup>Cr ( $n, 2n$ ) <sup>51</sup>Cr; <sup>56</sup>Fe ( $n, \alpha$ ) <sup>51</sup>Cr. 3. Известна также ядерная реакция <sup>56</sup>Mn ( $n, 2n$ ) <sup>54</sup>Mn. 4. Возможно получение нуклида <sup>56</sup>Mn по ядерной реакции <sup>56</sup>Fe ( $n, p$ ) <sup>56</sup>Mn.

прохождении ими активной зоны реактора. Второй возможный путь появления активных продуктов коррозии — коррозия конструкционных материалов, активированных мощными потоками нейтронного излучения в реакторах.

Продукты деления поступают в ЖМТ при прямом контакте натрия с сердечниками разрушенных твэлов. Выход продуктов деления в теплоноситель возможен и за счет проникновения их через микротрещины и другие микродефекты оболочек твэлов. Кроме того, необходимо принимать во внимание процесс деления ядерного топлива, присутствующего в качестве загрязнителя на омываемых натрием поверхностях тепловыделяющих элементов.

Поведение продуктов деления, в частности выход из топлива в ЖМТ, определяется их растворимостью в натрии и летучестью. Можно выделить следующие группы нуклидов: сильнолетучие, среднелетучие, летучие в условиях окисления, слаболетучие, нелетучие (табл. 4.12).

Выход из топлива максимален для радионуклидов первых двух групп. Выход слаболетучих и нелетучих продуктов деления не превышает 0,1—0,5 %.

С увеличением удельной мощности активной зоны и ее энергонапряженности выход продуктов деления под оболочку твэлов и в натриевый теплоноситель (при негерметичности оболочек) растет.

Таблица 4.12. Характеристика летучести продуктов деления

| Группа радионуклидов           | Элемент       | Температура кипения, К | Радионуклиды с периодом полураспада более 1 ч   |
|--------------------------------|---------------|------------------------|---|
| Сильнолетучие                  | Kr            | 120                    | $^{83m}\text{Kr}$ , $^{85}\text{Kr}$ , $^{85m}\text{Kr}$ , $^{88}\text{Kr}$ , $^{87}\text{Kr}$                          |
|                                | Xe            | 165                    | $^{131m}\text{Xe}$ , $^{135m}\text{Xe}$ , $^{133}\text{Xe}$ , $^{135}\text{Xe}$   |
|                                | Br            | 332                    | $^{82}\text{Br}$  |
|                                | I             | 386                    | $^{131}\text{I}$ , $^{132}\text{I}$ , $^{133}\text{I}$ , $^{135}\text{I}$   |
|                                | Cs            | 963                    | $^{134}\text{Cs}$ , $^{136}\text{Cs}$ , $^{137}\text{Cs}$   |
|                                | Rb            | 978                    | $^{84}\text{Rb}$ , $^{86}\text{Rb}$   |
|                                | Te            | 1263                   | $^{125m}\text{Te}$ , $^{127m}\text{Te}$ , $^{127}\text{Te}$ , $^{129}\text{Te}$ , $^{131}\text{Te}$ , $^{132}\text{Te}$ |
|                                | Среднелетучие | Sb                     | 1908  |
| Ru                             |               | 4473                   | $^{103}\text{Ru}$ , $^{106}\text{Ru}$   |
| Tc                             |               | 4873                   | $^{99m}\text{Tc}$   |
| Mo                             |               | 4903                   | $^{99}\text{Mo}$  |
| Летучие в окисленном состоянии | Sr            | 1657                   | $^{89}\text{Sr}$ , $^{90}\text{Sr}$ , $^{91}\text{Sr}$  |
|                                | Ba            | 1913                   | $^{140}\text{Ba}$   |
| Слаболетучие                   | Sm            | 1943                   | $^{151}\text{Sm}$ , $^{153}\text{Sm}$ , $^{156}\text{Sm}$   |
|                                | Pm            | 2970                   | $^{147}\text{Pm}$ , $^{149}\text{Pm}$   |
| Нелетучие                      | Pr            | 3273                   | $^{143}\text{Pr}$ , $^{145}\text{Pr}$   |
|                                | Y             | 3173                   | $^{90}\text{Y}$ , $^{91}\text{Y}$ , $^{92}\text{Y}$   |
|                                | Nd            | 3743                   | $^{147}\text{Nd}$   |
|                                | La            | 3533                   | $^{140}\text{La}$   |
|                                | Zr            | 4613                   | $^{95}\text{Zr}$  |
|                                | Nb            | 5033                   | $^{95m}\text{Nb}$ , $^{95}\text{Nb}$  |

Выход газообразных продуктов деления ( $\eta$ , %) можно ориентировочно оценить с помощью соотношения

$$\eta = 100 (P_{\text{твэл}} - P_T) / P_{\text{твэл}}$$

где  $P_{\text{твэл}}$  — давление газов под оболочкой твэла до разгерметизации;  $P_T$  — давление ЖМТ на оболочку твэла.

Поведение радионуклидов — продуктов деления в контурах различно. Газообразные продукты деления, и в первую очередь РБГ, довольно быстро (для радионуклидов Хе в течение нескольких часов) концентрируются в газовых полостях контуров, определяя удельную активность защитного газа. Радионуклиды иода переходят в газовую фазу в меньшей степени и с меньшей скоростью. Изотопы  $^{131}\text{I}$ ,  $^{134}\text{Cs}$ ,  $^{136}\text{Cs}$ ,  $^{137}\text{Cs}$  слабо захватываются поверхностью. Радионуклиды цезия находятся преимущественно в натрии.

Отмечаемые в практике эксплуатации быстрых реакторов случаи преимущественного удержания радионуклидов цезия поверхностями оборудования связаны, как правило, с присутствием в жидкометаллическом теплоносителе и осаждением на поверхностях примесей, сорбирующих радионуклиды цезия. Следует отметить также, что при испарении натрия обогащается цезием. В связи с этим пленочные отложения натрия на поверхностях газовых полостей имеют высокую удельную активность по цезию. Соотношение количеств радионуклидов  $^{134}\text{Cs}$  и  $^{137}\text{Cs}$  определяется жесткостью спектра нейтронов в активной зоне реактора. В реакторах с жестким нейтронным спектром (например, в реакторах БОР-60 и Rapsodie) преобладает  $^{137}\text{Cs}$ . В крупных энергетических реакторах, для которых характерен смягченный спектр нейтронов, радионуклиды  $^{134}\text{Cs}$  и  $^{137}\text{Cs}$  образуются в сопоставимых количествах.

Слаболетучие и нелетучие продукты деления ядерного топлива ( $^{140}\text{Ba}$  —  $^{140}\text{La}$ ,  $^{95}\text{Zr}$  —  $^{95}\text{Nb}$  и др.), перешедшие в теплоноситель из тепловыделяющих элементов, удерживаются натрием слабо и концентрируются на поверхностях оборудования.

**Активация теплоносителя и его примесей.** Радионуклидом, определяющим радиационную опасность находящихся в эксплуатации реакторов, является  $^{24}\text{Na}$ . Долгоживущий изотоп  $^{22}\text{Na}$  присутствует в контурах в значительно меньших количествах, но после нескольких дней выдержки этот нуклид становится определяющим. Удельная активность нуклидов  $^{23}\text{Ne}$  и  $^{20}\text{F}$  обычно не превышает  $(5 \div 10) \cdot 10^4$  МБк/кг.

Из долгоживущих нуклидов, образующихся в натрии при активации находящихся в нем примесей, наибольшей активностью обладают  $^{110m}\text{Ag}$ ,  $^{65}\text{Zn}$ ,  $^{124}\text{Sb}$ ,  $^{134}\text{Cs}$ .

Существенный вклад в загрязнение теплоносителя вносят радионуклиды коррозионного происхождения  $^{54}\text{Mn}$ ,  $^{58}\text{Co}$ ,  $^{60}\text{Co}$ ,  $^{110m}\text{Ag}$ .

Благодаря селективному вымыванию марганца из конструкционных материалов активность нуклида  $^{54}\text{Mn}$  обычно превышает активность нуклидов  $^{58}\text{Co}$  и  $^{60}\text{Co}$  и может достигать 1—10 МБк/кг. Источником радионуклида  $^{110m}\text{Ag}$ , относимого к группе радионуклидов коррозионного происхождения, являются примеси серебра

в нержавеющей стали. Количество этих примесей невелико; так, для стали X18H9T содержание серебра не превышает  $2 \cdot 10^{-4} \%$ . Однако благодаря хорошей растворимости серебра в натрии и большому сечению захвата нейтронов (см. табл. 4.11) активность натриевого теплоносителя по  $^{110m}\text{Ag}$  достигает достаточно высоких значений.

Среди других встречающихся в контурах с ЖМТ радионуклидов коррозионного происхождения можно отметить  $^{51}\text{Cr}$ ,  $^{59}\text{Fe}$ ,  $^{65}\text{Zn}$ . Их активность обычно ниже активности радионуклидов марганца, кобальта, серебра.

В общем случае можно считать, что суммарная удельная активность теплоносителя по продуктам коррозии близка к его удельной активности по долгоживущим продуктам активации самого теплоносителя.

Активированные продукты коррозии откладываются на рабочих поверхностях и образуют плотные кристаллические пленки. Средняя скорость роста пленок составляет около 1 мкм/год. Основу пленок, состоящих из отложений продуктов коррозии в зонах высоких температур, при малом содержании кислорода в натрии составляют карбиды  $\text{Me}_{23}\text{C}_6$  ( $\text{Me} = \text{Cr}, \text{Fe}$ ) с небольшим включением оксидов металлов. В зонах низких температур преобладают пленки, основу которых помимо карбидов составляют частицы металлов, входящих в состав конструктивных материалов (железо, никель, хром, кобальт и др.).

**Поведение радионуклидов в контурах.** Радионуклиды хорошо растворимых в натрии металлов ( $^{134}\text{Cs}$ ,  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{124}\text{Sb}$ ,  $^{110m}\text{Ag}$ ) накапливаются преимущественно в теплоносителе. Радионуклиды плохо растворимых в натрии металлов осаждаются на поверхностях. К таким радионуклидам относятся упомянутые выше нуклиды коррозионного происхождения  $^{54}\text{Mn}$ ,  $^{58}\text{Co}$ ,  $^{60}\text{Co}$ ,  $^{55}\text{Fe}$ ,  $^{59}\text{Fe}$ , а также радионуклиды — продукты деления  $^{140}\text{Ba}$  —  $^{140}\text{La}$ ,  $^{137m}\text{Ba}$  (дочерний радионуклид в паре  $^{137}\text{Cs}$  —  $^{137m}\text{Ba}$ ).

В отличие от радионуклидов кобальта и железа изотоп  $^{54}\text{Mn}$  мигрирует в холодные части контура и осаждается в них. Сорбция этого нуклида поверхностью в значительной степени определяется температурой. Так, понижение температуры с 873 до 653 К увеличивает скорость осаждения  $^{54}\text{Mn}$  в 5—10 раз. Аналогичное поведение прослеживается и для нуклидов  $^{140}\text{Ba}$  —  $^{140}\text{La}$ ,  $^{95}\text{Nb}$ . Изотопы кобальта концентрируются преимущественно в участках контуров с высокой температурой и высокими скоростями прокачки натриевого теплоносителя. О равномерном распределении кобальта по контуру свидетельствует лишь опыт реактора Rapsodie.

Радионуклиды железа и в меньшей степени хрома концентрируются в горячих участках контура, в частности на стенках трубопроводов, выходящих из активной зоны.

Количество (и состав) загрязнений определяется длительностью эксплуатации реактора, герметичностью твэлов, а также другими факторами и может составлять от нескольких десятков до нескольких десятков тысяч (для участков максимального концентрирова-

ния) МБк/м<sup>2</sup>. Так, в реакторах БР-10, БОР-60, максимальное значение поверхностного загрязнения радионуклидами коррозионного происхождения составляет соответственно 0,74 и 4 ГБк/м<sup>2</sup>. Дренаж контура, проводимый после останова реактора и длительного охлаждения (10—20 дней), снижает мощность дозы в боксах основного оборудования первого контура не более чем в 2—3 раза. При этом мощность дозы может достигать нескольких сотен, а в ряде случаев — нескольких тысяч микрорентген в секунду.

Несмотря на то что радионуклиды цезия удерживаются натриевым теплоносителем, часть их захватывается поверхностью оборудования в процессах сорбции и соосаждения с находящимися в теплоносителе примесями. Количество цезия в отложениях определяется продолжительностью контакта конструкционных материалов с теплоносителем (табл. 4.13) и степенью загрязненности натрия

Таблица 4.13. Вклад радионуклидов, содержащихся в отложениях первого контура реактора БОР-60, в общий  $\gamma$ -фон (через 15 сут после останова реактора)

| Дата измерения | Вклад $\gamma$ -излучения отдельных радионуклидов, % |                  |                                      |                                    |                                       |                   |
|----------------|--|------------------|--------------------------------------|------------------------------------|---------------------------------------|-------------------|
|                | <sup>60</sup> Co                                     | <sup>54</sup> Mn | <sup>140</sup> Ba— <sup>140</sup> La | <sup>95</sup> Zr— <sup>95</sup> Nb | <sup>137</sup> Cs— <sup>137m</sup> Ba | <sup>134</sup> Cs |
| 03.1972        | 16/47  | 12/34            | 2,4/47                               | 4,8/9,4                            | —/1,8                                 | —/1,8             |
| 08.1972        | 6,2/7,9  | 2,1/2,6          | 54/70                                | 12,5/17,4                          | —/1,4                                 | —/0,5             |
| 03.1973        | 4,9/8  | 2,4/4            | 31/53,5                              | 15,7/28                            | —/4,7                                 | —/1,4             |
| 10.1973        | 4,5/14,2   | 5,2/16           | 6,4/19                               | 9,5/30                             | —/15                                  | —/4,7             |
| 02.1974        | 1,6/5  | 14/4,5           | 20/62                                | 2,1/5,8                            | —/18                                  | —/3,6             |
| 08.1974        | 1,7/8,6  | 3/16             | 3,7/20                               | 2,6/11,3                           | —/35                                  | —/7,1             |

Примечание. Числитель — вклад  $\gamma$ -излучения нуклидов в общий  $\gamma$ -фон до дренажа натрия из контура, знаменатель — вклад после дренажа.

этим радионуклидом. Длительный контакт стали с натрием, содержащим <sup>137</sup>Cs и <sup>134</sup>Cs, сопровождается диффузией радионуклидов цезия в сталь на глубину до нескольких микрометров. Приблизительно на такую же глубину в холодных частях контура диффундирует <sup>54</sup>Mn. Глубина проникновения его в сталь в горячих участках контура достигает 15—25 мкм.

Накопленный опыт эксплуатации реакторов с натриевым теплоносителем указывает на малую вероятность загрязнения жидкометаллического теплоносителя ядерным топливом. Очевидно, это связано с малой растворимостью урана, плутония и их соединений в натрии реакторной чистоты (см. рис. 4.7), а также с ограниченным количеством дефектных тепловыделяющих элементов. Нуклиды ядерного топлива слабо удерживаются натрием и преимущественно концентрируются на поверхностях контурного оборудования. Эти радионуклиды не обладают жестким проникающим излучением, поэтому при нормальной эксплуатации энергетической установки они не представляют большой опасности. Однако возможность присутствия высокотоксичных  $\alpha$ -излучателей необходимо принимать во внимание при разгерметизации контуров и проведении ремонтных работ.

В процессе эксплуатации реакторов с герметичной активной зоной радиационная опасность определяется в основном жестким  $\gamma$ -излучением короткоживущего радионуклида  $^{24}\text{Na}$ . При большом количестве дефектных твэлов значительный вклад в активность теплоносителя, а также в активность защитного газа вносят продукты деления  $^{131}\text{I}$ ,  $^{137}\text{Cs}$  и другие радионуклиды. Как правило, радионуклиды коррозионного происхождения не определяют радиационную обстановку контуров работающего реактора.

Останов реактора и его охлаждение в течение времени, достаточного для распада большей части  $^{24}\text{Na}$  и других короткоживущих изотопов (10—15 сут), приводят к изменению состава радионуклидов, определяющих радиационную обстановку. В этом случае наибольший вклад вносят  $^{22}\text{Na}$ ,  $^{110m}\text{Ag}$ ,  $^{65}\text{Zn}$ , которые содержатся в теплоносителе и определяют его удельную активность при герметичности активной зоны, а также радионуклиды коррозионного происхождения  $^{54}\text{Mn}$ ,  $^{60}\text{Co}$ , концентрирующиеся на поверхностях оборудования и определяющие уровень их загрязненности. Вклад продуктов коррозии возрастает с увеличением времени эксплуатации реакторов.

Негерметичность активной зоны приводит к дополнительному загрязнению теплоносителя и в меньшей мере поверхностей радионуклидами — продуктами деления. Вклад этих радионуклидов в радиационную опасность охлажденных контуров достаточно высок и в случае разгерметизации активной зоны может быть определяющим.

**Тритий в контурах ЯЭУ с натриевым теплоносителем.** Одной из проблем, возникающих при эксплуатации ЯЭУ с натриевым теплоносителем, является проблема образования, переноса по контурам и выноса в окружающую среду радионуклида  $^3\text{H}$ . Радиотоксичность трития невысока. В соответствии с действующими в СССР нормами радиационной безопасности (НРБ-76) тритий относится к группе Г радиационной опасности, его предельно допустимая для газообразного состояния концентрация в воздухе помещений рабочей зоны АЭС составляет  $2,0 \cdot 10^{-6}$  Ки/л ( $74 \text{ МБк/м}^3$ ). Однако, как показывают оценочные данные (табл. 4.14), количество трития,

Таблица 4.14. Источники и расчетная скорость образования трития в системах реактора EBR-2

| Источник трития                    | Ожидаемая скорость образования, ГБк/(МВт·год) | Источник трития                            | Ожидаемая скорость образования, ГБк/(МВт·год) |
|------------------------------------|---|--|---|
| Деление ядерного топлива           | $(7,4 \div 14,8) \cdot 10^2$                  | Примеси лития в натриевом теплоносителе    | $< 3,15$                                      |
| Активация в регулирующих стержнях* | $24,3 \cdot 10^2$                             | Примеси бора в топливе и оболочках твэлов  | 22,2  |
| Примеси в натриевом теплоносителе  | $< 2,59$                                      | Примеси лития в топливе и оболочках твэлов | $< 51,8$                                      |

\* Тритий полностью остается в регулирующих стержнях.

образующегося в контурах ЯЭУ с натриевым теплоносителем, велико.

Кроме того, необходимо учитывать, что тритий распадается довольно медленно ( $T_{1/2}=12,3$  года). Тритий является чрезвычайно мягким  $\beta$ -излучателем ( $E=0,018$  МэВ). По этой причине радиометрический контроль трития затруднен.

Существует еще одна причина, заставляющая обращать на тритий особое внимание, — тритий обладает большой проникаемостью через конструкционные материалы (рис. 4.9).

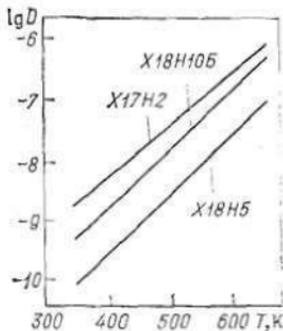


Рис. 4.9. Коэффициенты диффузии трития в сталях

Основным потенциально опасным источником трития служит тройное деление ядерного топлива. Образовавшийся при этом тритий диффундирует через топливо и материал оболочки или через дефекты оболочки твэла непосредственно переходит из топлива в теплоноситель, переносится натрием по контуру, попадает в защитный газ, диффундирует через стенки теплообменников между первым и вторым контурами, а затем, после переноса натрием по второму контуру, диффундирует через материал теплообменного оборудования в водный теплоноситель, циркулирующий по третьему контуру. Таким образом, тритий разносится по всем системам ЯЭУ и, кроме того, попадает во внешнюю среду. По этой причине тритию должно быть уделено особое внимание при рассмотрении радиационной обстановки и выборе методов очистки теплоносителя и поверхностей оборудования от радиоактивных загрязнений.

#### 4.1.6. МЕТОДЫ ОЧИСТКИ НАТРИЕВОГО ТЕПЛОНОСИТЕЛЯ

Очистка натриевого теплоносителя от примесей (в том числе и радиоактивных) может осуществляться различными методами. Наиболее широкое применение находят следующие: дистилляция, фильтрация теплоносителя через механические фильтры при высоких температурах, очистка с помощью охлаждаемых графитовых и специальных геттерных ловушек.

Удаление примесей и загрязнений из жидкометаллического теплоносителя проводится во время заполнения контуров, при «обкатке» контуров с неработающей активной зоной, в процессе эксплуатации реакторов.

Дистилляция позволяет достичь высокой чистоты натрия практически по всем примесям, в том числе и по таким трудно удаляемым, как цезий, калий. Однако применимость этого метода для очистки больших количеств теплоносителя сдерживается малой производительностью и высокой стоимостью дистилляции.

Фильтрация теплоносителя при высоких температурах осуществляется с помощью механических фильтров различной конструкции. В качестве фильтрующего материала используется плотная металлическая сетка (ткань), спеченные пористые металлы и т. д. Этот вид очистки может сочетаться с дополнительным введением в теплоноситель слаборастворимых добавок (например, титана, циркония и их соединений), обладающих способностью сорбировать на себе другие примеси. Недостатком метода является малая эффективность очистки от хорошо растворимых в натрии примесей.

Очистка с помощью холодных ловушек получила наиболее широкое применение на ЯЭУ с натриевым теплоносителем. Сущность очистки заключается в уменьшении растворимости примесей в натрии при снижении температуры теплоносителя, их переходе в твердофазное состояние с последующим удержанием примесей фильтрующим материалом. Охлаждение очищаемого натрия производится до 393—413 К или более высоких температур. Охлаждающий агент — воздух, сплав натрия — калий, натрий и другие теплоносители.

Холодные (или охлаждаемые) ловушки разделяются на диффузионные и циркуляционные.

В диффузионных ловушках специально организованная циркуляция очищаемого теплоносителя отсутствует. По конструкции этот тип ловушек представляет собой тупиковую трубу, соединенную с основной магистралью и охлаждаемую снаружи хладагентом. Кристаллизация примесей, обусловленная уменьшением растворимости при понижении температуры, происходит на охлаждаемых поверхностях. По мере заполнения ловушки зона охлаждения может смещаться ближе к основной магистрали. В результате достигается почти полное насыщение объема ловушки примесями. Перемещение примесей из протекающего по магистрали потока теплоносителя в ловушку происходит за счет конвективной, молекулярной и термической диффузии.

Условия достижения максимальной эффективности диффузионной ловушки: а) наибольший градиент температур и самая низкая температура в ловушке должны создаваться в зоне отложения осадка; б) в основной магистрали, по которой протекает теплоноситель и к которой подсоединена ловушка, должен поддерживаться турбулентный режим течения натрия. Рекомендуемые соотношения длины ловушки и ее диаметра составляют от 3 до 6.

Основной недостаток диффузионной охлаждаемой ловушки заключается в ее малой производительности. Этот недостаток устраняется введением принудительной циркуляции теплоносителя через холодную ловушку и использованием в ее конструкции фильтрующих элементов, т. е. переходом к циркуляционным холодным ловушкам.

В холодных циркуляционных ловушках охлажденный теплоноситель прокачивается через фильтрующий материал. Конструкции таких ловушек разнообразны (рис. 4.10—4.12). Холодная ловушка, установленная в первом контуре реактора Phenix, представляет со-

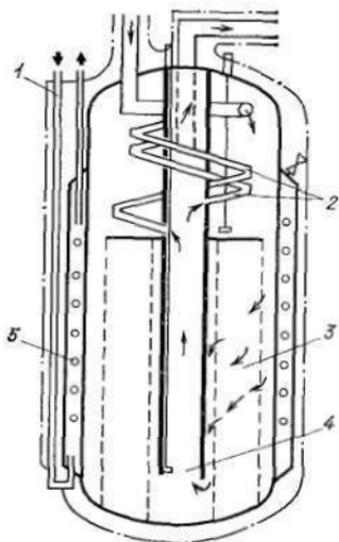


Рис. 4.10. Холодная ловушка первого контура реактора Phenix:

1 — органическая жидкость; 2 — внутренний экономайзер; 3 — фильтр; 4 — холодный участок; 5 — рубашка с охлаждением органической жидкостью

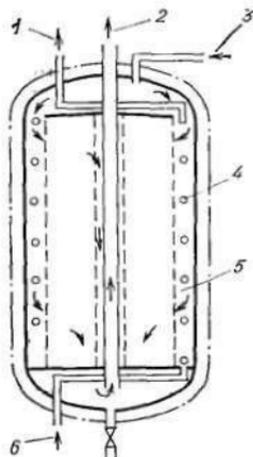


Рис. 4.11. Холодная ловушка второго контура реактора Phenix:

1 — выход органической жидкости; 2 — выход натрия; 3 — вход натрия; 4 — рубашка охлаждения; 5 — фильтр; 6 — вход органической жидкости

бой сосуд с двойной стенкой. Зазор между стенками заполнен промежуточным теплоносителем — эвтектикой натрия — калий. Отвод тепла из ловушки производится органическим теплоносителем, который прокачивается по трубчатке, омываемой эвтектикой Na — K. Холодные ловушки второго контура этого же реактора (рис. 4.11) не имеют промежуточного охлаждения эвтектикой и встроены в ловушку экономайзера.

В конструкции ловушки реактора БОР-60 (рис. 4.12) предусмотрена большая по объему зона отстоя теплоносителя, совпадающая с зоной его охлаждения. Зона фильтрации выполнена из нескольких параллельных секций.

Вместимость холодных циркуляционных ловушек по удерживаемым загрязнениям достигает 25—45 % их объемов. Отключение ловушек производится при достижении максимально допустимого перепада давления. Для увеличения грязеемкости фильтрующие насадки в первых по ходу теплоносителя слоях делают менее плотными, чем в последующих. Фильтрующий материал аналогичен материалам фильтров для высокотемпературной очистки.

Эффективность очистки натрия холодными ловушками определяется растворимостью примесей.

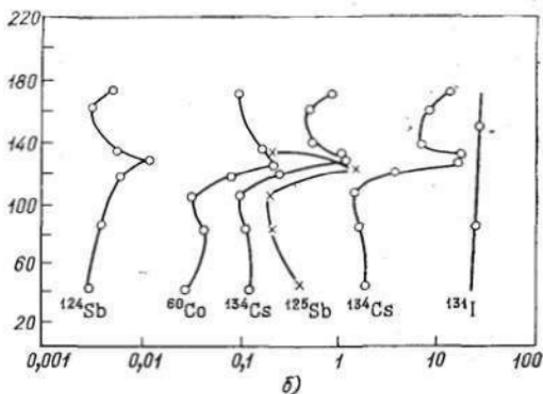
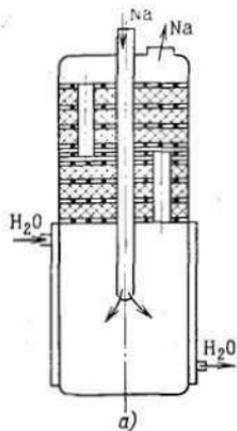


Рис. 4.12. Холодная ловушка реактора БОР-60 (а) и распределение в ней радионуклидов (б)

Производительность ловушки выбирают с учетом объема натрия в контуре, его чистоты, скорости перехода продуктов коррозии и других загрязнений в теплоноситель, радиационной обстановки в контуре, а также с учетом других факторов. Холодная ловушка первого контура реактора FFTF имеет производительность  $19 \text{ м}^3/\text{ч}$  при объеме натрия в контуре  $473 \text{ м}^3$ . В каждой из трех петель второго контура этого реактора установлена холодная ловушка производительностью  $3,3 \text{ м}^3/\text{ч}$  при объеме натрия в петле  $68 \text{ м}^3$ . Емкость ловушек по кислороду соответственно составляет  $120$  и  $59 \text{ кг}$ . Производительность ловушки первого контура реактора KNK составляет  $1 \text{ м}^3/\text{ч}$  при общем содержании  $32,3 \text{ т}$  натрия в контуре.

Помимо удаления водорода, кислорода, углерода и других примесей холодные ловушки позволяют поддерживать удовлетворительную радиационную обстановку в контурах, так как эффективно удаляют из теплоносителя радионуклиды  $^{124}\text{Sb}$ ,  $^{125}\text{Sb}$ ,  $^{131}\text{I}$ ,  $^{60}\text{Co}$ ,  $^{65}\text{Zn}$ ,  $^3\text{H}$ , а также радионуклиды других элементов. В меньшей степени задерживаются изотопы  $^{54}\text{Mn}$  и  $^{137}\text{Cs}$ . Представляющий большую радиационную опасность радионуклид  $^{137}\text{Cs}$  эффективно улавливается холодными ловушками только в присутствии значительного количества неактивных, например углеродсодержащих, примесей.

При петлевой компоновке оборудования штатные холодные ловушки устанавливаются на байпасных магистралях в петлях. В случае интегральной (баковой) компоновки первого контура ловушки могут размещаться как в корпусе реактора (в баке), так и вне его с включением во вспомогательный контур.

Заполненные примесями холодные ловушки могут консервиро-

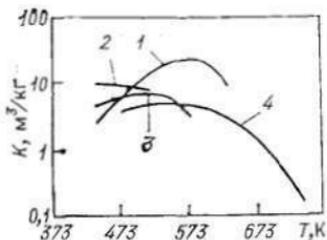
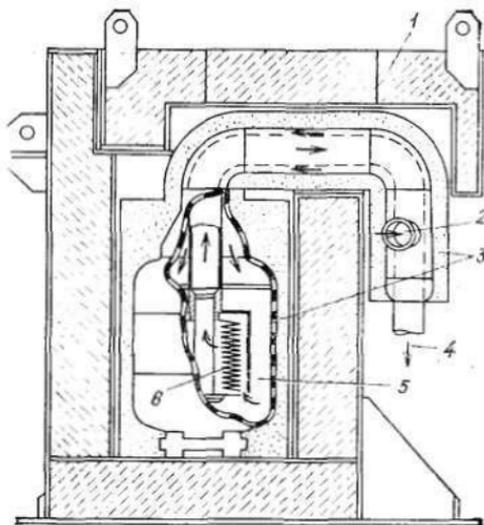


Рис. 4.13. Температурная зависимость коэффициентов распределения  $^{137}\text{Cs}$  между натрием и МПГ-6 (1), МПГ-8 (2), СУ-200 (3) и ПГИ (4)

Рис. 4.14. Графитовая ловушка реактора EBR-2:

1 — свинцовая защита; 2 — вход натрия (из экономайзера); 3 — изоляция; 4 — выход натрия (в холодную ловушку); 5 — пористый стеклографит; 6 — фильтр из спеченной нержавеющей стали



ваться, удаляться или использоваться вторично после проведения регенерации.

Графитовые ловушки обладают высокой эффективностью по нуклидам цезия. На рис. 4.13 приведены значения экспериментально определенных коэффициентов распределения  $^{137}\text{Cs}$  в системе натрий — углеграфитовый материал,  $\text{м}^3/\text{кг}$ :

$$K = A_{\text{тв}}/A_{\text{ж}},$$

где  $A_{\text{тв}}$  и  $A_{\text{ж}}$  — удельная активность  $^{137}\text{Cs}$  в твердой, Бк/кг, и жидкой, Бк/ $\text{м}^3$ , фазах.

Хорошую сорбируемость цезия графитовыми и углеграфитовыми материалами можно объяснить образованием термодинамически устойчивых цезий-графитовых соединений с общей формулой  $\text{C}_x\text{Cs}$ ;  $x$  может принимать значения 24, 36, 48, 60, 72. Растворимость графита и углеграфитовых соединений в натрия мала.

К настоящему времени предложен и опробован в промышленных масштабах ряд конструкций графитовых ловушек.

В ловушке реактора EBR-2 (рис. 4.14) в качестве фильтрующего материала используется пористый стеклографит RVC. Вынос стеклографита с очищенным от цезия натриевым теплоносителем предотвращается установкой плотного (с диаметром пор 35 мкм) фильтра из спеченной нержавеющей стали с площадью фильтрации  $0,46 \text{ м}^2$ . В ловушку загружали  $0,01 \text{ м}^3$  фильтрующего материала RVC с площадью поверхности  $370 \text{ м}^2$ . За 27 дней эксплуатации ловушки через нее пропустили около  $3 \cdot 10^3 \text{ м}^3$  (приблизительно 10 контурных объемов) теплоносителя. При этом ловушкой задержано  $5,55 \text{ ТБк}$  (около 150 Ки) радионуклидов  $^{137}\text{Cs}$  и  $^{134}\text{Cs}$ . Эффективность улавливания цезия при 463 К достигала 90%. При-

существование примесей оксидов и гидридов ряда металлов в теплоносителе не препятствовало сорбции цезия на углеродистом материале. Рекомендуемая температура эксплуатации ловушки 463 К.

Высокую эффективность удаления нуклидов цезия из натриевого теплоносителя имели также графитовые ловушки, прошедшие испытания на реакторах Rapsodie, БОР-60, БР-10. В двух последних реакторах опробованы ловушки оригинальной конструкции (рис. 4.15). Эти ловушки размещаются либо в штатном корпусе ТВС, либо в цилиндрической трубе с головкой и хвостовиком штатной ТВС (реактор БР-10). Такая конструкция позволяет легко извлекать отработанные ловушки с использованием штатной системы перегрузки ТВС. В ловушке реактора БР-10 использовали изотропный пирографит (ПГИ) и активированный уголь.

Геттерные ловушки предназначены для селективного удержания ряда нуклидов, в первую очередь радионуклидов, слабо улавливаемых холодными или графитовыми ловушками, например радионуклидов коррозионного происхождения. Такой ловушкой является никелевый геттер, селективный по  $^{54}\text{Mn}$ ,  $^{65}\text{Zn}$ , и в меньшей мере по  $^{60}\text{Co}$ . Фильтрующим материалом может служить никелевая фольга, фольга или пластинки из нержавеющей стали, покрытые слоем никеля толщиной в несколько десятков микрон, а также выполненные из никеля элементы — кольца, иглы, шарики и т. п.

По конструкции геттерные ловушки аналогичны высокотемпературным фильтрам. Однако возможны и другие конструктивные решения. Так, в геттерной ловушке, прошедшей испытания на реакторе EBR-2, никелевая фольга толщиной 130 мкм размещается в верхней части штатной ТВС. В течение 6000 ч эксплуатации улавливалось около 75—90 % радионуклидов  $^{54}\text{Mn}$  и  $^{60}\text{Co}$ , а также (в меньшей степени) радионуклиды  $^{140}\text{Ba}$ — $^{140}\text{La}$  и  $^{95}\text{Zr}$ — $^{95}\text{Nb}$ . Размещение геттеров непосредственно в активной зоне или вблизи от нее целесообразно в связи с улучшением сорбции при повышении температуры, и в связи с быстрым осаждением активированных продуктов коррозии на внутренних поверхностях контурного оборудования.

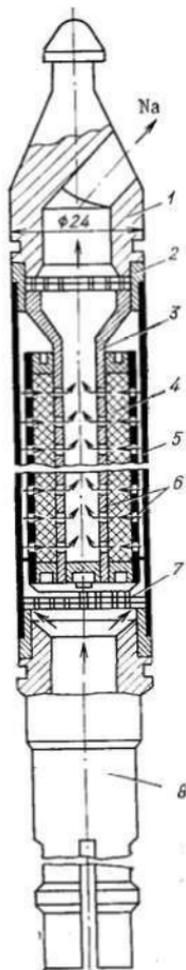


Рис. 4.15. Фильтр-ловушка радионуклидов цезия реактора БР-10: 1 — головка; 2 — сетка фильтровальная; 3 — конус; 4 — углеродный материал; 5 — корпус; 6 — трубки перфорированные; 7 — фиксатор центрирующий; 8 — хвостовик

Можно ожидать, что ловушки-геттеры, так же как и графитовые ловушки, получат в дальнейшем широкое распространение. Их внедрение на мощных современных ЯЭУ с натриевым теплоносителем позволит не только улучшить радиационную обстановку контуров, но и увеличить процент выгорания топлива, что благоприятно скажется на экономических показателях эксплуатации ЯЭУ.

#### 4.1.7. ОЧИСТКА ЗАЩИТНОГО ГАЗА

В защитную газовую систему реактора входят газовый объем реактора и газовые полости циркуляционных насосов. При нормальной эксплуатации реактора давление в этих частях газовой системы поддерживают одинаковым. Обычно это давление превышает атмосферное на 0,01—1 кПа, что позволяет предотвратить попадание воздуха в первый контур через неплотности в крышке реактора. Основная функция газовой системы — защита натриевого теплоносителя от окисления содержащимся в воздухе кислородом, а также предотвращение попадания в теплоноситель различных примесей, например влаги из атмосферы. В качестве защитного газа обычно используют тяжелый, хорошо удерживаемый в контуре химически инертный аргон, реже — гелий. К чистоте защитного газа предъявляются жесткие требования (см. табл. 4.8). В процессе эксплуатации реактора с герметичной активной зоной радиоактивность защитного газа определяется радионуклидом  $^{41}\text{Ar}$  — продуктом активации аргона, а также короткоживущим нуклидом  $^{23}\text{Ne}$ , переходящим из теплоносителя в газовое пространство, и не превышает обычно 1 ТБк/м<sup>3</sup>. Разгерметизация активной зоны сопровождается выходом в защитный газ большого количества изотопов ксенона и криптона.

Кроме того, в защитном газе возможно присутствие парообразного радиоактивного натрия, обогащенного цезием по сравнению с конденсированным натрием-теплоносителем.

Высокоэффективный защитный газ является дополнительным источником радиационной опасности, так как его утечка из контура может привести к радиоактивному загрязнению помещений и выбросу активности в воздушный бассейн.

Содержащийся в защитном газе парообразный натрий конденсируется на поверхностях оборудования в газовых полостях контура. Образующиеся пленки натрия и его соединений создают значительный  $\gamma$ -фон и, кроме того, затрудняют работу некоторых ответственных узлов и механизмов, например заклинивают поворотные пробки в крышке реактора, забивают коммуникационные линии защитного газа.

Очистка защитного газа может проводиться различными способами. Наиболее часто применяются криогенная и адсорбционная очистки в сочетании с длительной выдержкой радиоактивных благородных газов и других короткоживущих радионуклидов в адсорберах или специальных емкостях.

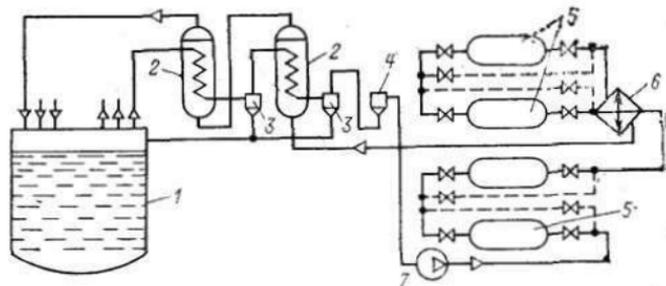


Рис. 4.16. Принципиальная схема адсорбционной СОГ для реактора электрической мощностью 1300 МВт:

1 — бак реактора; 2 — ловушка паров натрия; 3 — дренажный бак; 4 — фильтр; 5 — адсорберы; 6 — теплообменник; 7 — газодувка

Организация очистки защитного газа адсорбционным методом показана схематично на рис. 4.16. Адсорберы, через которые проходит очищаемый газ, заполнены активированным углем. По направлению потока газа его температуру снижают от 220 до 90 К, используя для этого фреон и жидкий азот. Активированный уголь сорбирует радиоактивные благородные газы. Коэффициент очистки аргона от радонуклида  $^{133}\text{Xe}$  достигает  $10^3$ . Адсорберам предшествуют конденсаторы-сепараторы. Скопденсированный в них натрий собирают в дренажных баках. Остаточный натрий удаляется из защитного газа механическим фильтром с плотной фильтрующей набивкой, выполненной из стойкого по отношению к натрию материала, например стальной стружки.

#### 4.1.8. КОНТРОЛЬ ЧИСТОТЫ НАТРИЕВОГО ТЕПЛОНОСИТЕЛЯ И ЗАЩИТНОГО ГАЗА

Методы контроля чистоты натриевого теплоносителя можно разделить на оперативные и неоперативные.

К первым относятся: контроль с помощью пробкового индикатора; контроль с использованием электрохимических ячеек (датчиков); контроль с использованием диффузионных ячеек.

Ко вторым относятся: анализ в лабораторных условиях с предварительным отбором проб; контроль по равновесным образцам-свидетелям.

Пробковый индикатор служит для контроля общей загрязненности теплоносителя. Принцип работы прибора заключается в следующем. Натрий прокачивается через индикатор, в котором он охлаждается до определенной температуры (рис. 4.17). Понижение температуры приводит к уменьшению растворимости примесей и их переходу в твердофазное состояние. Частицы примесей забивают мелкие отверстия индикатора — образуется пробка, расход натрия через прибор резко падает. Температуру, соответствующую

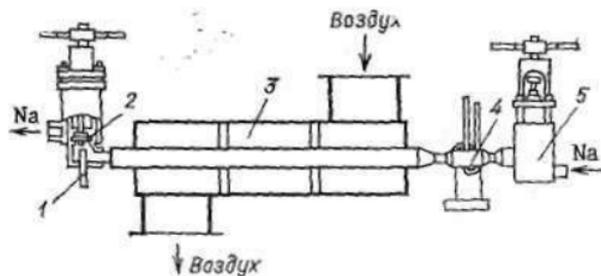


Рис. 4.17. Схема пробкового индикатора для натриевого теплоносителя:

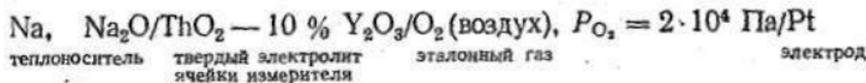
1 — термометр; 2 — клапан индикатора с отверстиями; 3 — теплообменник; 4 — расходомер; 5 — регулирующий вентиль

этому моменту, фиксируют как температуру закипания индикатора.

Пробковый индикатор может использоваться не только для определения температуры, при которой происходит закивание, но и в «следящем» режиме. В этом случае прокачиваемый через индикатор теплоноситель охлаждается до температуры, соответствующей закиванию при предельно допустимом загрязнении теплоносителя. Протекание натрия через индикатор с полным расходом при такой температуре указывает на достаточную чистоту теплоносителя.

Контроль чистоты теплоносителя с использованием электрохимических ячеек интенсивно развивается в последние годы. Примером ячейки такого рода является детектор кислорода, устройство которого показано на рис. 4.18.

Электронная схема ячейки следующая:



Твердый электролит в виде тигля запаян в стальную трубку и соединен с платиновым выводом. Перенос ионов кислорода через твердый электролит определяет разность потенциалов, возникающую на поверхностях электролита. Измеряя разность потенциалов, можно определять активность примеси (кислорода) в ЖМТ.

Разность потенциалов, возникающая в системе ячейка — равновесный теплоноситель, определяется по уравнению Нернста

$$E = \frac{RT}{2F} \ln \frac{P_{\text{O}_2}^{\text{сталь}}}{P_{\text{O}_2}^{\text{Na}}}, \quad (4.12)$$

где  $R$  — газовая постоянная;  $T$  — температура натрия (погруженного в натрий электрода);  $F$  — число Фарадея;  $P_{\text{O}_2}$  — парциальное давление кислорода.

Для ячейки приведенной конструкции

$$E = 1,94 - 1,577 \cdot 10^{-4} T - 9,913 \cdot 10^{-5} T \lg C_{\text{O}_2}, \quad (4.13)$$

где  $C_{\text{O}_2}$  — концентрация кислорода в натрии, мкг/кг. Рабочий диапазон определяемых с помощью ячейки концентраций кислорода 0—100 мкг/кг.

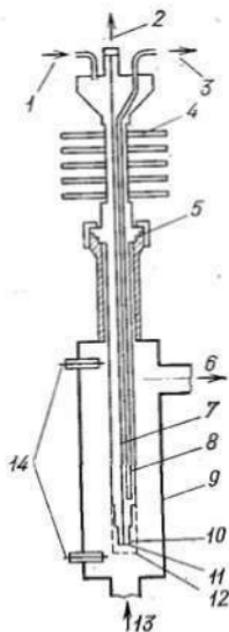


Рис. 4.18. Детектор кислорода:

1 — вход эталонного газа; 2 — электрическое соединение; 3 — выход эталонного газа; 4 — радиатор; 5 — конусное уплотнение; 6 — выход натрия; 7 — изолирующая трубка; 8 — стальная трубка; 9 — стальная оболочка; 10 — предохранительная оболочка; 11 — тигель электролита; 12 — платиновая проволока; 13 — вход натрия; 14 — термопара

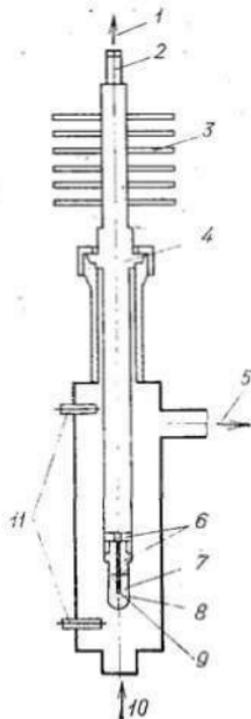
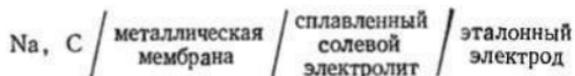


Рис. 4.19. Электрохимический детектор углерода:

1 — вольтметр; 2 — электрическое соединение; 3 — радиатор; 4 — конусное уплотнение; 5 — выход натрия; 6 — керамика; 7 — электролит из расплавленной соли; 8 — никелевая или железная мембрана; 9 — эталонный электрод; 10 — вход натрия; 11 — термопара

Аналогичный электрохимический детектор разработан и на углерод (рис. 4.19). Схема ячейки следующая:



Изготовленная из никеля или из армко-железа металлическая мембрана, отделяющая солевой электролит от натрия, проницаема для углерода. В качестве солевого электролита можно использовать эвтектику  $\text{LiCl} - \text{CaCl}_2$  или систему  $\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{Li}_2\text{CO}_3$ . Материал эталонного электрода — графит или литое железо.

Возникающая в ячейке разность потенциалов  $E$  определяется выражением

$$E = -1,983 - 10^{-4} \lg a_c, \quad (4.14)$$

где  $a_c$  — активность углерода в натрии.

Разработанные к настоящему времени электрохимические детекторы примесей в натрии имеют ряд недостатков: ячейки чувствительны к термоударам; велик процент выхода ячеек из строя, особенно в начальный период их эксплуатации; наблюдается дрейф сигнала и т. д.

Контроль чистоты теплоносителя с использованием диффузионных ячеек применяется для анализа теплоносителя на содержание некоторых примесей. В основе метода лежит диффузия примеси

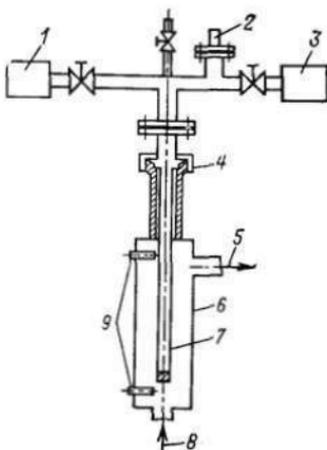


Рис. 4.20. Детектор водорода:

1 — ионный насос; 2 — ионизационный манометр; 3 — масс-спектрометр; 4 — конусное уплотнение; 5 — выход натрия; 6 — стальной корпус; 7 — никелевая трубка; 8 — вход натрия; 9 — термопара

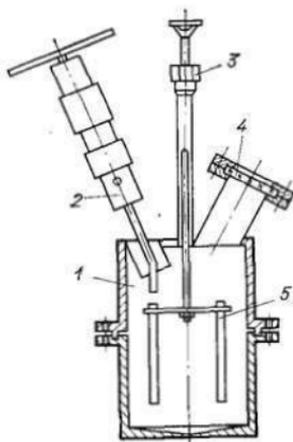


Рис. 4.21. Вакуумная камера для отбора проб:

1 — камера; 2 — вентиль; 3 — поворотное устройство; 4 — смотровое окно; 5 — ампула

через проницаемую мембрану в вакуумную полость. Значение диффузионного потока пропорционально концентрации примеси в теплоносителе. Наиболее широко известны диффузионные детекторы водорода. Схема одного из них представлена на рис. 4.20. Полый никелевый стержень погружен в анализируемый натрий. Толщина стенки стержня 0,5 мм, площадь поверхности 48 см<sup>2</sup>. Внутренняя полость стержня вакуумируется ионным насосом. Диффундирующий через никель водород определяют с помощью масс-спектрометра или ионизационного манометра. Используя диффузионный детектор, можно достаточно надежно определить концентрацию водорода в диапазоне 0,05—3 мкг/кг.

Имеются сообщения о разработке и испытаниях на реакторе диффузионного углеродного детектора. В этом приборе диффузионная мембрана выполнена из армо-железа. На внутренней стороне мембраны предварительным ее окислением создается слой вюститита. Диффундирующий из теплоносителя углерод взаимодействует с вюститом, образуя СО и СО<sub>2</sub>. Оксид и диоксид углерода захва-

тываются потоком инертного газа и проходят через слой диоксида меди. При этом CO полностью переходит в CO<sub>2</sub>. Концентрация диоксида углерода в инертном газе определяется с помощью хроматографа.

Отбор проб и их анализ различными инструментальными методами дают возможность получать достаточно полную информацию о качественном и количественном составе примесей в теплоносителе.

На рис. 4.21 приводится схема вакуумной камеры, предназначенной для отбора проб. Пробоотбору предшествует создание инертной атмосферы в камере. В инертной атмосфере производится от-

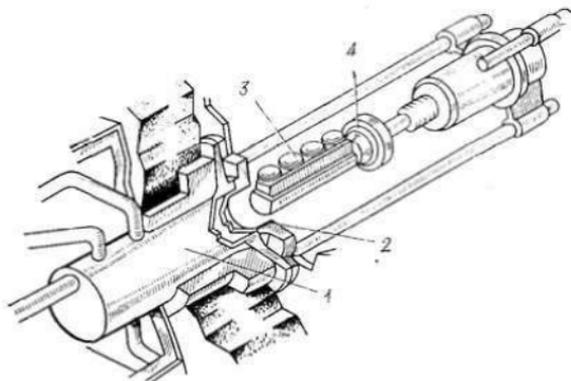


Рис. 4.22. Устройство для отбора проб теплоносителя первого контура реактора PFR:

1 — сосуд для отбора проб; 2 — гнездо для установки клапана; 3 — тигли; 4 — клапан сосуда для отбора проб

бор проб с помощью устройства, изображенного на рис. 4.22. Для этого пробоотборник помещается в перчаточный герметичный бокс, заполненный аргоном.

Некоторые конструкции пробоотборников позволяют совместить пробоотбор с дистилляционным методом анализа, суть которого состоит в вакуумной отгонке металла от находящихся в нем менее летучих примесей и последующем определении химическими методами примесей в остатке, образующемся при дистилляции пробы. Тигли и ампулы, в которые отбирается анализируемый ЖМТ, изготавливают из молибдена, никеля и других коррозионно-стойких материалов.

Равновесные образцы-свидетели (РОС) используются для контроля содержания в теплоносителе неметаллических примесей (кислорода, углерода, водорода). РОС, выполненные в виде фольги или проволоки, помещают в натриевый теплоноситель, где их выдерживают до достижения равновесного поглощения примесей, после чего извлекают из натрия и анализируют на содержание примеси. Выбор материала образцов-свидетелей определяется видом примеси. При контроле на содержание кислорода РОС изго-

товляют из ванадия, при контроле на содержание углерода — из сплавов железа с никелем или марганцем.

Контроль чистоты защитного газа осуществляется, как правило, методом газовой хроматографии. Контролируется содержание водорода, кислорода, азота, оксида и диоксида углерода, метана и других углеводородов. Чувствительность метода по анализируемым примесям составляет не менее  $10^{-4}$  %.

#### 4.1.9. ОБЕСПЕЧЕНИЕ БЕЗОПАСНОСТИ ЭКСПЛУАТАЦИИ РЕАКТОРОВ С НАТРИЕВЫМ ТЕПЛОНОСИТЕЛЕМ

Удаление натрия с поверхностей и дезактивация оборудования ЯЭУ с ЖМТ подробно описаны в гл. 5.

Использование натрия в качестве теплоносителя сопряжено со значительной пожароопасностью. Контакт воздуха с натрием, нагретым до 473 К и более высокой температуры и находящимся в емкости или вытекающим из емкости, сопровождается самовоспламенением жидкого металла. Мелкие капли натрия самовозгораются на воздухе и при более низкой температуре. Скорость горения и вынос натрия с продуктами горения пропорциональны температуре (табл. 4.15).

Таблица 4.15. Влияние температуры на скорость горения и вынос натрия

| Параметр  | Температура, К |       |       |       |      |
|---|----------------|-------|-------|-------|------|
|   | 573            | 673   | 773   | 873   | 973  |
| Скорость поверхностного горения, кг/(м <sup>2</sup> ·ч) | 20,5           | 23,8  | 28,0  | 33,8  | 41,5 |
| Доля натрия в дыме                                      | 0,115          | 0,115 | 0,115 | 0,133 | 0,25 |

Горение натрия сопровождается его саморазогревом. В отсутствие теплоизоляции температура основной массы горящего металла стабилизируется на уровне 923—973 К. Интенсивное термическое воздействие может привести к разрушению отдельных узлов оборудования и строительных конструкций.

Скорость гетерогенной реакции окисления натрия воздухом зависит также от размера поверхности раздела контактирующих фаз, т. е. от удельной поверхности металла: чем мельче размер капель натрия, тем больше скорость горения. Сгорание распыленного натрия имеет взрывной характер, в то время как металл, находящийся в емкостях, горит спокойно, с коротким пламенем. Взрывное горение сопровождается подъемом температуры и давления в помещении, в результате чего создается опасность выхода продуктов горения в соседние помещения.

Горение загрязненного радионуклидами натриевого теплоносителя приводит к резкому ухудшению радиационной обстановки в производственных помещениях: образующиеся при горении аэрозоли имеют высокую удельную активность, обусловленную радионуклидами натрия и других элементов. Наиболее легко переходят из теплоносителя в аэрозоли — продукты горения радионуклиды тех примесей, растворимость которых в натрии высока:  $^{137}\text{Cs}$  (вынос из сгоревшего натрия более 50 %),  $^{65}\text{Zn}$  (до 30 %),  $^{110\text{m}}\text{Ag}$  (до 15 %),  $^{131}\text{I}$  (около 10 %). Исключение составляет церий, растворимость которого мала, а вынос значителен — более 40 %. Неожиданно большой вынос церия объясняется окислением  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  в  $\text{CeO}_2$ , протекающим в процессе горения натрия. Другие радионуклиды — продукты коррозии и продукты деления выносятся в аэрозоли в незначительных количествах. Их выход не превышает 1—10 %.

Продукты горения натрия — аэрозольные частицы с размерами в несколько микрометров, состоящие из оксида, гидроксида, пероксида, карбоната и бикарбоната натрия, удерживаются в воздухе и медленно осаждаются на пол и стены помещений и на оборудование. Аэрозоли затрудняют действия персонала по выходу из опасной зоны и ликвидации пожара не только из-за высокой радиоактивности, но и вследствие высокой токсичности (ПДК по гидроксиду натрия 0,5, по оксиду натрия 2 мг/м<sup>3</sup>). Кроме того, аэрозоли резко снижают видимость — возникает так называемая дымовая опасность. При концентрациях аэрозольных продуктов сгорания натрия в воздухе, равных 50—100 мг/м<sup>3</sup>, видимость теряется полностью. Осевшие на оборудовании продукты горения и вещества, образующиеся при их взаимодействии с влагой, могут оказывать корродирующее воздействие на металл и, кроме того, разрушать неметаллы, например изолирующие полимерные материалы.

Вопросам обеспечения пожарной безопасности реакторов с натриевым теплоносителем уделяется большое внимание как на стадии проектирования, так и при их эксплуатации.

Принципиально суть всех противопожарных мероприятий сводится к выполнению следующих требований: максимально уменьшить количество горящего натрия; снизить или полностью ликвидировать подвод кислорода к поверхности металла; понизить путем организованного теплоотвода температуру натрия ниже температуры самовоспламенения.

Используются следующие технические приемы предупреждения и тушения натриевых пожаров: оперативная фиксация протечек теплоносителя датчиками типа «свеча», индикаторами дыма, термомпарами, фотометрами пламени и другими приборами и приспособлениями; создание защитных кожухов, закрывающих наиболее вероятные места протечек: фланцы, уплотнения и мембраны клапанов, участки, подверженные сильным тепловым напряжениям и т. п.; применение специальных поддонов с дренажом пролитого натрия в специальные резервуары-сборники; герметизация помещений, где размещено потенциально опасное оборудование, создание в них инертной атмосферы с содержанием кислорода менее 4 % путем первоначального заполнения инертным газом или по-

стоянкой продвки помещений инертным газом, например азотом; применение штатных средств тушения пожаров.

К последним относятся: стационарные порошковые системы, в которых в качестве огнегасящих порошков используются сода, песок, хлористый натрий, вермикулит и другие вещества; передвижные порошковые системы, например перемещаемые барабаны с порошком вместимостью несколько десятков литров, а также ручные порошковые огнетушители; покрытие полов помещений легкими, всплывающими в натрии огнегасящими порошками; системы объемного пожаротушения с использованием инертных газов (азота, аргона). Возможно также использование других систем и средств пожаротушения.

Радиоактивная загрязненность теплоносителя и поверхностей оборудования в значительной степени определяется герметичностью активной зоны. Поэтому контролю герметичности оболочек (КГО) твэлов уделяется большое внимание.

Общепринятыми в настоящее время являются следующие методы КГО: 1) контроль излучения запаздывающих нейтронов; 2) контроль концентрации газообразных продуктов деления, а также продуктов их распада в защитном газе работающего реактора. Эти первые два метода можно рассматривать как средство ранней диагностики нарушения герметичности активной зоны. Негерметичные твэлы удаляют из активной зоны; 3) контроль концентрации радионуклидов — продуктов деления в отобранных из контуров пробах теплоносителя; 4) индивидуальный контроль сборок на утечку газообразных и летучих радиоактивных продуктов деления после выгрузки сборок из активной зоны в герметичные контейнеры.

К числу наиболее вероятных причин выхода парогенератора из строя на ЯЭУ с жидкометаллическим теплоносителем относится попадание воды из третьего контура (контура высокого давления) во второй, натриевый контур (контур низкого давления).

Натрий бурно, с большим тепловыделением реагирует с водой. Скорость коррозии конструкционного материала в местах течи резко возрастает — наблюдается «разъедание» места течи. Кроме того, возникает опасность коррозионного разрушения трубок, находящихся рядом с аварийной трубкой парогенератора. Наблюдается также загрязнение теплоносителя второго контура различными водород- и кислородсодержащими примесями. В случае больших протечек концентрации примесей в теплоносителе могут превысить задаваемые нормами предельно допустимые значения. Для достижения необходимой степени чистоты теплоносителя и для быстрого выхода на требуемый режим целесообразно помимо штатной холодной ловушки аварийной петли включать дополнительные, резервные ловушки или холодные ловушки параллельных петель.

Предотвращению течей в парогенераторах способствуют более совершенная конструкция парогенераторов; улучшение качества изготовления и контроля конструкций (трубок) и сварных швов; подбор и использование коррозионно-стойких конструкционных материалов; снижение термоциклических напряжений при эксплуата-

ции парогенераторов; совершенствование методов контроля протечек.

Индикация протечек воды в натриевый теплоноситель осуществляется различными способами: контролем концентрации водорода в газовых полостях второго контура; контролем активности (концентрации) водорода в натриевом теплоносителе с использованием диффузионных ячеек; регистрацией гидродинамических явлений, сопутствующих попаданию газа в натрий; регистрацией акустических явлений, возникающих при течах.

## 4.2. ОРГАНИЧЕСКИЕ ТЕПЛОНОСИТЕЛИ

Целесообразность использования органических теплоносителей (ОТ) в контурах ЯЭУ определяется рядом ценных свойств, к числу которых относятся высокая температура кипения, низкая упругость паров, малое сечение захвата нейтронов, т. е. малая активированность теплоносителя, низкая коррозионная активность по отношению к конструкционным материалам.

Использование этих свойств ОТ обеспечивает высокую степень безопасности эксплуатации ЯЭУ при относительно низких капитальных затратах. Так, высокая температура кипения и низкая упругость паров ОТ позволяют поддерживать в первом контуре ЯЭУ сравнительно низкое давление. На станциях теплофикационного типа оно, как правило, не превышает 1 МПа. Такие параметры делают маловероятными тяжелые аварии с разрывом контура реактора и трубопроводов, позволяют использовать выпускаемое промышленностью нефтехимическое оборудование (насосы, арматуру, теплообменники и т. п.), металлоемкость которого значительно ниже, а технология изготовления проще, чем для соответствующего оборудования ЯЭУ с водоохлаждаемыми реакторами. Низкая коррозионная активность ОТ позволяет использовать в качестве конструкционных материалов дешевые углеродистые стали вместо таких дорогостоящих и дефицитных материалов, как нержавеющая хромоникелевая сталь. Малая наведенная активность ОТ, а также малая концентрация активированных продуктов коррозии в ОТ обеспечивают доступ к оборудованию даже в процессе эксплуатации реактора.

Все это стимулировало развитие исследований по использованию ОТ в атомной энергетике. В 1950—1960-х годах были спроектированы и пущены в эксплуатацию исследовательские, экспериментальные и демонстрационные ЯЭУ с ОТ: реакторы OMRE (1957 г.) и POPR (1963 г.) в США, реактор АРБУС (1963 г.) в СССР, реактор WR-1 (1965 г.) в Канаде и ряд других установок.

Накопленный опыт эксплуатации ЯЭУ с органическим теплоносителем подтвердил принципиальную возможность использования и достоинства ОТ, но в то же время выявил и существенные недостатки теплоносителей этого типа. К их числу следует отнести недостаточную устойчивость органических соединений к действию высоких температур и реакторного излучения, что обуславливает большие потери теплоносителя в процессе эксплуатации ЯЭУ и как следствие необ-

ходимость в подпитке контура значительными объемами свежего теплоносителя и использования специальных систем регенерации. Кроме того, возникает проблема так называемого фаулинга (от англ. fouling — зарастание) — процесса полимеризации продуктов радиационно-термического крекинга теплоносителя и их отложения на теплопередающих поверхностях, в первую очередь на стенках твэлов. Фаулинг приводит к ухудшению теплоотвода от твэлов, их перегреву и в конечном итоге к их разгерметизации. Наблюдались также случаи блокирования трубопроводов продуктами радиационно-термического крекинга теплоносителя. Кроме того, для ОТ характерны худшие по сравнению с водным теплоносителем теплофизические свойства. Так, при 573 К теплоемкость и теплопроводность гидрированного терфенила ниже теплоемкости и теплопроводности воды соответственно в 1,6 и 5,4 раза. Наконец, ОТ обладает повышенной пожароопасностью.

В процессах получения высокопотенциального тепла на крупных атомных электростанциях в условиях жесткого термического воздействия на теплоноситель недостатки этого типа теплоносителей становятся очевидными и определяющими. Поэтому развитие атомной энергетики пошло по пути использования водного, газового и в меньшей мере жидкометаллического теплоносителей.

Развитие в последние годы нового направления в атомной энергетике — атомной теплофикации, основанного на использовании низкопотенциального тепла, вновь повысило интерес к ОТ. В связи с тем что температура сетевого теплоносителя (пара, воды) не превышает 423—443 К, температура теплоносителя в первом контуре ЯЭУ может быть снижена с 673—573 К, что характерно для ЯЭУ с водным теплоносителем, до 473—523 К. При такой температуре скорость радиационно-термического крекинга значительно ниже, в результате чего умень-

Таблица 4.16. Характеристики установки АРБУС

| Параметр  | АЭС       | АСТ       |
|---|-----------|-----------|
| Тепловая мощность, МВт                                | 5         | 12        |
| Число циркуляционных петель                           | 2         | 2         |
| Теплоноситель первого контура                         | ДТМ       | ДТМ       |
| Температура теплоносителя, К:                         |           |           |
| на входе в реактор                                    | 513       | 453       |
| на выходе из реактора                                 | 523       | 480       |
| Расход теплоносителя через реактор, м <sup>3</sup> /ч | 950—1200  | 950—1200  |
| Давление на напоре циркуляционного насоса, МПа        | 0,43—0,56 | 0,43—0,56 |
| Давление в компенсаторе объема, МПа                   | 0,28      | 0,28      |
| Максимальная температура оболочки твэлов, К           | 548—563   | 548       |
| Средняя тепловая нагрузка твэлов, кВт/м <sup>2</sup>  | 50        | 130       |
| Кампания (по запасу реактивности), сут                | 360       | 180       |
| Теплоноситель второго контура                         | Вода      | Вода      |
| Давление пара в парогенераторах, МПа                  | 2,5       | 0,6       |
| Производительность парогенераторов, т/ч               | 7,6       | 21        |
| Температура пара в парогенераторе, К                  | 496       | 431       |
| Теплоноситель третьего контура                        | —         | Вода      |
| Расход сетевой воды, м <sup>3</sup> /ч                | —         | 150—230   |
| Давление воды в бойлере, МПа                          | —         | 0,95      |
| Температура сетевой воды в бойлере, К:                |           |           |
| на входе  | —         | 323—373   |
| на выходе   | —         | 423       |

шается расход теплоносителя на подпитку контуров, существенно снижается острота проблемы фавлинга и повышается безопасность эксплуатации ЯЭУ с ОТ. В теплофикационных установках максимальная температура поверхности твэлов ниже температуры кипения теплоносителя. Следовательно, при разгерметизации контура и потере давления в корпусе реактора закипание теплоносителя на твэлах исключается.

Что же касается мощностного порога конкурентоспособности АСТ по сравнению с котельными станциями на традиционных видах топлива, то для АСТ с ОТ она значительно ниже, чем для АСТ с водным теплоносителем (с реакторами типа ВВЭР), и составляет от нескольких десятков до 200—300 МВт.

К настоящему времени накоплен многолетний положительный опыт эксплуатации двух ЯЭУ с органическим теплоносителем — реакторов АРБУС и WR-1. Установка АРБУС Научно-исследовательского института атомных реакторов (г. Димитровград) была спроектирована как транспортабельная блочная конденсационная АЭС небольшой мощности для удаленных районов. В режиме АЭС установка эксплуатировалась с 1963 по 1979 г. После изменения технологической схемы (демонтированы турбогенератор и другое

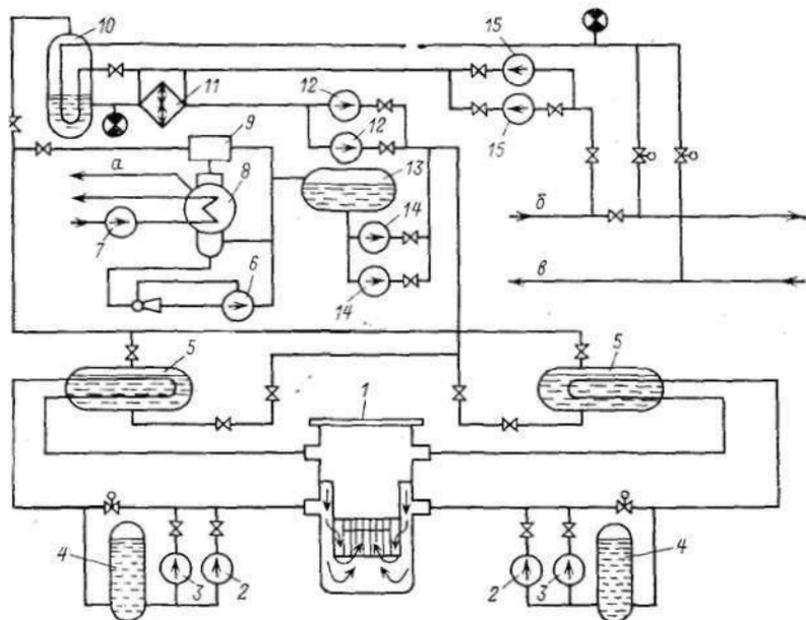


Рис. 4.23. Принципиальная схема установки АРБУС АСТ:

1 — реактор; 2 — ГЦН; 3 — аварийные циркуляционные насосы; 4 — компенсаторы объема; 5 — парогенераторы; 6 — конденсатный насос; 7 — насос технической воды; 8 — технологический конденсатор; 9 — редукционное охлаждающее устройство; 10 — подогреватель сетевой воды; 11 — охладитель конденсата; 12 — питательные насосы парогенераторов; 13 — бак подпитки; 14 — подпиточные насосы; 15 — сетевые насосы; а — на эжектор; б — обратная магистраль теплосети; в — к потребителям

оборудование, смонтированы сетевые насосы, подогреватель сетевой воды и т. п.) установка работает в режиме АСТ (рис. 4.23, 4.24, табл. 4.16).

В качестве теплоносителя и замедлителя на различных стадиях эксплуатации установки применяли гидростабилизированный газойль (ГСГ), гидрированную смесь терфенилов (ГТФ) и дитолилметан (ДТМ). Топливо — интерметаллические соединения урана с алюминием. Материал оболочек твэлов — сплав на основе алюминия.

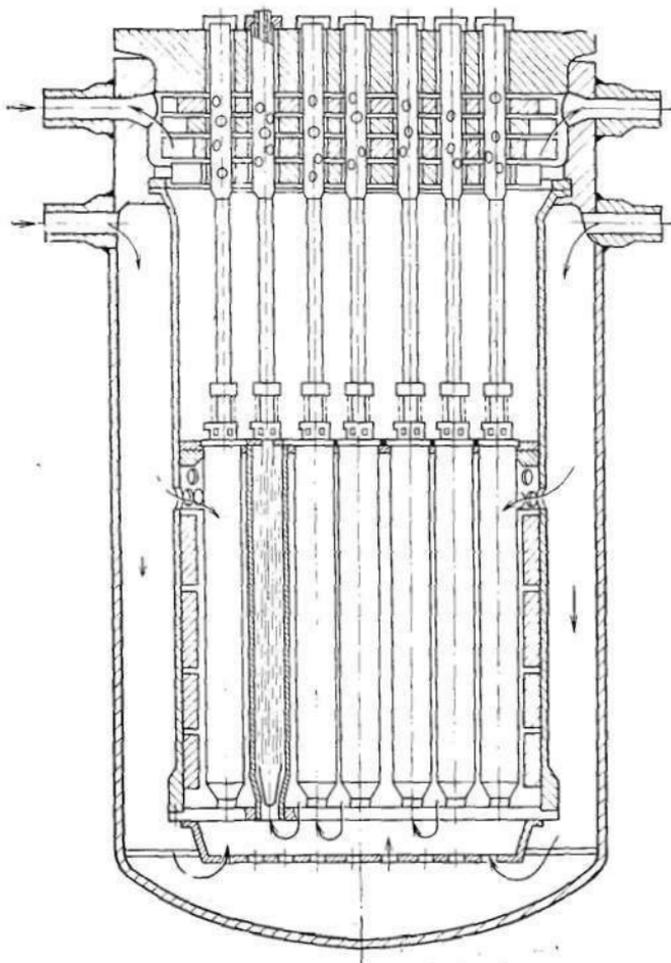
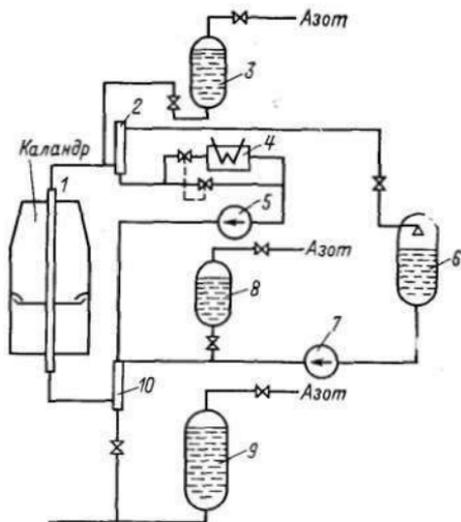


Рис. 4.24. Конструкция реактора АРБУС

Рис. 4.25. Принципиальная схема циркуляционной петли первого контура реактора WR-1:

1 — технологический канал; 2 — выходной коллектор; 3 — бак аварийного вырьска № 2; 4 — теплообменник; 5 — главный циркуляционный насос; 6 — дегазатор; 7 — насос дегазатора; 8 — компенсатор объема; 9 — бак аварийного вырьска № 1; 10 — входной коллектор



Установка WR-1 (Whiteshell Reactor-1), расположенная в ядерном центре Уайтшелл (Канада), относится к реакторам типа CANDU с замедлителем  $D_2O$  и органическим теплоносителем, циркулирующим по технологическим каналам (рис. 4.25). Для предотвращения нагрева замедлителя в зазорах между стенкой канала и корпусной трубой находится углекислый газ. Теплоносителем служит терфенильная смесь НВ-40\*.

Характеристики ЯЭУ WR-1 приведены ниже:

|   |   |
|---|---|
| Тепловая мощность, МВт                                      | 60  |
| Число циркуляционных петель                                 | 3   |
| Теплоноситель первого контура                               | НВ-40   |
| Температура теплоносителя, К:                               |   |
| на входе в реактор  | 563—673   |
| на выходе из реактора                                       | 588—698   |
| Расход теплоносителя через реактор, кг/с                    | 750   |
| Давление теплоносителя на входе циркуляционного насоса, МПа | 2,2   |
| Число твэлов в ТВС  | 14  |
| Число ТВС в ТК  | 5   |
| Число ТК  | 49  |
| Максимальная температура оболочки твэлов, К                 | 758   |
| Топливо   | Литые стержни из карбида урана с обогащением по $^{235}U$ 1,3—1,9 % |
| Материал оболочки твэлов                                    | Сплав на основе циркония  |
| Теплоноситель второго контура                               | Вода  |

\* НВ-40 (high boiler) — смесь терфенилов, подвергнутых каталитическому гидрированию до получения 40 % насыщенных углеводов.

В процессе эксплуатации реактор WR-1 продемонстрировал высокую надежность и работоспособность, несмотря на жесткое термическое воздействие на органический теплоноситель (температура в контуре превышала температуру кипения теплоносителя при атмосферном давлении). Реактор WR-1 является единственной установкой, на которой в течение длительного времени обеспечивается бесфаулинговый режим работы.

#### 4.2.1. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОРГАНИЧЕСКИХ ТЕПЛОНОСИТЕЛЕЙ, ПРИМЕНЯЕМЫХ В ЯДЕРНОЙ ЭНЕРГЕТИКЕ

В результате многочисленных экспериментальных исследований было установлено, что наиболее перспективными органическими теплоносителями для ядерных реакторов являются ароматические углеводороды, в первую очередь полифенилы и их производные. В основе строения молекул полифенилов лежит термодинамиче-

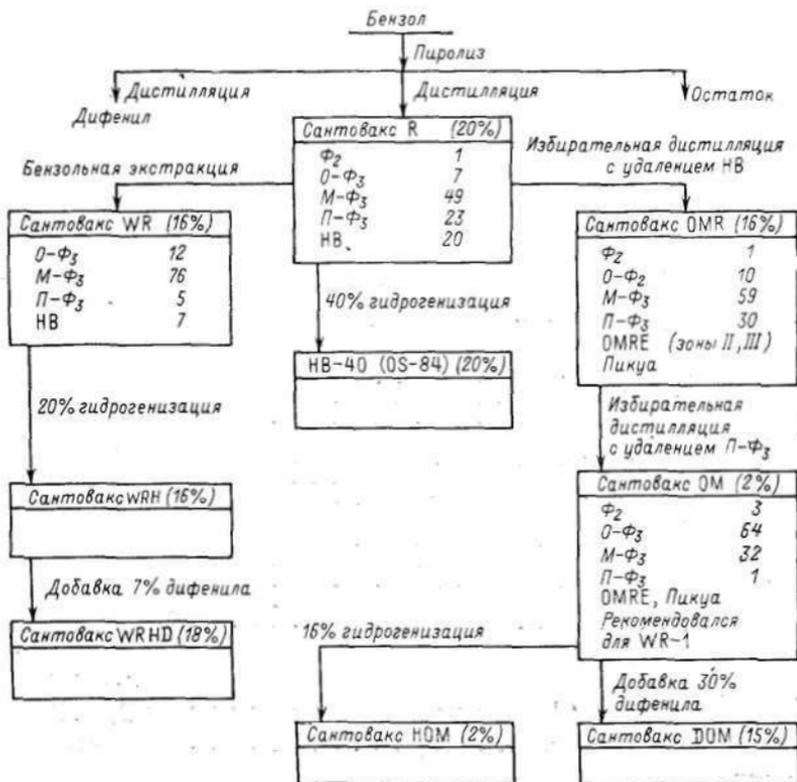


Рис. 4.26. Схема получения терфенильных теплоносителей типа Сантовакс

Таблица 4.17. Массовый состав терфенильных смесей типа Сантовакс, %

| Теплоноситель   | Соединения до дифенила | Дифенил | Гидродифенил | Метилдифенил | о-терфенил | м-терфенил | п-терфенил | Гидро-о-терфенил | Гидро-м-терфенил | Гидро-п-терфенил | Кватерфенил | Гидрокватерфенил | ВК |
|---|------------------------|---------|--------------|--------------|------------|------------|------------|------------------|------------------|------------------|-------------|------------------|----|
| Сантовакс R   | —                      | 1       | —            | —            | 7          | 49         | 23         | —                | —                | —                | 20          | —                | —  |
| Сантовакс OMR   | —                      | 1       | —            | —            | 10         | 59         | 30         | —                | —                | —                | —           | —                | —  |
| Сантовакс OM  | —                      | 3       | —            | —            | 64         | 32         | 1          | —                | —                | —                | —           | —                | —  |
| Сантовакс OM (рекомендуемый стационарный реакторный состав) | —                      | 2       | —            | —            | 45         | 22         | 1          | —                | —                | —                | —           | 30               | —  |
| Сантовакс DOM   | —                      | 32      | —            | —            | 45         | 22         | 1          | —                | —                | —                | —           | —                | —  |
| Сантовакс HOM   | —                      | —       | 3            | —            | 53         | 2          | —          | 11               | 30               | 1                | —           | —                | —  |
| Сантовакс WR  | —                      | —       | —            | —            | 12         | 76         | 5          | —                | —                | —                | —           | 7                | —  |
| Сантовакс WRH   | —                      | —       | —            | —            | 9          | 20         | —          | 3                | 60               | 1                | —           | 7                | —  |
| Сантовакс WRHD  | —                      | 7       | —            | —            | 8          | 19         | —          | 3                | 52               | 5                | —           | 6                | —  |
| НВ-40 (OS-84)   | —                      | —       | 1            | —            | 4          | 2          | 1          | 3                | 47               | 22               | 3           | 17               | —  |
| НВ-40 (рекомендуемый стационарный реакторный состав)        | 3                      | 5       | —            | 11           | 1          | 10         | 5          | —                | 28               | —                | —           | 7                | 30 |

ски устойчивое бензольное кольцо  $C_6H_6$ . Димеризация приводит к образованию дифенила  $C_{12}H_{10}$ . Три кольца образуют молекулы терфенила  $C_{18}H_{14}$ .

В качестве теплоносителя можно использовать отдельные полифенилы или их смеси. На рис. 4.26 приводится схема получения некоторых терфенильных смесей, имеющих коммерческое название «Сантовакс» (Monsanto Chem. Co.), а в табл. 4.17 — их состав, а также состав НВ-40 (гидрогенизированный сантовакс-*R*), используемого в качестве теплоносителя в реакторе WR-1. Сантовакс OM использовался, например, в реакторе OMRE (США). О свойствах этих двух теплоносителей можно судить по данным, приведенным в табл. 4.18.

В отечественной атомной энергетике прошел испытания в качестве теплоносителя ГТФ. Основу этого теплоносителя составляют

Таблица 4.18. Свойства теплоносителей НВ-40 и Сантовакс OM

| Характеристика                                   | НВ-40     | Сантовакс-OM |
|--|-----------|--------------|
| Температура плавления, К                         | 278       | 358          |
| Температура кипения, К                           | 610       | 673          |
| Температура радиационно-термического крекинга, К | 638       | 643          |
| Плотность при 298 К, кг/м <sup>3</sup>           | 1001—1007 | —            |

Таблица 4.19. Основные свойства теплоносителей ЯЭУ АРБУС

| Характеристика   | ГСГ   | ГТФ     | ДТМ   |
|--|-------|---------|-------|
| Плотность при 293 К, г/см <sup>3</sup>                                 | 0,856 | 0,997   | 0,982 |
| Кинематическая вязкость (при 293 К), 10 <sup>6</sup> м <sup>2</sup> /с | 4,17  | 34      | 5,27  |
| Средняя молекулярная масса   | 248   | 284     | 196   |
| Атомарное отношение Н/С  | 1,8   | 1,2     | 1,07  |
| Температура, К:  |       |         |       |
| начало кипения   | 488   | 523—553 | 565   |
| конец кипения  | 613   | 653     | 569   |
| затвердевание  | 213   | 262—258 | 237   |
| Пороговая температура радиационно-термического крекинга, К             | 603   | 633—653 | 608   |

гидрированные о-, м- и п-терфенилы (массовое содержание 85 %) в смеси с дифенилом (массовое содержание 15 %). Составляющие основу смеси вещества извлекают из кубового остатка, образующегося при производстве дифенила из бензола. Затем проводят их селективное гидрирование в присутствии катализаторов и разгонку в ректификационной колонне с отбором требуемой фракции. Основные характеристики ГТФ приведены в табл. 4.19. В этой же таблице даны характеристики ГСГ и ДТМ. ГСГ (гидрированная фракция несернистых нефтей) уступает по своим свойствам ГТФ и ДТМ.

Высокотемпературная органическая жидкость ДТМ (C<sub>15</sub>H<sub>16</sub>) является одним из наиболее перспективных органических теплоносителей для ядерной энергетики. Он доступен и сравнительно дешев — выпуск его освоен промышленностью и стоимость сопоставима со стоимостью высокотемпературных очищенных масел. ДТМ является представителем дифенилметанового ряда углеводородов, его можно получать конденсацией толуола с формальдегидом в присутствии обезвоживающего агента (концентрированной серной кислоты) по схеме

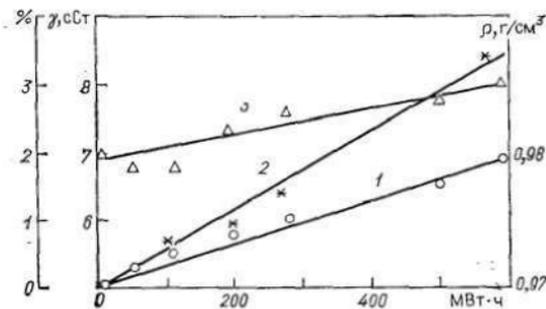
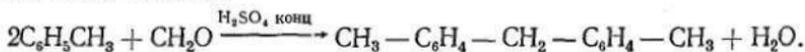


Рис. 4.27. Изменение свойств дитоллимтана в зависимости от энерговыработки: 1 — вязкость; 2 — содержание ВК-продуктов; 3 — плотность

Очистка ДТМ от органических и неорганических примесей осуществляется методом разгонки.

В процессе эксплуатации ЯЭУ состав теплоносителей может изменяться под действием высоких температур и мощных полей излучения. Изменение состава приводит к изменению свойств теплоносителей: плотности, вязкости, теплофизических свойств и др. (рис. 4.27).

#### 4.2.2. ТЕРМИЧЕСКОЕ И РАДИАЦИОННОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ ОРГАНИЧЕСКОГО ТЕПЛОНОСИТЕЛЯ

Радиационно-термический крекинг (РТК) органического теплоносителя приводит к изменению его состава и появлению большого количества примесных высококипящих (ВК), низкокипящих (НК), непредельных (НП) и газообразных соединений. К группе ВК относятся вещества с летучестью меньшей, чем у  $C_{22}-C_{24}$ ; к группе НК — соединения с количеством атомов С в молекуле от 6 до 12; к газообразным относятся соединения с количеством атомов С в молекуле от 1 до 5, например  $CH_4$ ,  $C_2H_4$ ,  $C_2H_6$ ,  $C_3H_8$  и др.

В табл. 4.20 представлены характеристики радиационно-термического разложения ГСГ, ГТФ и ДТМ в реакторе АРБУС с учетом реакторного излучения, поглощенного теплоносителем. Для реактора АРБУС расчетная доля энергии излучения, поглощаемой органическим теплоносителем, составляет 4,5 %.

Таблица 4.20. Радиационно-термическое разложение теплоносителей в реакторе АРБУС

| Характеристика                      | Теплоноситель |       |       |
|-------------------------------------|---------------|-------|-------|
|                                     | ГСГ           | ГТФ   | ДТМ   |
| Скорость образования, кг/(МВт·сут): |               |       |       |
| ВК-продуктов                        | 90            | 24    | 20    |
| НК-продуктов                        | 22            | 6     | 1,3   |
| НП-продуктов                        | 111           | 24    | 2     |
| газообразных продуктов              | 8             | 2,5   | 3     |
| Выход, моль/100 эВ:                 |               |       |       |
| ВК-продуктов                        | 0,8           | 0,3   | 0,275 |
| НК-продуктов                        | 0,2           | 0,075 | 0,015 |
| НП-продуктов                        | 1             | 0,3   | 0,025 |
| газов                               | 1             | 0,3   | 0,37  |

Определяющий вклад в РТК в условиях жестких термических воздействий (при температурах больших, чем температура кипения теплоносителя) вносит термоллиз (пиролиз). Чем ниже температура теплоносителя в колтуре ЯЭУ, тем больший вклад в его разложение вносит радиолиз. Так, для условий реактора WR-1 при 588—593 К на долю радиолиза теплоносителя НВ-40 приходится разложение 1,65, а на долю пиролиза — 1,75 кг/(МВт·сут), при

увеличения температуры до 673—678 К эти значения составляют соответственно 1,65 и 8,5 кг/(МВт·сут).

Из всех видов реакторного излучения наибольшее воздействие на теплоноситель оказывают быстрые нейтроны.

С ростом мощности реактора потери теплоносителя в результате РТК возрастают. Расчеты, выполненные на основе экспериментальных данных, полученных для реактора АРБУС, показывают (табл. 4.21), что годовые потери теплоносителя могут достигать в мощных блоках нескольких сотен тонн.

Таблица 4.21. Зависимость расхода и потерь теплоносителя от мощности реактора

| Характеристика                                    | Значение |     |      |     |      |      |
|---|----------|-----|------|-----|------|------|
|   | 15       | 30  | 40   | 50  | 60   | 100  |
| Тепловая мощность реактора, МВт                   | 15       | 30  | 40   | 50  | 60   | 100  |
| Размеры активной зоны, м:                         |          |     |      |     |      |      |
| высота  | 1,1      | 1,7 | 1,7  | 1,7 | 1,7  | 2    |
| диаметр   | 1,1      | 1,1 | 1,3  | 1,4 | 1,5  | 1,8  |
| Расход теплоносителя, $10^{-3}$ м <sup>3</sup> /ч | 1,85     | 3,9 | 5,9  | 6,7 | 7,90 | 11,2 |
| Годовые потери теплоносителя, $10^{-2}$ т         | 1        | 2   | 2,65 | 3,3 | 4    | 6,6  |

Одним из путей уменьшения потерь органического теплоносителя является его использование только для теплосъема. Замедление нейтронов можно осуществлять с помощью специального материала-замедлителя, например тяжелой воды (реактор WR-1) или графита. Расчеты, проведенные для ЯЭУ мощностью 100 МВт, показывают, что потери ДТМ в органографитовом реакторе в 4—5 раз меньше потерь теплоносителя в органо-органическом реакторе типа АРБУС.

Изменение состава теплоносителя имеет как отрицательные, так и положительные стороны. Так, удаление газовых и НК-продуктов РТК позволяет снизить давление паров теплоносителя в контуре, уменьшает скорость его дальнейшего разложения, однако повышает вязкость, плотность теплоносителя и ухудшает теплообмен в контуре. Поэтому вопросы выбора оптимального состава органического теплоносителя и поддержания его качества на требуемом уровне имеют первостепенное значение.

#### 4.2.3. КОРРОЗИЯ КОНСТРУКЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ. ПОВЕДЕНИЕ ПРОДУКТОВ КОРРОЗИИ

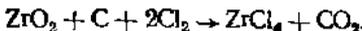
Благодаря малой коррозионной активности органических теплоносителей выбор конструкционных материалов для ЯЭУ с ОТ достаточно широк. Успешно используются, например, нержавеющие хромоникелевые стали типа X18N10T, углеродистые стали (ст. 20), сплавы на основе алюминия, магния, циркония. Скорость

коррозии этих материалов в органическом теплоносителе чрезвычайно низка. Так, для ст. 20 она сопоставима со скоростью коррозии нержавеющей сталей в водном теплоносителе и не превышает 10—20 мг/(м<sup>2</sup>·ч). Коррозия сталей возрастает в присутствии кислорода и других окислителей. Кислород может присутствовать в ОТ как в несвязанном состоянии, так и в составе органических соединений, например в составе карбоновых кислот.

В отличие от контуров с водным теплоносителем в контурах с ОТ наблюдается слабый перенос продуктов коррозии конструкционных материалов из одной части контура в другую и концентрирование в отдельных частях контура. Считают, что этот эффект связан с образованием на поверхностях оборудования защитных пленок, которые и определяют малую скорость коррозии металлов, а также предотвращают взаимодействие частиц продуктов коррозии с поверхностью оборудования. Состав пленок по контуру неодинаков. Если на поверхности твэлов преобладают углеродистые отложения, то вне активной зоны наблюдается образование двухслойных пленок. Внутренний слой толщиной до 30 мкм состоит из магнетита, наружный — из углерода и углеродсодержащих соединений. Толщина наружного слоя составляет ~5 мкм, реже она достигает больших значений — до 25 мкм. Черная блестящая углеродная пленка появляется на поверхности металла в течение первых месяцев работы реактора. Затем ее рост прекращается. Слой магнетита под углеродистой пленкой растет постоянно с очень малой скоростью. Предполагаемая причина роста — диффузия кислорода через углеродную пленку. Переносимые по контуру твердофазные частицы оксидов железа могут быть окружены «шубой» из органических соединений. В продуктах коррозии, циркулирующих по контуру реактора WR-1, массовое содержание железа составляет от 1 до 50 %. Размеры частиц превышают 0,2 мкм.

Опыт эксплуатации зарубежных реакторов с органическим теплоносителем, а также дополнительные петлевые и лабораторные исследования показали высокую коррозионную стойкость сплавов на основе циркония. Эти сплавы хорошо освоены промышленностью и в течение длительного времени используются в отечественных водоохлаждаемых реакторах. Можно полагать, что сплавы на основе циркония перспективны как конструкционные материалы и для реакторов с органическим теплоносителем, в частности для АСТ с ДТМ-теплоносителем. Одним из препятствий, тормозящих применение циркониевых материалов, является эффект наводороживания, приводящий к ухудшению механических характеристик материалов. Водород присутствует в органическом теплоносителе не только в составе углеводородов, но и в молекулярном и атомарном виде. Помимо чрезвычайно высокой химической активности водород обладает диффузионной подвижностью, во много раз превышающей подвижность других элементов, в том числе и углерода. Поэтому в контурах с ОТ преобладает не науглероживание, а наводороживание металлов. Наиболее ярко по сравнению с другими материалами оно выражено у сплавов на основе циркония.

Присутствующая в ОТ влага снижает, а хлор повышает скорость наводороживания. Предполагается, что в присутствии углерода (продукта РТК теплоносителя) хлор разрушает защитную оксидную пленку на поверхности металла, образуя летучее соединение  $ZrCl_4$ :



По этой причине возможность применения сплавов на основе циркония и их длительной эксплуатации в контурах с ОТ определяется качеством очистки теплоносителя, а также возможностью использования специальных приемов борьбы с наводороживанием металлов, например применением холодных диффузионных сборников водорода (водородных протекторов материалов).

Из ядерно-горючих материалов хорошей стойкостью по отношению к ОТ обладают интерметаллические сплавы урана с алюминием, диоксид урана, карбиды урана. Контактующий с ДТМ металлический уран при параметрах контура быстро разрушается с образованием черного порошка гидрида урана, но вынос этого соединения в теплоноситель не наблюдается. Графит обладает удовлетворительной устойчивостью в ДТМ.

#### 4.2.4. ПРОБЛЕМА ФАУЛИНГА

Образующиеся на поверхности твэлов отложения состоят из поликонденсированных продуктов РТК и примесей, находящихся в теплоносителе. Толщина пленки отложений может достигать нескольких десятков микрометров и более, что при плохой теплопроводности пленки (коэффициент теплопроводности  $\lambda = 0,4 \div \div 0,8 \text{ Вт}/(\text{м} \cdot \text{К})$ ) значительно снижает отвод тепла от твэлов. Кроме того, отложения уменьшают проходное сечение ТВС, изменяя гидравлический режим течения теплоносителя через активную зону, что в конечном итоге приводит к уменьшению длительности кампании реактора и снижению технико-экономических показателей работы установки. Крайним случаем развития фаулинга является «зарастание» активной зоны или ее части отложениями и разгерметизация активной зоны.

Следует отличать фаулинг от коксования. Если фаулинговые отложения возникают на теплопередающих поверхностях, то коксовые отложения образуются в застойных зонах с малыми скоростями течения теплоносителя. Есть различие и в характере отложений — при коксовании отложения массивны, часто имеют рыхлую углеродистую структуру по всему объему, а при фаулинге наблюдается образование пленок, в состав которых могут входить как органические, так и неорганические соединения.

Различают следующие виды фаулинга: протекающий по массово-объемному механизму; фаулинг так называемого органического типа; фаулинг накипного типа.

В основе первого вида образования отложений лежит процесс коррозии конструкционных материалов. Присутствующие в тепло-

носители кислород и хлор реагируют с металлом и переводят его в теплоноситель с образованием растворимых комплексных соединений. На горячих теплопередающих поверхностях происходит разложение этих соединений, в результате чего образуются прочные пленки, состоящие в основном из неорганических соединений (например, из оксидов железа, металлического железа, карбидов железа и т. п.) с включением углеводов.

Причиной возникновения фаулинга второго вида является поверхностное кипение теплоносителя. В результате из контактирующего с металлом теплоносителя удаляются легкокипящие фракции, увеличиваются концентрация ВК-продуктов РТК в пограничном слое и осаждение их на металле в виде аморфной массы. Свежий теплоноситель не проникает к теплопередающей поверхности, температура слоя отложений растет, происходит их затвердевание — образуются прочные пленки преимущественно органического состава.

Третий вид образования отложений связан с присутствием в теплоносителе микронных и субмикронных органических твердофазных и неорганических образований. Эти частицы, попадая на горячую поверхность металла, удерживаются на ней, по-видимому, вследствие адгезии и под воздействием высокой температуры и мощного радиационного излучения полимеризуются и затвердевают. Образующиеся пленки более чем на 90 % состоят из углеводов.

Наблюдалось также одновременное протекание фаулинга нескольких типов. В этом случае состав отложений может быть сложным. Так, отложения на твэлах установки АРБУС-АСТ помимо углерода (массовое содержание 50—80 %) и водорода (2—7 %) содержат Fe, Al, Mg, Mn, Cu, Ca, Cs, Zn, Na и другие металлы.

Существуют, очевидно, и другие механизмы образования отложений и связанные с ними виды фаулинга. В этом отношении полезную информацию дают электрофоретические представления о переносе заряженных частиц в теплоносителе под воздействием термо-ЭДС, возникающей при градиенте температур горячей теплопередающей поверхности и ядра потока теплоносителя (см. гл. 2).

На протекание фаулинга влияют следующие факторы: 1) температура поверхности твэлов; 2) излучение; 3) примеси в теплоносителе; 4) скорость течения теплоносителя.

Увеличение температуры приводит к существенному росту отложений (рис. 4.28). По данным канадских ис-

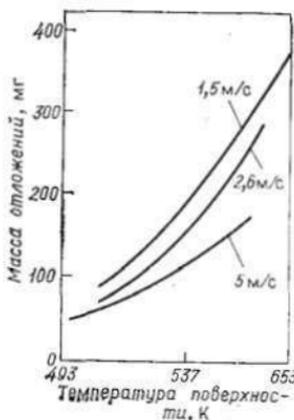


Рис. 4.28. Зависимость массы отложений на металлической поверхности, охлаждаемой дитоллилметаном, от температуры для разных скоростей циркуляции теплоносителя в контуре стента

следователей, для реактора WR-1 скорость образования отложений увеличивается при увеличении температуры оболочки твэла на 50—100 К. Излучение (особенно нейтронное) повышает вероятность протекания фаулинга. Чистота циркулирующего по контуру теплоносителя является одним из определяющих факторов. На скорость протекания фаулинга может оказывать влияние количество продуктов РТК теплоносителя, в частности количество ВК-продуктов, хотя достаточно строгих и надежных подтверждений этого предположения пока нет. Наиболее существенное влияние на процесс формирования отложений оказывают «инородные» по отношению к теплоносителю примеси — хлор, кислород, железо и др.

Хлор резко увеличивает скорость протекания фаулинга. При концентрации хлора 5—10 мг/кг скорость образования отложений достигает 20 мг/(м<sup>2</sup>·ч). По этой причине необходимо поддерживать концентрацию хлора на минимально возможном уровне, предотвращая попадание хлора в контур (исключение контакта теплоносителя с хлорсодержащими материалами, исключение использования хлорсодержащих теплоизоляционных материалов и т. п.) и удаляя хлор из теплоносителя перед заполнением им контуров и в процессе эксплуатации ЯЭУ.

Кислород также является сильным инициатором протекания фаулинга. Опыт бесфаулинговой эксплуатации реактора WR-1 показал, что пороговой концентрацией связанного кислорода в ОТ, начиная с которой наблюдается увеличение скорости протекания фаулинга, является концентрация O<sub>2</sub> 200—250 мг/кг. В этой связи необходимо принимать меры по уменьшению попадания кислорода в контур и выведению его из теплоносителя. К таким мерам относятся: а) предотвращение контакта теплоносителя (особенно горячего и облученного) с воздухом; для этого в контурах создают азотную газовую подушку; такая же подушка создается в емкостях-хранилищах теплоносителя; б) конвекционная дегазация всего объема теплоносителя при низких (до 373 К) температурах после проведения перегрузочных операций перед выходом реактора на мощность; в) очистка теплоносителя от кислорода перед подачей в контур и в процессе эксплуатации ЯЭУ.

Железо при больших концентрациях (более 1 мг/кг) способствует интенсивному фаулингу. При малых концентрациях железа возможность протекания фаулинга определяется концентрацией хлора в ОТ. Хлор интенсифицирует фаулинг даже при относительно низком содержании железа в теплоносителе. По этой причине необходимо нормировать содержание железа и его соединений в ОТ.

Вода в количестве нескольких сотен миллиграмм на килограмм не приводит к фаулингу, однако снижение содержания воды до малых концентраций ускоряет образование отложений. Слишком большие концентрации воды также опасны, так как усиливают процесс коррозии и тем самым способствуют развитию фаулинга.

Зольность теплоносителя является суммарным показателем, характеризующим чистоту теплоносителя, в частности содержание нелетучих продуктов высокотемпературного окисления, находящегося в теплоносителе примесей. Как правило, большей зольности соответствует большая скорость протекания фаулинга.

В практике эксплуатации реакторов и петель с ОТ отмечено, что скорость отложения продуктов РТК пропорциональна концен-

трации взвешенных частиц в ОТ. Механизм участия взвесей в образовании отложений недостаточно ясен, однако нежелательность присутствия их в теплоносителе очевидна.

Если фаулинг протекает по массообменному механизму, увеличение скорости интенсифицирует рост отложений. В случае протекания фаулинга органического типа, т. е. при содержании в теплоносителе твердофазных частиц, возрастание скорости течения теплоносителя приводит к снижению скорости протекания фаулинга.

#### 4.2.5. НОРМИРОВАНИЕ КАЧЕСТВА И МЕТОДЫ ОЧИСТКИ ОРГАНИЧЕСКОГО ТЕПЛОНОСИТЕЛЯ

Циркулирующий в контурах ЯЭУ ОТ должен отвечать определенным требованиям, предъявляемым к его качеству. В первую очередь это относится к рабочему составу ОТ, к соотношению количества высококипящих и низкокипящих составляющих. Не останавливаясь на подробном рассмотрении вопроса об оптимальном составе, отметим лишь, что выбор состава определяется рядом факторов: конструкцией реактора и всей ЯЭУ, подбором конструкционных материалов, температурным режимом, свойствами самого теплоносителя и т. п. Рекомендуемые стационарные реакторные составы органических теплоносителей Сантовакс-ОМ и НВ-40 приведены в качестве примера в табл. 4.18.

Для ограничения фаулинга, предотвращения коррозии и наводороживания конструкционных материалов необходимо нормировать качество теплоносителя по хлору, кислороду, железу, влаге и другим примесям. Жесткие требования предъявляются также к товарному теплоносителю, поставляемому на ЯЭУ. Приведенные в табл. 4.22 данные показывают, что по ряду примесей существуют

Таблица 4.22. Нормирование примесей в теплоносителях Сантовакс-ОМ и НВ-40

| Показатель                              | Нормируемая величина  |                |                  |
|---|-----------------------|----------------|------------------|
|   | Товарный сантовакс-ОМ | Товарный НВ-40 | Реакторный НВ-40 |
| Железо, мг/кг                           | 2                     | 2              | <0,5             |
| Хлор, мг/кг                             | 2                     | 2              | <0,05            |
| Влага (вода), мг/кг                     | 200                   | 200            | 200—600          |
| Зола, мг/кг                             | 5                     | 5              | <2               |
| Механические взвеси, мг/кг              | —                     | —              | <1               |
| Связанный кислород, мг/кг               | —                     | —              | <200             |
| Свободный кислород, см <sup>3</sup> /кг | —                     | —              | <0,5             |

очень жесткие нормы. Поддержание оптимального состава теплоносителя обеспечивается с помощью специальных систем, например системы подготовки и подпитки теплоносителя перед подачей его в контур, систем дегазации и фильтрации, а также дистилляционной (вакуум-дистилляционной) установки для удаления продуктов РТК, обуславливающих протекание фаулинга.

М. Энергетика, 1988, с. 122

Система подготовки и подпитки теплоносителя предназначена для очистки поступающего на ЯЭУ теплоносителя. Сравнение качества товарного и реакторного теплоносителя НВ-40 (табл. 4.22) указывает на необходимость очистки ОТ на стадии предварительной подготовки от железа, золы, взвешенных частиц, хлора, кислорода. В соответствии с этим требованием рассматриваемая система должна иметь узлы дехлорирования и механической фильтрации теплоносителя (рис. 4.29). Полученный с завода теплоноситель

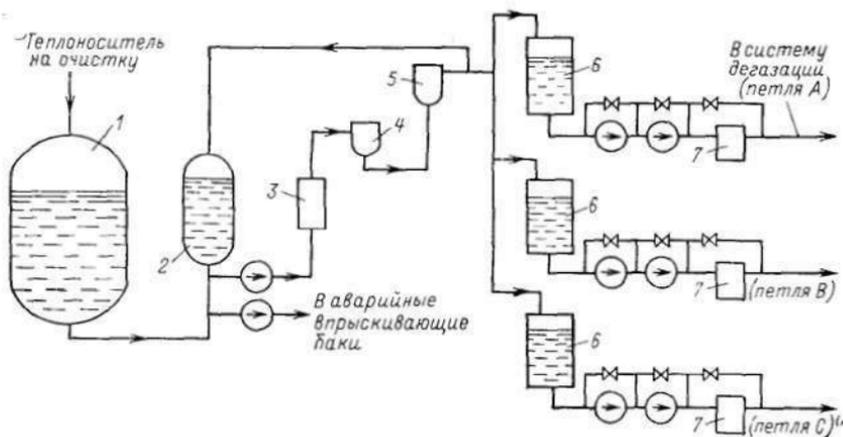


Рис. 4.29. Схема подготовки и подпитки теплоносителя реактора WR-1:  
 1 — запорочный бак; 2 — дехлоратор; 3 — нагреватель; 4 — насадка с Pd (2 шт.); 5 — фильтр; 6 — подпиточные баки петель первого контура; 7 — фильтры

подается в бак емкостью 40—50 м<sup>3</sup>, прокачивается насосом через нагреватель, контактный аппарат с Pd—Al катализатором для дехлорирования ОТ, через механический фильтр и затем подается в подпиточные баки петлей первого контура. По мере необходимости поток теплоносителя может быть направлен на дехлорацию в специальный аппарат-дехлоратор. Из подпиточных баков ОТ подается в первый контур подпиточными насосами через дополнительные фильтры с насадкой из атапульгусской глины либо непосредственно в дегазатор. Атапульгусская глина представляет собой гидратированный магний-алюминиевый силикат с включениями оксидов кремния, магния, алюминия, железа, кальция и относится к бентонитам. Глина обладает чрезвычайно высокой устойчивостью по отношению к ОТ. Рекомендуемая температура фильтрации горячего теплоносителя до 573 К. Грязеемкость фильтра 5—10 г/кг. Объемная плотность глины 0,5—0,6 г/см<sup>3</sup>, удельная поверхность 125 м<sup>2</sup>/г. Глина эффективно удерживает ряд ВК-соединений, а также большую часть взвесей. Оптимальная скорость фильтрации  $(1 \div 1,5) \cdot 10^4$  кг/(м<sup>2</sup>·ч). Высота фильтрующего слоя 0,9 м.

Система дегазации и фильтрации теплоносителя предназначена для удаления из контура неконденсирующихся газов, НК-продуктов РТК, воды, а также для выведения из теплоносителя взвесей. Теплоноситель подается в систему из выходного коллектора первого контура и направляется в дегазатор (рис. 4.30). Часть теплоносителя отводится в байпасную систему и после охлаждения фильтруется с помощью фильтра, содержащего в качестве насадки аттапульгусскую глину, а также механическим стеклошпупечным филь-

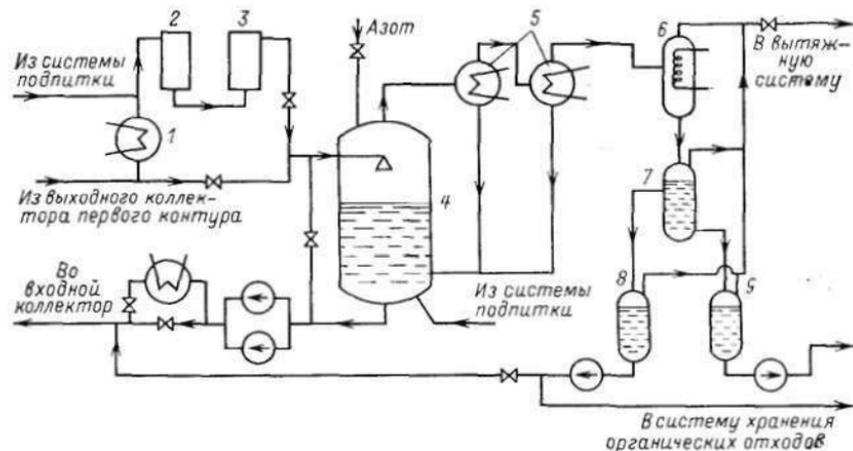


Рис. 4.30. Схема дегазации и фильтрации теплоносителя реактора WR-1:  
 1 — холодильник; 2 — колонка с глиной (2 шт.); 3 — стеклошпупечный фильтр; 4 — теплообменник; 5 — конденсаторы; 6 — охладитель; 7 — сепаратор; 8 — сборник летучих продуктов; 9 — сборник воды

тром. Размеры проходных зазоров в элементах стеклошпупечных фильтров составляют 1—5 мкм. Скорость фильтрации через стеклошпупечные фильтры 1860 кг/(м<sup>2</sup>·ч). Механические фильтры могут изготавливаться и из металлокерамики с размерами пор 5—10 мкм, но, как показал опыт эксплуатации, эти фильтры выходят из строя (забиваются) быстрее, чем стеклошпупечные.

Поступающий в дегазационную емкость теплоноситель разбрызгивается. При поддерживаемой в баке высокой температуре давление насыщенных паров теплоносителя составляет 0,6 МПа. Давление в дегазационной емкости поддерживается на уровне 0,2—0,3 МПа, что позволяет обеспечить высокую эффективность испарения ОТ. Пары теплоносителя конденсируются в двух конденсаторах и вновь поступают в дегазационную емкость. Пары воды, низкокипящие фракции теплоносителя, неконденсирующиеся газы проходят через конденсаторы в охладитель, где вода и НК-фракции конденсируются, а остающиеся газы поступают в вытяжную систему. Органический и водный конденсаты собирают в отдельные сбор-

ники. Жидкий теплоноситель из дегазационной емкости под давлением насосом закачивается в напорный коллектор петли.

Дистилляционная установка предназначена для регенерации теплоносителя очисткой от низкокипящих и высококипящих соединений — продуктов РТК. В дистилляционную установку реактора WR-1 (рис. 4.31) очищаемый теплоноситель поступает из петель

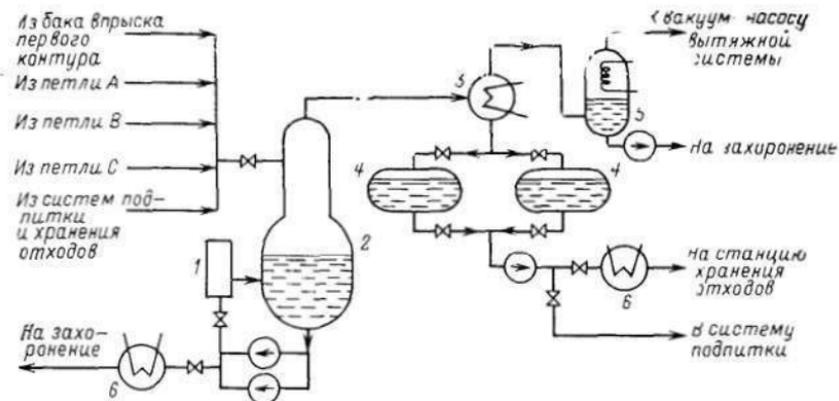


Рис. 4.31. Схема дистилляционной установки реактора WR-1:

1 — нагреватель; 2 — перегонный куб; 3 — конденсатор; 4 — баки готового продукта; 5 — охладитель; 6 — холодильники

первого контура, дренажных систем, а также сборников хранения отходов. Аппарат работает под вакуумом. В процессе дистилляции ВК-продукты РТК удерживаются в нижней (кубовой) части аппарата, более летучие компоненты выходят из аппарата и конденсируются в конденсаторах, откуда самотеком поступают в баки готовой продукции. НК-фракции, пары воды и неконденсирующиеся газы из конденсатора поступают в воздушный холодильник, где вода и НК-фракции конденсируются, а неконденсирующиеся газы удаляются в вытяжную систему вакуум-насосом.

Аналогичным образом действует и вакуум-дистилляционная установка очистки теплоносителя периодического действия (ВДУ), установленная на реакторе АРБУС, характеристики которой приведены ниже:

|  |           |
|--|-----------|
| Количество теплоносителя, подаваемого в испаритель, м <sup>3</sup> | 0,3—0,35  |
| Давление в испарителе, Па  | 3000—4000 |
| Количество остатка после испарения, м <sup>3</sup>                 | 0,04—0,05 |
| Температура паров ДТМ, К   | 411—415   |
| Температура жидкого ДТМ, К   | 441—445   |
| Длительность одного цикла, ч                                       | 4—5       |

Периодичность действия системы является ее существенным недостатком. Потери чистого теплоносителя в процессе работы со-

ставляют 20 % массы выводимых ВК-продуктов РТК. По этой причине ее целесообразно использовать только при низкой стоимости теплоносителя.

В процессе вакуумной дистилляции происходит очистка теплоносителя не только от продуктов РТК, но и от других примесей: воды, хлора, железа, а также от радионуклидов, присутствующих в теплоносителе. Аналогичный эффект дехлорирования наблюдается также в системах дегазации теплоносителя.

Обобщая изложенный материал по очистке ОТ, отметим, что тщательная очистка теплоносителя, контроль его качества на всех этапах эксплуатации ЯЭУ оправдывают затраты на их осуществление. В дальнейшем совершенствование систем очистки, очевидно, пойдет по пути повышения эффективности систем фильтрации, а также разработки новых, более экономичных способов очистки.

#### 4.2.6. РАДИАЦИОННАЯ ОБСТАНОВКА НА ЯЭУ С ОРГАНИЧЕСКИМ ТЕПЛОНОСИТЕЛЕМ

Опыт работы ЯЭУ с ОТ подтвердил их неоспоримое преимущество перед реакторами с водным и жидкометаллическим теплоносителями, заключающееся в относительной радиационной безопасности для обслуживающего персонала и окружающей среды. Представленные в табл. 4.23 данные показывают, что мощность излучения от работающего оборудования низка. Близкие значения мощ-

Таблица 4.23. Радиационная обстановка в помещениях первого контура реактора АРБУС

| Характеристика  | Теплоноситель     |                     |                   |
|---|-------------------|---------------------|-------------------|
|   | ГСГ               | ГТФ                 | ДТМ               |
| Мощность излучения у компенсаторов объема, Вт/кг                    | $4 \cdot 10^{-7}$ | $1,5 \cdot 10^{-7}$ | —                 |
| Мощность излучения у трубопроводов первого контура, Вт/кг           | $4 \cdot 10^{-8}$ | $7,4 \cdot 10^{-8}$ | $5 \cdot 10^{-8}$ |
| Объемная радиоактивность газа в первые 2 сут, Бк·м <sup>-3</sup>    | $1,5 \cdot 10^9$  | $5 \cdot 10^8$      | $5,3 \cdot 10^8$  |
| Объемная радиоактивность газа в последующие дни, Бк·м <sup>-3</sup> | $1,5 \cdot 10^7$  | $4,5 \cdot 10^6$    | $5 \cdot 10^6$    |

ности излучения получены и на канадском реакторе WR-1: в любой точке первого контура при замере вплотную у стенок оборудования работающего реактора мощность дозы не превышала 10—15 мР/ч. Незначительные мощности дозы позволяют отказаться от биологической защиты первого контура реактора с ОТ и проводить обслуживание и ремонт оборудования работающего реактора.

Радиоактивность теплоносителя определяется в основном активированными примесями, содержащимися в исходном теплоносителе, а также активированными продуктами коррозии (табл. 4.24).

Таблица 4.24. Радиоактивность органических теплоносителей при эксплуатации реактора АРБУС с герметичной активной зоной

| Радионуклиды      | Активность в единице объема теплоносителя, Бк·м <sup>-3</sup> |                      |                            |
|-------------------|---|----------------------|----------------------------|
|                   | ГСГ   | ГТФ                  | ДТМ                        |
| <sup>13</sup> N   | 7·10 <sup>7</sup>   | 1,5·10 <sup>8</sup>  | (1,5÷2,2)·10 <sup>8</sup>  |
| <sup>16</sup> N   | 1,8·10 <sup>10</sup>  | 1,5·10 <sup>10</sup> | 2,2·10 <sup>10</sup>       |
| <sup>24</sup> Na  | 6,5·10 <sup>7</sup>   | 1,5·10 <sup>8</sup>  | (7,7÷14,5)·10 <sup>7</sup> |
| <sup>32</sup> P   | 1,1·10 <sup>6</sup>   | —                    | (2,9÷3,5)·10 <sup>8</sup>  |
| <sup>36</sup> S   | 1,5·10 <sup>8</sup>   | —                    | —                          |
| <sup>51</sup> Cr  | 6,5·10 <sup>4</sup>   | —                    | 3·10 <sup>6</sup>          |
| <sup>54</sup> Mn  | 1,5·10 <sup>5</sup>   | 2,5·10 <sup>7</sup>  | 3,5·10 <sup>6</sup>        |
| <sup>60</sup> Mn  | 1,8·10 <sup>7</sup>   | 9,5·10 <sup>7</sup>  | (8÷19)·10 <sup>7</sup>     |
| <sup>59</sup> Fe  | 1·10 <sup>5</sup>   | 1·10 <sup>5</sup>    | 4·10 <sup>5</sup>          |
| <sup>60</sup> Co  | 3,6·10 <sup>5</sup>   | 4,8·10 <sup>5</sup>  | —                          |
| <sup>64</sup> Cu  | —   | 4,8·10 <sup>7</sup>  | (8÷18)·10 <sup>7</sup>     |
| <sup>76</sup> Se  | 6·10 <sup>8</sup>   | —                    | —                          |
| <sup>76</sup> As  | 7,5·10 <sup>8</sup>   | 2,3·10 <sup>7</sup>  | (9÷16)·10 <sup>7</sup>     |
| <sup>122</sup> Sb | 1·10 <sup>7</sup>   | —                    | —                          |
| <sup>124</sup> Sb | 1,3·10 <sup>7</sup>   | —                    | 1,2·10 <sup>7</sup>        |

Суммарная активность теплоносителя по короткоживущим радионуклидам при работающем реакторе достигает  $10^6 + 3 \cdot 10^7$  Бк/кг, причем половина ее приходится на радионуклид <sup>16</sup>N, образующийся по реакции ( $n, \gamma$ ) из изотопа <sup>15</sup>N и в большем количестве по реакции ( $n, p$ ) из изотопа <sup>16</sup>O. Следует отметить, что концентрация радионуклида <sup>16</sup>N в ОТ на три-четыре порядка ниже, чем в водном теплоносителе реактора ВВЭР. Ощутимый вклад в радиоактивность теплоносителя вносит <sup>24</sup>Na, образующийся по реакции ( $n, \alpha$ ) из <sup>27</sup>Al. Источником <sup>27</sup>Al служит сплав на основе алюминия, из которого изготавливаются оболочки твэлов. Удельная активность теплоносителя по продуктам коррозии невелика. Она сопоставима с аналогичной характеристикой для водного теплоносителя первого контура реактора ВВЭР. Однако если основной материал первого контура водного реактора — нержавеющая сталь, то в реакторе АРБУС — сталь углеродистая. Необходимо отметить еще одну особенность реактора с ОТ. При сопоставимости удельных активностей теплоносителей по продуктам коррозии удельная активность отложений в реакторе АРБУС приблизительно на два порядка ниже, чем в реакторе ВВЭР. По каждому из относительно долгоживущих продуктов коррозии (<sup>59</sup>Fe, <sup>56</sup>Mn, <sup>65</sup>Zn и др.) она составляет от 4 до 30 Бк/см<sup>2</sup>.

Радиоактивность газовых выбросов при работе с герметичной активной зоной определяется радионуклидом <sup>41</sup>Ar и не превышает  $2 \cdot 10^8$  Бк/сут. Разгерметизация твэлов приводит к появлению в газовой фазе большого количества радиоактивных инертных газов (РБГ) и других радионуклидов (табл. 4.25). В этом случае возможен сброс в атмосферу небольших количеств РБГ — продуктов

Таблица 4.25. Радиоактивность газа в компенсаторе объема и ресиверах реактора АРБУС при работе с негерметичными твэлами

| Радионуклид      | Объемная активность, Бк·м <sup>-3</sup> |                     | Радионуклид       | Объемная активность, Бк·м <sup>-3</sup> |                     |
|------------------|---|---------------------|-------------------|---|---------------------|
|                  | Компенсатор объема                      | Ресивер             |                   | Компенсатор объема                      | Ресивер             |
| <sup>41</sup> Ar | 2,2·10 <sup>7</sup>                     | 1,5·10 <sup>6</sup> | <sup>88</sup> Kr  | 2,5·10 <sup>9</sup>                     | —                   |
| <sup>85</sup> Kr | 1,8·10 <sup>9</sup>                     | 1,1·10 <sup>8</sup> | <sup>133</sup> Xe | 1,7·10 <sup>10</sup>                    | 1,5·10 <sup>9</sup> |
| <sup>87</sup> Kr | 1,5·10 <sup>9</sup>                     | 7,4·10 <sup>7</sup> | <sup>136</sup> Xe | 1·10 <sup>10</sup>                      | 7·10 <sup>9</sup>   |

деления (нуклидов ксенона и криптона). Максимальный эпизодический сброс РБГ не превышал 7,4·10<sup>9</sup> Бк/сут.

Разгерметизация твэлов вызвала повышение удельной активности теплоносителя и увеличение активности отложений. Приведенные в табл. 4.26 данные показывают, что радионуклиды — продукты деления значительно повышают активность теплоносителя. Мощность дозы  $\gamma$ -излучения от оборудования первого контура возрастает при этом в 10—100 раз. Радионуклидами, определяющими активность отложений, становятся <sup>140</sup>Ba, <sup>140</sup>La, <sup>137</sup>Cs и <sup>131</sup>I.

Таблица 4.26. Радиоактивность теплоносителя ДТМ реактора АРБУС при работе с негерметичными твэлами, Бк·м<sup>-3</sup>

| <sup>85</sup> Kr    | <sup>87</sup> Kr    | <sup>88</sup> Kr    | <sup>88</sup> Rb    | <sup>131</sup> I    | <sup>132</sup> I    | <sup>133</sup> I    | <sup>137</sup> Cs   | <sup>138</sup> Cs   | <sup>140</sup> Ba   | <sup>140</sup> La   |
|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| 1,7·10 <sup>7</sup> | 6,6·10 <sup>7</sup> | —                   | 1,9·10 <sup>8</sup> | 5,9·10 <sup>6</sup> | 6,3·10 <sup>8</sup> | 7,8·10 <sup>8</sup> | —                   | —                   | —                   | —                   |
| 9,2·10 <sup>7</sup> | 9,7·10 <sup>7</sup> | 2,2·10 <sup>8</sup> | —                   | 1,6·10 <sup>7</sup> | 8,5·10 <sup>8</sup> | 8,9·10 <sup>8</sup> | 7,8·10 <sup>8</sup> | —                   | —                   | —                   |
| 1,0·10 <sup>8</sup> | 1,1·10 <sup>9</sup> | 1,5·10 <sup>9</sup> | —                   | 4,8·10 <sup>7</sup> | 3,7·10 <sup>9</sup> | 8,8·10 <sup>9</sup> | 1,5·10 <sup>7</sup> | —                   | —                   | —                   |
| 2,7·10 <sup>8</sup> | 1,7·10 <sup>8</sup> | 2,1·10 <sup>9</sup> | 2,3·10 <sup>9</sup> | —                   | 6,3·10 <sup>9</sup> | 1,8·10 <sup>9</sup> | —                   | 1,6·10 <sup>9</sup> | 4·10 <sup>8</sup>   | 2,9·10 <sup>9</sup> |
| —                   | 7,4·10 <sup>8</sup> | 6,3·10 <sup>7</sup> | 7,4·10 <sup>9</sup> | —                   | 4·10 <sup>9</sup>   | 4,8·10 <sup>8</sup> | —                   | 4·10 <sup>9</sup>   | 5·10 <sup>8</sup>   | 6,3·10 <sup>7</sup> |
| —                   | —                   | —                   | —                   | 7·10 <sup>7</sup>   | 4,8·10 <sup>7</sup> | 4,8·10 <sup>7</sup> | 1·10 <sup>8</sup>   | —                   | 1,5·10 <sup>9</sup> | 1,7·10 <sup>8</sup> |

Органический теплоноситель не взаимодействует с ядерным топливом на основе диоксида урана, карбидов урана, интерметаллических сплавов урана с алюминием. Поэтому при прямом контакте ОТ с ядерным топливом указанного состава размыв последнего и разнос по контуру не наблюдаются.

Системы очистки теплоносителя от примесей позволяют одновременно решать задачу очистки его от радионуклидов. Так, ВДУ эффективно очищает теплоноситель от газообразных радиоактивных примесей, а также радионуклидов — продуктов коррозии и ряда других радионуклидов примесного происхождения. Варьированием производительности ВДУ, а также других систем очистки можно эффективно влиять на активность теплоносителя и радиационную обстановку контура в целом.

Жидкие радиоактивные отходы ВДУ выдерживаются длительное время для распада короткоживущих нуклидов, а затем сжигаются в специальной установке (см. гл. 5). Продукты сгорания ОТ тщательно фильтруются с целью удержания радиоактивных аэрозолей и после очистки выводятся в систему газовых сбросов.

При подготовке ОТ и в процессе его использования в контурах ЯЭУ осуществляется контроль физических свойств и состава теплоносителя. Из физических свойств обычно контролируют плотность, вязкость, давление паров, электропроводность.

Анализ состава теплоносителя включает следующие ступени: определение молекулярной массы; анализ фракционного состава теплоносителя, в процессе которого определяется количество НК- и ВК-соединений, присутствующих в теплоносителе (методом вакуумной дистилляции), а также состав различных фракций (анализ летучих соединений может производиться с помощью высокотемпературной газовой хроматографии); анализ теплоносителя на углерод, водород, а также на примеси, присутствующие в теплоносителе (табл. 4.27).

Таблица 4.27. Методы анализа органического теплоносителя

| Контролируемый компонент теплоносителя | Метод определения   |
|--|---|
| Углерод                                | Метод микросжигания   |
| Водород                                | То же   |
| Вода                                   | Селективная экстракция воды и определение ее с использованием реактива Фишера   |
| Кислород                               | Метод нейтронной активации или вакуумный пиролиз с хроматографическим анализом продуктов пиролиза   |
| Хлор                                   | Метод нейтронной активации или сжигание в кислородно-водородном пламени с последующим потенциометрическим титрованием при использовании хлорсеребряного электрода |
| Железо и другие металлы                | Нейтронно-активационный анализ, рентгеновская эмиссионная спектрография и другие методы   |
| Растворенные газы                      | Вакуумная дистилляция, совмещенная с хроматографическим анализом  |
| Зольность                              | Выжигание упаренной пробы в платиновом тигле и ее прокаливание до постоянной массы при 773—873 К  |

Кроме того, рекомендуется определять с помощью фильтров различной плотности количество твердофазных загрязнений, присутствующих в органическом теплоносителе.

Отбор проб теплоносителя для анализа производится с использованием специальных пробоотборных линий или сосудов-пробоотборников, включенных в контур циркуляции теплоносителя. Для отбора пробы сосуды отключаются от контура сильфонными клапанами, и их содержимое подается на анализ.

Большое внимание уделяется в настоящее время разработке оперативных внутриконтурных методов контроля качества теплоносителя, к числу которых относятся измерение электропроводности теплоносителя, определение содержания воды электроемкостными анализаторами, анализ состава газовой фазы контуров методом высокотемпературной газовой хроматографии и т. п.

Суммарным показателем чистоты органического теплоносителя является склонность его к фаулингу. Канадские исследователи разработали и используют на практике различные методы определения этой характеристики. Простейшим из них является PCFT (Pyrolytic Capsule Fouling Test) — измерение скорости протекания фаулинга в пиролизических капсулах. Капсулы представляют собой герметичные сосуды объемом в несколько сотен миллилитров с трубчатым нагревателем переменного тока. Теплоноситель помещается в капсулу и нагревается до температуры, превышающей его температуру кипения. Вскипание предотвращается за счет поддавливания азотной подушкой. По окончании опыта, длительность которого составляет, в зависимости от чистоты теплоносителя, часы или несколько десятков часов, определяют массу отложений на нагревателе.

Внутриконтурным вариантом метода PCFT является второй метод — измерение скорости протекания фаулинга с помощью включенного в контур зонда с электрообогревом — метод SPFT (Small Probe Fouling Test). Зонд выполнен в виде трубы, по центру которой располагается омываемый теплоносителем трубчатый элемент с обогревом переменным током. По окончании испытаний зонд отсекается от контура вентилями и охлаждается, после чего производится определение массы пленки, образующейся на нагревателе. Длительность испытаний определяется чистотой теплоносителя. Для ОТ реакторной чистоты (см. табл. 4.24) она составляет обычно несколько десятков часов.

Скорость протекания фаулинга можно определить также с помощью контрольных твэлов, находящихся в активной зоне реактора. В этом случае штатные твэлы снабжаются термодарами, позволяющими непосредственно следить за изменением температуры оболочек твэлов.

### 4.3. ГАЗОВЫЕ ТЕПЛОНОСИТЕЛИ

Газ как теплоноситель привлекал внимание уже на первом этапе развития атомной энергетики. К середине 1950-х годов был накоплен достаточно богатый опыт эксплуатации промышленных газоохлаждаемых реакторов — наработчиков плутония. Этот опыт был использован при проектировании и пуске в эксплуатацию АЭС с газовым теплоносителем. Наиболее широкое распространение газоохлаждаемые реакторы получили в Великобритании и Франции. Первая крупная опытно-промышленная АЭС Colder-Hall (Великобритания) с  $\text{CO}_2$  в качестве теплоносителя имела четыре блока общей электрической мощностью 242 МВт. Пуск ее первого реактора был осуществлен в 1956 г. Топливом служил необогащенный металлургический уран, заключенный в оболочку из магнокса — слабо поглощающего нейтроны магниевый сплав. Конструкция магноксовых реакторов позволяла использовать их в двух целях — для получения электроэнергии и наработки плутония. Суммарная электрическая мощность пущенных в эксплуатацию АЭС с реакторами

магноксового типа приближается к 9 тыс. МВт при единичной электрической мощности блоков до 655 МВт.

Следующим шагом в развитии газовых реакторов явилось создание в Великобритании усовершенствованных мощных энергетических реакторов типа АGR (Advanced Gas-cooled Reactor), работающих на обогащенном по  $^{235}\text{U}$  диоксиде урана. Оболочки твэлов выполнены из нержавеющей стали. Это позволило повысить температуру теплоносителя на выходе из реактора до 938 К, в то время как в магноксовых реакторах она не превышала 683 К, что связано с низкой температурой плавления магнокса (около 923 К). Повышение температуры в первом контуре позволило увеличить давление пара во втором, водном контуре примерно до 17 МПа и повысить КПД станций с 33—34 % (АЭС с магноксовыми реакторами) до теоретически возможных, но с трудом достигаемых на практике 41—42 %.

При создании и эксплуатации реакторов типа АGR со столь высокими параметрами возникает ряд технологических трудностей, связанных, например, с использованием очень больших реакторных корпусов из предварительно напряженного железобетона (ПНЖБ), значительной коррозией и разрушением конструкционных материалов (некоторых видов сталей и графита) в  $\text{CO}_2$ , негерметичностью твэлов и т. п. Указанные затруднения привели к снижению параметров ЯЭУ по сравнению с расчетными; в сочетании с большими капитальными затратами и значительными эксплуатационными расходами это вызвало снижение рентабельности станций и их неконкурентоспособность по сравнению с АЭС, оснащенными водоохлаждаемыми реакторами.

В последнее время интерес к газовому теплоносителю вновь возрастает в связи с разработкой ядерных источников высокотемпературного (высокопотенциального) тепла, пригодного для использования в технологических целях в металлургии, химической промышленности и т. п.; проектированием одноконтурных АЭС с прямым газотурбинным циклом и с реакторами на медленных и быстрых нейтронах, обладающими высокими КПД (50 % и более), а также экономичных двухконтурных АЭС с газовым теплоносителем в первом контуре и водным паротурбинным циклом, обеспечивающих высокие устойчивые значения КПД (до 42—43 %); созданием и совершенствованием реакторов-бридеров для расширенного воспроизводства ядерного горючего.

Развитию первых трех направлений способствует использование высокотемпературных газовых реакторов (ВТГР) на медленных нейтронах с гелиевым теплоносителем и керамическим топливом. Указанный тип реакторов позволяет достичь температуры теплоносителя 1000—1200 К на выходе из активной зоны, повысить энергонапряженность активной зоны до 6—10 МВт/м<sup>3</sup>, а глубину выгорания топлива — до 100 000 МВт·сут/т.

Как показывают расчеты, газовые теплоносители способны успешно конкурировать с натрием в быстрых реакторах. Оценка возможности использования водорода, гелия, водяного пара, углекислого газа, диссоциирующего газа — четырехоксида азота ( $\text{N}_2\text{O}_4$ )

показала, что в качестве альтернативных натрия теплоносителей для реакторов-бридеров с малым временем удвоения топлива (меее 7—8 лет) перспективными являются гелий и четырехокись азота, а для бридеров с большим временем удвоения топлива также углекислый газ. При дальнейшем рассмотрении вопросов технологии газовых теплоносителей основное внимание будет уделено He и N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

#### 4.3.1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ГАЗОВЫХ ТЕПЛОНОСИТЕЛЕЙ

Газовые теплоносители, как и теплоносители других типов, должны обладать хорошими ядерно-физическими свойствами, малой коррозионной агрессивностью по отношению к конструкционным материалам и ядерному топливу, достаточно высокой теплоемкостью и теплопроводностью, должны быть доступными и технологичными. Этим требованиям удовлетворяет относительно небольшое количество газов. К числу их относятся гелий, углекислый газ, четырехокись азота, а также воздух, азот, водород. Сопоставление основных, наиболее важных для практики свойств указанных газов приведено в табл. 4.28.

Таблица 4.28. Свойства газовых теплоносителей

| Свойства  | Н <sub>2</sub> | He     | N <sub>2</sub>        | Ar                    | CO <sub>2</sub>       | Воздух               | N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> |
|---|----------------|--------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|----------------------|-------------------------------|
| Атомная масса   | 1,00797        | 4,0026 | 14,0067               | 39,944                | —                     | —                    | —                             |
| Молекулярная масса $\mu$  | —              | —      | —                     | —                     | 44,011                | 28,96                | 92,02                         |
| Температура кипения $t_{кип}$ , К                                       | 20,38          | 4,23   | 77,35                 | 87,29                 | 194,65                | 78,81                | 294,3                         |
| Плотность, кг/м <sup>3</sup>  | 0,09           | 0,178  | 1,25                  | 1,784                 | 1,968                 | 1,29                 | 4,22                          |
| Удельная теплоемкость, кДж/(кг·К)                                       | 14,197         | 5,193  | 1,039                 | 0,519                 | 0,815                 | 1,006                | 5,02                          |
| Теплопроводность, Вт/(м·К)  | 0,172          | 0,143  | 2,43·10 <sup>-3</sup> | 1,65·10 <sup>-3</sup> | 3,58·10 <sup>-3</sup> | 2,4·10 <sup>-3</sup> | 0,104                         |
| Кинематическая вязкость, 10 <sup>-6</sup> м <sup>2</sup> /с             | 96             | 108    | 16,18                 | 21,08                 | 25,2                  | 16,5                 | 3,57                          |
| Затраты энергии на перекачку теплоносителя, отн. ед.                    | 0,17           | 1      | 1,49                  | 6,75                  | 0,54                  | 1,51                 | —                             |
| $K_{тепл}$ , отн. ед.   | 0,9            | 1      | 1,64                  | 1,72                  | 1,67                  | 1,61                 | —                             |
| Сечение поглощения тепловых нейтронов, 10 <sup>-28</sup> м <sup>2</sup> | 0,33           | 0,001  | 1,88                  | 0,66                  | 0,005                 | 1,5                  | 2                             |

Коэффициент  $K_{тепл}$  характеризует интенсивность отвода тепла газом с поверхности твэла; меньшим значениям  $K_{тепл}$  отвечают лучшие теплофизические свойства теплоносителя. Мощность, затрачиваемая на перекачку теплоносителя, зависит от динамической вязкости, удельной теплоемкости и плотности газа. Плотность газовых теплоносителей даже при больших давлениях в контурах ЯЭУ значительно ниже, чем у воды, органических жидкостей или расплавленных металлов. В сочетании с низкой теплопроводностью (в несколько раз меньшей, чем у воды) это приводит к большим затратам мощности на перекачивание теплоносителя. Так, в современных газоохлаждаемых ЯЭУ расход мощности на перекачку теплоносителя составляет 6—10 % общей мощности, а на водоохлаждаемых АЭС — от 2 до 4 %.

По совокупности представленных в табл. 4.28 свойств водород в наибольшей степени отвечает требованиям, предъявляемым к теплоносителям. Кроме того, он легкодоступен и дешев. Однако применение водорода ограничивается его большой проникающей способностью и взрывоопасностью. Далее следует гелий, по теплофизическим свойствам почти не уступающий водороду. Гелий инертен по отношению к материалам контуров даже при высокой температуре (более 873—973 К), слабо активируется. Подобно водороду гелий отличается значительной проницаемостью, что приводит к его утечкам из контура, однако при достигнутой в настоящее время степени герметизации контуров потери гелия невелики. Хотя этот газ относительно дорог, затраты на него не превышают 1 % общей стоимости производства электроэнергии.

Углекислый газ в отличие от гелия более доступен и дешев. Кроме того, он обладает хорошими ядерно-физическими свойствами и требует меньших по сравнению с гелием затрат на перекачку. Поэтому для реакторов с температурой в контурах не более 900—940 К  $\text{CO}_2$  несомненно является лучшим газовым теплоносителем. В высокотемпературных реакторах, активная зона которых выполнена преимущественно из графитовых конструкционных материалов, возможность использования  $\text{CO}_2$  ограничена из-за интенсивного взаимодействия теплоносителя с графитом активной зоны при высоких температурах. В результате такого взаимодействия наблюдается перенос углерода по контуру из горячих зон в холодные.

Аргон является самым дешевым и доступным инертным газом, но в качестве теплоносителя непригоден из-за больших затрат энергии на перекачку и сильной активации в поле реакторного излучения. Активность аргона обусловлена в основном коротковолновым  $\gamma$ -излучателем  $^{41}\text{Ar}$  с периодом полураспада 1,83 ч.  $^{41}\text{Ar}$  образуется в ядерной реакции  $^{40}\text{Ar}(n, \gamma)^{41}\text{Ar}$ . Содержание  $^{40}\text{Ar}$  в природном аргоне составляет 99,6 %. Аргон входит в состав воздуха (массовое содержание около 1,3 %) и вносит определенный вклад в активацию этого теплоносителя. Активность воздуха определяется также короткоживущими продуктами активации основных составляющих  $^{16}\text{N}$ ,  $^{16}\text{O}$ ,  $^{14}\text{C}$ . Воздух как теплоноситель нашел ограниченное применение в низкотемпературных реакторах. Для ВТГР он неприемлем из-за сильного коррозионного воздействия на металлы и интенсивного окисления графита. Использованию азота в качестве теплоносителя препятствует его взаимодействие с конструкционными материалами и карбидным ядерным топливом при высокой температуре.

Хорошие теплопередающие свойства теплоносителя на основе  $\text{N}_2\text{O}_4$  обусловлены его способностью диссоциировать при нагревании с образованием последовательно  $\text{NO}_2$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{O}_2$  и ассоциировать при охлаждении. Суммарный тепловой эффект полной диссоциации  $\text{N}_2\text{O}_4$  составляет примерно 1851 кДж/кг, а плотность  $\text{N}_2\text{O}_4$  больше плотности других газовых теплоносителей. Диссоциирующий теплоноситель на основе  $\text{N}_2\text{O}_4$  дешев, доступен. Многие конструкционные материалы обладают достаточно высокой устойчивостью в

этом теплоносителе. В связи с токсичностью  $N_2O_4$  необходимо обращать особое внимание на герметизацию контуров. По сравнению с другими газовыми теплоносителями  $N_2O_4$  обеспечивает более эффективный теплообмен с поверхности твэлов. В этой связи использование диссоциирующего теплоносителя перспективно для охлаждения высоконапряженных активных зон реакторов на быстрых нейтронах.

#### 4.3.2. ТЕХНОЛОГИЯ Г依ЛИЕВОГО ТЕПЛОНОСИТЕЛЯ

Развитию ВТГР (или HTGR — High Temperature Gas-cooled Reactor) уделяется большое внимание. Этот тип реакторов можно рассматривать как следующую, более высокую ступень развития атомной энергетики.

Основные достоинства ВТГР сводятся к следующему: 1) в контурах с г依лиевым теплоносителем возможно достижение очень высоких температур, что позволяет значительно повысить КПД паротурбинного цикла и использовать высокопотенциальное тепло в технологических целях; 2) относительно низкие капитальные затраты при создании мощных установок, комплексно производящих энергию и тепло; 3) связанная с высоким КПД меньшая потребность в охлаждающей воде и меньшие сбросы тепла в окружающую среду; 4) высокий уровень ядерной и радиационной безопасности, обусловленный большим отрицательным температурным коэффициентом реактивности, малым сечением захвата нейтронов, высокой теплоемкостью активной зоны, отсутствием фазовых переходов и химической инертностью теплоносителя; 5) хорошее сочетание ядерно-физических характеристик теплоносителя и материалов активной зоны, позволяющее осуществлять топливные циклы с высоким коэффициентом воспроизводства ядерного горючего, достигающим, например, в цикле  $^{233}U$ — $^{232}Th$  значения, близкого к единице.

Принципиальная возможность создания и надежной эксплуатации ВТГР показана в опытно-промышленном масштабе на примере ЯЭУ Dragon (совместная разработка Великобритании и ряда других европейских стран), Fort-St. Vrain и Peach-Bottom (США), AVR — Arbeitsgemeinschaft Versuchsreaktor (ФРГ) (табл. 4.29). В стадии проектирования, строительства и пуска находится еще ряд энергетических установок с г依лиевым теплоносителем.

В СССР также проводятся широкие исследования по развитию высокотемпературных реакторов с г依лиевым теплоносителем. В стадии создания находится атомная энергохимическая установка ВГР-50, схема которой приведена на рис. 4.32, а эксплуатационные характеристики в табл. 4.30.

Установка с реактором ВГР-50 предназначена для выработки электроэнергии, а также позволит использовать мощное излучение продуктов деления, накапливаемых в ядерном топливе при работе реактора, для осуществления радиационно-химических процессов. Активная зона выполнена по принципу свободной засыпки шаровыми твэлами и располагается в металлическом корпусе реактора (рис. 4.33). Шаровые твэлы непрерывно циркулируют по технологическому контуру, включающему активную зону и внешние каналы-облучатели.

210 Таблица 4.29. Характеристики ЯЭУ с высокотемпературными газоохлаждаемыми реакторами

| Характеристика                         | AVR             | Dragon           | Peach-Bottom     | Fort-St Vrain   | THTR-300        | HTGR Ful ton   |
|--|-----------------|------------------|------------------|-----------------|-----------------|----------------|
| Мощность реактора, МВт:                |                 |                  |                  |                 |                 |                |
| тепловая                               | 46              | 20               | 115              | 842             | 750             | 3000           |
| электрическая                          | 15              | —                | 40               | 330             | 300             | 1100           |
| Температура гелия (вход/выход), К      | 543/1223        | 623/1023         | 650/1023         | 678/1057        | 543/1023        | 593/1023       |
| Давление гелия, МПа                    | 1,0             | 2,0              | 2,5              | 4,0             | 4,0             | 4,9            |
| Теплонапряженность, МВт/м <sup>3</sup> | 2,2             | 14               | 8,3              | 6,3             | 6,0             | —              |
| Размеры активной зоны $D/H$ , м        | 3/3             | 1,1/2,5          | 2,8/2,3          | 5,9/4,8         | 5,6/6,0         | 8,5/6,4        |
| Тип твэла                              | Шаровой         | Стержневой       | Стержневой       | Призматический  | Шаровой         | Призматический |
| Максимальная температура топлива, К    | 1523            | 1573             | 1603             | 1533            | 1523            | 1623           |
| Параметры пара:                        |                 |                  |                  |                 |                 |                |
| температура, К                         | 778             | —                | 811              | 811             | 803             | 813            |
| давление, МПа                          | 7,2             | —                | 10,2             | 16,9            | 18,0            | 16,9           |
| Стадия освоения                        | Пущен в 1966 г. | Пущен в 1964 г.* | Пущен в 1966 г.* | Пущен в 1976 г. | На стадии пуска | Проект         |

\* В настоящее время не эксплуатируются.

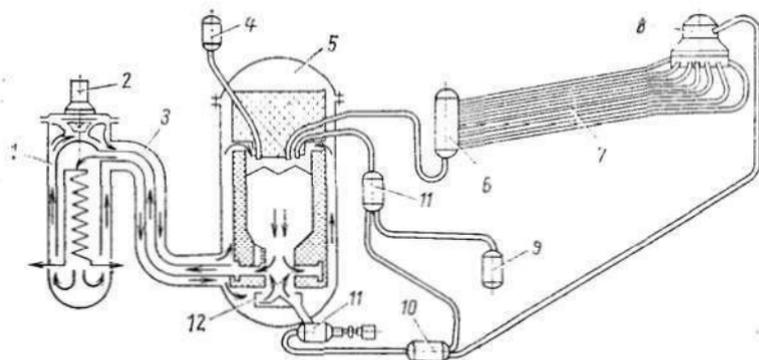


Рис. 4.32. Схема энергохимической установки с реактором ВГР-50:

1 — парогенератор; 2 — газодувка; 3 — коаксиальный трубопровод; 4 — загрузочная емкость; 5 — реактор ВГР-50; 6 — механизм разгрузки облучателя; 7 — облучатель; 8 — механизм раздачи; 9 — емкость поврежденных твэлов; 10 — механизм разделения; 11 — механизм отбраковки и нагнетания; 12 — разделяющее устройство

Таблица 4.30. Основные параметры и эксплуатационные характеристики установок с реакторами ВГР-50, ВГ-400

| Характеристика  | ВГР-50                            | ВГ-400  |
|---|-----------------------------------|---|
| Мощность, МВт:  |                                   |   |
| тепловая  | 135                               | 1060  |
| электрическая   | 50                                | 250—300   |
| Температура гелия, К:                                 |                                   |   |
| на входе  | 553                               | 623   |
| на выходе   | 1073                              | 1223  |
| Давление пара, МПа                                    | 4                                 | 5   |
| Привод газодувки                                      | Электрический                     | Электрический                                   |
| Корпус реактора                                       | Металлический                     | Железобетонный                                  |
| Размеры активной зоны $D/H$ , м                       | 2,8/4                             | 6,4/4,8   |
| Энергонапряженность активной зоны, МВт/м <sup>3</sup> | 5,8                               | 6,9   |
| Тип твэла   | Шаровой                           | Шаровой   |
| Размер твэла, мм                                      | 60—65                             | 60  |
| Количество твэлов, 10 <sup>3</sup> :                  |                                   |   |
| в установке   | 260                               | 800   |
| в реакторе  | 125                               | 800   |
| Обогащение топлива, %                                 | 21                                | 10  |
| Тип активной зоны                                     | Насыпной, многократная циркуляция | Насыпной, однократное прохождение активной зоны |
| Параметры пара:                                       |                                   |   |
| температура, К  | 808                               | 808   |
| давление, МПа   | 9                                 | 17  |
| Предполагаемый год пуска                              | 1985                              | 1990  |

Разработаны также проекты высокотемпературных опытно-промышленных установок с реакторами ВГ-400 (табл. 4.30, рис. 4.34), которые можно рассматривать как прототипы будущих атомных энерготехнологических комплексов. В реакторах этих установок, как и в ВГР-50, предполагается использовать шаровые твэлы с осуществлением принципа однократного прохождения активной зоны. В ВГ-400 предусмотрена свободная заправка активной зоны твэлами.

Основное оборудование первого контура установки располагается в корпусе реактора, выполненном из ПНЖБ (рис. 4.35).

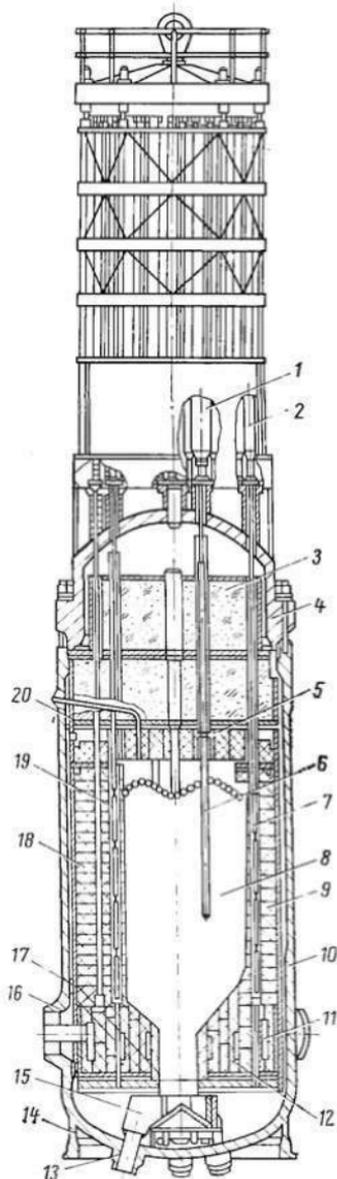


Рис. 4.33. Схема реактора ВГР-50:

1 — привод погружного компенсирующего стержня (ПКС); 2 — привод стержней АР и АЗ; 3 — верхняя защита; 4 — крышка корпуса; 5 — верхний отрагатель; 6 — стержень ПКС; 7 — стержень АР и АЗ; 8 — активная зона; 9 — корзина; 10 — корпус реактора; 11 — газосборник; 12 — нижний отрагатель; 13 — патрубок выхода твэлов и пэлов; 14 — опора корпуса; 15 — раздающее устройство; 16 — патрубок вход — выход теплоносителя; 17 — канал выгрузки пэлов и твэлов из активной зоны; 18 — боковой отрагатель; 19 — сборка внутрореакторного контроля; 20 — патрубок входа шаров

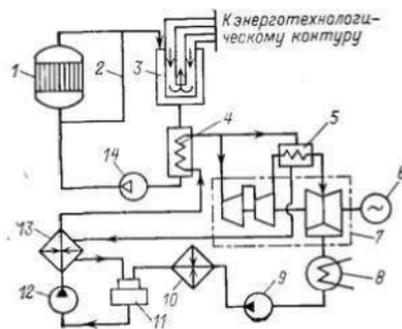


Рис. 4.34. Принципиальная схема АЭУ с реактором ВГ-400:

1 — реактор; 2 — байпас; 3 — высокотемпературный промежуточный теплообменник; 4 — парогенератор; 5 — промежуточный пароперегреватель; 6 — генератор; 7 — турбина; 8 — конденсатор; 9 — питательный насос; 10 — подогреватель низкого давления; 11 — подогреватель высокого давления; 12 — деаэратор; 13 — питательный насос; 14 — главная газодувка

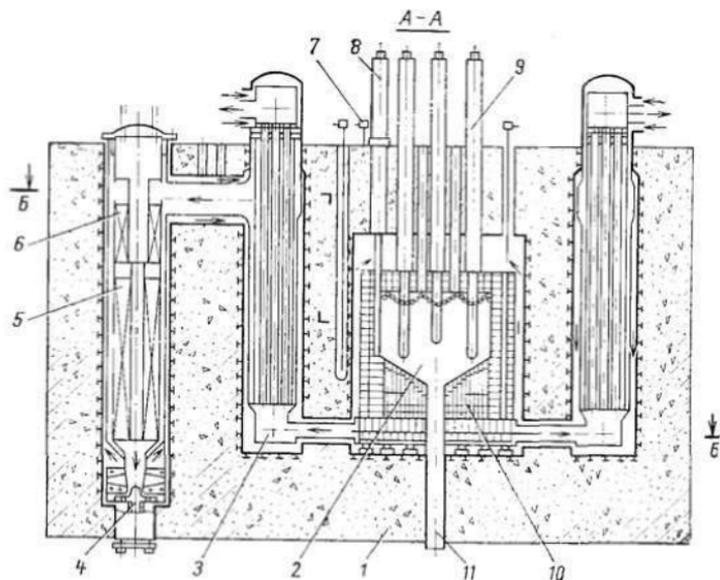


Рис. 4.35. Схема реактора ВГ-400:

1 — корпус; 2 — активная зона; 3 — теплообменник; 4 — газодувка; 5 — парогенератор; 6 — промежуточный перегреватель; 7 — подвеска ионизационных камер; 8 — исполнительный механизм; 9 — загрузочные каналы; 10 — графитовый отражатель; 11 — канал загрузки

Для предотвращения загрязнения химико-технологического контура радионуклидами и попадания продуктов химического производства в теплоноситель, охлаждающий активную зону, предусмотрен промежуточный гелиевый контур. Передача тепла из первого контура в промежуточный осуществляется с помощью высокотемпературных промежуточных теплообменников (ВПО).

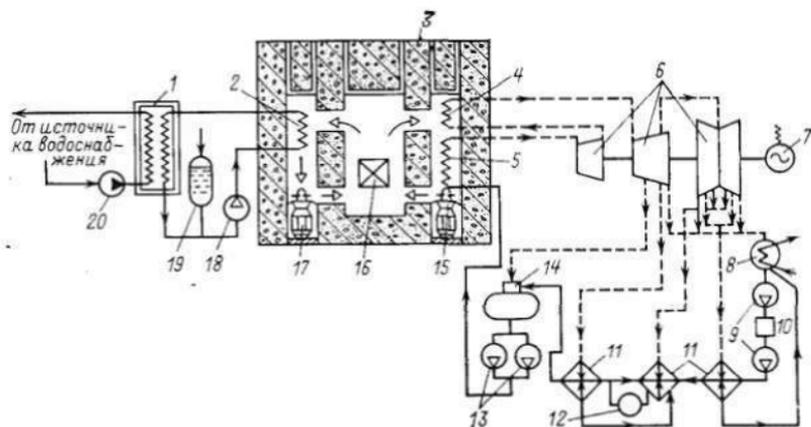


Рис. 4.36. Принципиальная схема опытно-промышленной АЭС с реактором БГР-300:

1 — концевой охладитель; 2 — теплообменник расхолаживания; 3 — корпус реактора; 4 — промежуточный перегреватель; 5 — парогенератор; 6 — турбина; 7 — электрогенератор; 8 — конденсатор; 9 — конденсатные насосы; 10 — обессоливающая установка; 11 — регенеративные подогреватели; 12 — сливной насос; 13 — питательные насосы; 14 — деаэрактор; 15 — газодувка основная; 16 — активная зона; 17 — газодувка вспомогательная; 18 — насос расхолаживания; 19 — компенсатор объема; 20 — насос

Помимо ВТГР в ряде стран разрабатываются реакторы с гелиевым охлаждением на быстрых нейтронах (БГР). Реакторы этого типа позволяют осуществлять быстрое расширенное воспроизводство ядерного горючего. БГР обладают многими из отмеченных выше достоинств ВТГР. Однако при эксплуатации этого типа реакторов требуется больше внимания по сравнению с ВТГР к вопросам безопасности.

В СССР разработан проект опытно-промышленной АЭС с реакторной установкой БГР-300 (рис. 4.36), опыт эксплуатации которой будет служить основой для создания крупных АЭС с гелиевыми реакторами-бридерами. Ниже приведены основные характеристики такой АЭС:

|                                      |            |
|--------------------------------------|------------|
| Тепловая мощность, МВт               | 810        |
| Электрическая мощность, МВт          | 300        |
| КПД (нетто), %                       | 37         |
| Давление гелия, МПа                  | 16         |
| Температура гелия на входе/выходе, К | 533/903    |
| Давление острого пара, МПа           | 17         |
| Температура пара, К                  | 808        |
| Тип топлива                          | Стержневой |
| Выгорание (среднее), ГВт·сут/т       | 100        |

**Получение гелия и его свойства.** Основным промышленным методом получения гелия является извлечение его из природного газа. Богатые месторождения газа с содержанием гелия от 0,01 до 2 % имеются в ряде стран, в том числе и в Советском Союзе. Производство гелия достаточно хорошо освоено и постоянно растет.

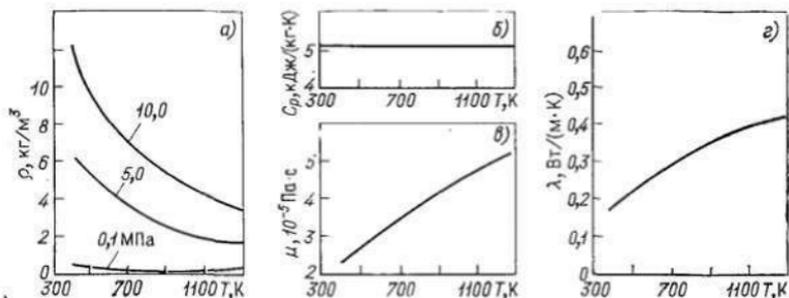


Рис. 4.37. Влияние температуры на плотность (а), теплоемкость (б), вязкость (в) и теплопроводность (г) гелия

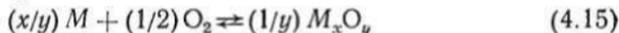
Суммарные запасы гелия в атмосфере, гидросфере и литосфере составляют  $5 \cdot 10^{14}$  м<sup>3</sup> (оценочные данные).

Гелий — легкий газ без цвета и запаха, который конденсируется при очень низкой температуре и обладает высокой проникающей способностью. Гелий слабо активируется в потоке нейтронного излучения реактора вследствие образования изотопа <sup>3</sup>He, содержание которого в природном гелии не превышает  $1,3 \cdot 10^{-4}$  %. Объемная теплоемкость гелия ниже, чем у других газовых теплоносителей (CO<sub>2</sub>, воздуха, N<sub>2</sub>), поэтому для интенсивного теплоотвода необходимы высокое давление гелия в контуре и большие перепады температуры теплоносителя на входе и выходе из реактора. Высокая теплопроводность гелия позволяет использовать более компактное теплообменное оборудование по сравнению с контурами с углекислым газом или воздухом. Теплофизические свойства гелия, за исключением массовой теплоемкости, зависят от температуры (рис. 4.37). Гелий, являясь инертным газом, не взаимодействует с материалами контура даже при очень высокой температуре (1000—1300 K и более). Существенный недостаток гелия — его высокая проникающая способность. Для предотвращения значительных потерь гелия требуется жесткий контроль герметичности технологического оборудования и рациональный подбор конструктивных материалов.

**Воздействие гелиевого теплоносителя на материалы контуров.** Материалы в гелиевых контурах подвержены мощному тепловому, а в активной зоне — и радиационному воздействию, приводящему к изменению структуры материала, появлению новых фаз, ухудшению механических, теплофизических характеристик и другим нежелательным последствиям. Дополнительное неблаго-

приятное воздействие может оказывать в теплоносителе, а вернее, содержащиеся в нем примеси, поскольку сам гелий химически инертен. В результате в контурах имеют место процессы окисления, науглероживания, азотирования. При существующих нормах качества теплоносителя особенно опасны науглероживание и окисление.

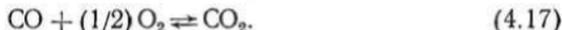
Окисление металла  $M$  является следствием его прямого взаимодействия с кислородом



или с углекислым газом



$CO_2$  образуется при взаимодействии кислорода с оксидом углерода



Кислород может присутствовать в гелии как примесь и как продукт химических реакций в многокомпонентной системе, которую представляет собой загрязненный примесями теплоноситель.

Процесс науглероживания в общем виде можно представить уравнением



«Доставляют» углерод к поверхности металла оксид углерода и метан, причем последний вносит основной вклад в науглероживание. Источником  $CO$  и  $CH_4$  служат реакции



Кроме того, оксид углерода может быть продуктом высокотемпературного взаимодействия графита с  $CO_2$



Присутствие кислорода в теплоносителе препятствует протеканию реакции (4.20), поскольку протекает реакция



и способствует образованию  $CO_2$  по реакции (4.17).

Мерой окисляющей и науглероживающей способности теплоносителя могут служить окислительный и науглероживающий потенциалы. Окислительный потенциал определяется отношением парциальных давлений  $p_{H_2O}/p_{H_2}$  и  $p_{CO_2}/p_{CO}$ , которые, в свою очередь, являются константами равновесия реакций (4.22) и (4.17) при стандартном состоянии кислорода, а науглероживающий потенциал — отношением парциальных давлений  $p_{CH_4}/p_{H_2}^2$  и  $p_{CO}^2/p_{CO_2}$ . В отличие от окислительного потенциала потенциал науглероживания зависит не только от состава многокомпонентной газовой смеси, но и от ее общего давления.

Чем выше значения указанных потенциалов и химическая активность примесей в теплоносителе, тем больше воздействие теплоносителя на конструкционный материал. Как правило, это воздействие неблагоприятное — происходит глубокое насыщение материала элементами внедрения, образуются избыточные фазы, ухудшаются прочностные характеристики материала. В связи с этим необходимо принимать меры по снижению концентрации всех или, по крайней мере, наиболее опасных примесей в гелии, т. е. проводить общую или селективную очистку теплоносителя. Кроме того, возможен путь селективной нейтрализации нежелательных примесей путем введения в теплоноситель технологических добавок (например, легких углеводородов) для связывания кислорода.

Коррозионная стойкость материалов в гелиевом теплоносителе в значительной степени определяется их химическим составом, структурой и способом получения. Такие металлы, как Mn, Cr, Si, Ti, Al, легко окисляются с образованием оксидной пленки, тогда как W, Fe, Ni, Co, Mo, Cu и, с меньшей вероятностью, Nb восстанавливаются. Поверхность аустенитных нержавеющей сталей в этом случае покрыта пленкой оксидов хрома с включениями Mn, Ti и других металлов, которая не может надежно защитить металл от дальнейшего окисления. Нехватка легко окисляющегося компонента сплава у границы металл — оксид приводит к проникновению кислорода в глубинные слои металла с наиболее вероятным продвижением по границе зерен, сопровождающимся селективным взаимодействием с наиболее легко окисляющимися компонентами (Al, Ti и др.). В связи с этим рекомендуется использовать хромоникелевые стали, не содержащие титан: X18H9, 08X16H11M3, X20H45M3 и др., устойчивые до 873—973 К. Для работы при более высокой температуре применяются жаропрочные стали и сплавы на никелевой основе с добавками Mo, W, Nb, например XH50MBB. Скорость их окисления и науглероживания невысока. Уменьшение общей скорости коррозии достигается снижением окислительного потенциала теплоносителя до уровня, обеспечивающего создание оксидной пленки определенной толщины. Такая пленка необходима для предотвращения второго опасного процесса — науглероживания, а также для уменьшения испарения отдельных компонентов сплава и снижения скорости выхода дислокаций из глубинных слоев к поверхности металла. Эти явления столь же нежелательны, как и науглероживание, так как отрицательно сказываются на прочностных характеристиках материала. Как показали эксперименты на реакторе Dragon и термодинамические расчеты, оптимальный окислительный потенциал теплоносителя достигается при  $p_{H_2} \cdot p_{CO_2} / p_{H_2O} = 1$  и  $p_{H_2} / p_{H_2O} = 1 \div 10$ . В этом случае перенос углерода в контуре будет минимальным.

За рубежом накоплен положительный опыт многолетней эксплуатации в ВТГР сплавов на основе никеля: инкалоя 800, инконеля 600 и инконеля 625 при температуре теплоносителя 1023—1173 К. Также используются или рекомендуются к использованию сплавы НК-40, хастелой X, инкалой 802 и другие матери-

лы. В настоящее время ведется поиск конструкционных материалов, устойчивых к температуре 1273 К и выше. К их числу можно отнести сплавы на основе Mo, Nb, W, а также дисперсионно упрочненные керамические материалы. В то же время материалы на основе тугоплавких металлов имеют существенный недостаток: они склонны к высокотемпературному окислению при очень низких концентрациях кислорода в теплоносителе. Для оксидов этих металлов характерна довольно высокая летучесть, особенно заметная в присутствии паров воды. Селективное удаление компонентов сплава может привести к быстрому ухудшению его механических характеристик. Для предотвращения этого процесса необходимо легировать сплавы или наносить на их поверхность защитные слои, т. е. проводить плакировку.

Важным аспектом при выборе конструкционных материалов является их проницаемость по гелию. Проведенные исследования показали, что проницаемость связана в основном с присутствием в сплавах неметаллических включений, приводящих к образованию несплошностей — наиболее вероятных путей диффузии гелия. Способствует проницаемости и грубозернистость сталей и сплавов. Для снижения проницаемости по гелию рекомендуется применять металл вакуумной выплавки. Уровень утечки гелия из контуров современных ЯЭУ и стендовых установок относительно невелик: 0,1—1 % объема контура в сутки. Основная доля потерь гелия (до 90 %) связана с проведением технологических операций: перегрузкой, ремонтом, регенерацией системы очистки теплоносителя и т. п.

Активная зона ВТГР содержит большое количество графита, который выполняет функции замедлителя, отражателя и используется, кроме того, в качестве конструкционного материала. Графит должен обладать высокой устойчивостью как в чистом, так и в загрязненном примесями теплоносителе. Так, скорость коррозии графитовых материалов оболочки твэлов в гелии, содержащем 1 % воды, при температуре 1273 К не должна превышать 1,5 мг/(см<sup>2</sup>·ч). При допустимых нормах загрязнения теплоносителя скорость коррозии графита на несколько порядков ниже и не превышает 3 мг/(см<sup>2</sup>·год).

**Примеси в гелиевом теплоносителе.** Содержащиеся в гелиевом теплоносителе примеси можно классифицировать по источникам их поступления на примеси, поступающие с исходным гелием при заполнении или подпитке контуров; протечки в первый контур из других контуров; продукты коррозии и эрозии материалов контурного оборудования; примеси, десорбирующиеся с поверхностей графита и других материалов; продукты деления ядерного топлива; тритий и примеси, поступающие при проведении технологических, например ремонтных, операций.

Даже высокочистый гелий, поступающий с завода-изготовителя, содержит достаточно большое количество примесей (табл. 4.31) и требует дополнительной очистки перед подачей в контур.

Наиболее вероятными примесями, попадающими в первый контур из смежных контуров вследствие протечек, являются: вода, водяной пар и диффундирующий через металл водород из парогене-

Таблица 4.31. Объемное содержание примесей в высокочистом гелии,  $10^{-4}$  %

| Примесь          | Концентрация | Примесь         | Концентрация |
|------------------|--------------|-----------------|--------------|
| H <sub>2</sub> O | 20—25        | CO <sub>2</sub> | 10           |
| H <sub>2</sub>   | 5            | O <sub>2</sub>  | 20           |
| CO               | —            | Ar              | 10           |
| CH <sub>4</sub>  | 30           | Ne              | 90           |
| N <sub>2</sub>   | 50           | Kr, Xe          | —            |

ратора; водород, природный газ (метан), водяной пар из технологического контура; масло или вода из контуров систем смазки и охлаждения газодувок, насосов и другого оборудования.

Эксперименты по инъекции воды в гелиевый теплоноситель реактора Dragon показали, что попадающая в высокотемпературный контур вода быстро реагирует с графитом активной зоны, образуя оксид углерода, водород и ряд других газообразных продуктов. Современные конструкции парогенератора допускают протечки водяного пара в первый контур в количестве не более 0,5—0,7 кг/год на 1 МВт тепловой мощности парогенератора. Размер протечек из технологических контуров в настоящее время трудно оценить из-за отсутствия необходимой для этого информации.

Скорость проникновения водорода  $I$  через стенку теплообменного аппарата (парогенератора) зависит от температуры стенки  $T$ , парциального давления водорода  $p_1$  и  $p_2$  в разделяемых стенкой контурах, толщины стенки  $x$ :

$$I = \frac{a}{x} \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) [f(p_2) - f(p_1)].$$

Предэкспоненциальный множитель  $a$ , энергия активации процесса проникновения  $Q$  и вид функции  $f$  зависят от типа материала и состояния его поверхности;  $R$  — универсальная газовая постоянная.

Образование в окислительной газовой атмосфере оксидных пленок на поверхности стенок снижает величину  $I$  на 1—3 порядка. Хромоникелевые нержавеющие стали обладают большей проницаемостью по водороду по сравнению со сплавами на основе никеля. Так, для стали 321 при 930 К  $x=1$  мм и  $p_2=0,1$  МПа ( $p_2 \gg p_1$ )  $I \approx 3$  нл/(м<sup>2</sup>·ч), а для инкалоя 800 в этих же условиях  $I \approx 1$  нл/(м<sup>2</sup>·ч).

Количество поступающих в контур масляных загрязнений определяется конструктивными особенностями газодувок и другого оборудования, надежностью уплотнений, наличием собственных систем очистки гелия от масла и т. п. Для современного оборудования скорость протечек масла в контур рекомендуется принимать равной 0,5—1 кг/год на 1 МВт тепловой мощности реактора.

К продуктам коррозии и эрозии материалов контурного оборудования относятся в основном продукты механического и химиче-

ского разрушения графита. В результате механического разрушения образуется пыль, которая разносится по контуру. Диапазон размеров частиц пыли составляет от десятых долей микрометра до десятков микрометров. Преобладающий размер частиц 1—10 мкм. В реакторах с циркуляцией твэлов пылеобразование протекает интенсивнее, чем в реакторах с неподвижными (например, с призматическими) твэлами. При многократной циркуляции шарового тепловыделяющего элемента потеря его массы за кампанию может составить 1—2 % и более. Максимально допустимая скорость абразивного износа шаровых твэлов реактора AVR составляет 3—5 мг/(см<sup>2</sup>·ч). В процессе химического разрушения графита, обусловленного его взаимодействием с находящимися в теплоносителе примесями (в первую очередь с водой), образуются СО, СН<sub>4</sub>, Н<sub>2</sub> и другие продукты. Как уже отмечалось, СО и СН<sub>4</sub> способствуют переносу углерода из горячих участков контура в холодные. Переносимый углерод взаимодействует с металлами, образуя, например, карбиды металлов. Однако возможна и конденсация углерода, сопровождающаяся появлением частичек сажи, которые также разносятся теплоносителем по контуру. Присутствие в гелии значительных количеств паробразных и конденсированных продуктов коррозии металлов и сплавов маловероятно. Это объясняется высокой механической прочностью, жаростойкостью, высокой коррозионной стойкостью, относительно малой летучестью компонентов материалов и продуктов их взаимодействия с теплоносителем. Термодинамические расчеты показывают, что содержание паров Mn, Cr, Fe и Ni, составляющих основу сплава X55MBV, находится в пределах от 2·10<sup>-9</sup> % (Mn) до 7,5·10<sup>-13</sup> % (Ni). Вероятно, реальная концентрация примесей будет меньше, так как в расчетах не принимается во внимание диффузионное ограничение выхода этих элементов из глубинных слоев металла.

Наиболее мощным источником десорбирующихся примесей является графит. В контурах ВТГР этот материал содержится в больших количествах. Так, реактор установки ВГ-400 по проекту должен содержать около 800 т графита. Графит обладает значительной удельной поверхностью. Она составляет в среднем 0,1—10 м<sup>2</sup>/г, а у высокопористых графитов достигает нескольких десятков и даже сотен квадратных метров на грамм. Наличие развитой поверхности объясняется тем, что в структуре графита присутствует большое количество макро- (диаметр 0,1—1 мкм), микро- (около 10 нм) и промежуточных по размерам мезопор. Примеси удерживаются графитом в результате капиллярной конденсации, физической адсорбции, хемосорбции. Скорость и глубина десорбции пропорциональны температуре. В процессе термической десорбции из графита выделяется до 0,04—0,45 см<sup>3</sup> газовых примесей/см<sup>3</sup> графита. При 1273—1373 К более 50 % всех примесей удаляется в первые часы прогрева графита. Вода десорбируется легко и полностью при 573—1173 К. Объемное содержание воды в выделяющихся газах составляет от 5 до 25 %. Дальнейшее повышение температуры приводит к обогащению выделяющихся газов водородом и оксидом

углерода. Разгерметизация контура и контакт графита с атмосферным воздухом вновь приводят к значительному загрязнению графита. Эффективным путем извлечения примесей из графита является вакуумирование контуров перед их заполнением гелиевым теплоносителем.

Герметичность тепловыделяющих элементов ВТГР характеризуется количеством утечки газообразных продуктов деления (ГПД)  $F$

$$F = R/B,$$

где  $R$  и  $B$  — соответственно скорость утечки и образования ГПД в равновесных условиях. Величина  $F$ , определяемая по  $^{133}\text{Xe}$ , не должна превышать  $10^{-4}$ .

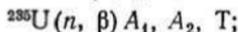
Твэлы высокотемпературных газовых реакторов изготавливают из микротвэлов — частиц топлива, покрытых многослойными защитными оболочками, предотвращающими выход продуктов деления в теплоноситель. Ядро микротвэла — керн выполняется из  $\text{UC}_2$  или  $\text{UO}_2$ . Многослойные покрытия выполняются из пиролитического углерода различной плотности и структуры, а также из карбида кремния. Осаждение графита и карбида кремния производится из газовой фазы; для этого используются углеводороды (метан, бутан, ацетилен) и тетрахлорид кремния. Слои пироуглерода улавливают радиоактивные благородные газы РБГ и летучие продукты деления (ЛПД). Покрытие из карбида кремния надежно фиксирует нелетучие радионуклиды стронция, бария, лантана и др. Диаметр микротвэлов от 0,1 до 1 мм. Толщина многослойной защитной оболочки составляет 0,3—0,6 диаметра керна.

Проницаемость оболочек мала — при температурах до 1173—1273 К она не превышает  $10^{-6}$ . Дальнейшее повышение температуры сопровождается ускоренным ростом  $F$ , хотя оболочки микротвэлов механически не разрушаются. Разрушение микротвэла при температурах до 1173 К сопровождается выходом большого количества (до 40—50 %) продуктов деления в теплоноситель. Однако вероятность разрушения большого количества микротвэлов низка. Установлено, что значительный вклад в загрязненность гелия продуктами деления вносит топливо, загрязняющее поверхность микротвэлов.

По конструкции твэлы можно разделить на шаровые, призматические, пластинчатые, цилиндрические, кольцевые. Микротвэлы запрессовываются в графитовую матрицу. Графит является основным конструкционным элементом, из которого изготавливают твэлы. РБГ слабо удерживаются графитовой матрицей. В этом отношении более эффективны металлические оболочки, применяемые при изготовлении твэлов реакторов с гелиевым охлаждением на быстрых нейтронах.

Суммарная утечка  $F$  наиболее долгоживущих радионуклидов  $^{133}\text{Xe}$  и  $^{85}\text{Kr}$  из твэлов ВТГР составляет  $10^{-4}$ — $10^{-5}$ . Для  $^{131}\text{I}$   $F = 10^{-5}$ . Утечка остальных РБГ и ЛПД значительно ниже. Установлено также, что выход этих радионуклидов в гелий пропорционален  $T_{1/2}^{0,5}$ .

Тритий образуется в контурах ЯЭУ с гелиевым теплоносителем в результате протекания следующих ядерных реакций:



Вклад первой реакции в наработку трития мал из-за низкого содержания в теплоносителе водорода и тем более дейтерия, а также вследствие малого сечения захвата нейтронов.

Ядерная реакция (4.24) может служить источником трития, но из-за чрезвычайно низкого содержания  ${}^3\text{He}$  в природном гелии скорость образования  $\text{T}$  по этой реакции относительно невелика и составляет по различным оценкам для ВТГР  $(4 \div 15) \times 10^3$  Бк/(кВт·ч), а для БГР — в 1,5—2 раза больше. Необходимо отметить, что в процессе «выгорания»  ${}^3\text{He}$  и в отсутствие значительной подпитки контура свежим гелием скорость наработки трития из содержащегося в теплоносителе  ${}^3\text{He}$  падает во времени.

Значительное количество трития образуется в ядерном топливе и в поглощающих элементах СУЗ. Помимо ядерной реакции (4.25) в борсодержащих материалах протекает реакция  ${}^{10}\text{B}(n, \alpha) {}^7\text{Li}$ . Ядерные реакции с участием  ${}^7\text{Li}$  также приводят к образованию трития. Если принять, что весь тритий в высокотемпературной активной зоне ВТГР диффундирует из твэлов в гелий (что, вероятно, не совсем справедливо по отношению к микротвэлам), то выход его составит  $2 \cdot 10^4$  Бк/(кВт·ч).

Наблюдаются большие расхождения в оценке вклада графита в загрязнение теплоносителя тритием. Этот вклад, определяемый возможностью протекания ядерной реакции (4.26), зависит от количества графита в активной зоне, уровня его загрязненности литием, энергетического спектра нейтронов, способности графита удерживать образующийся тритий, а также от других факторов и составляет от  $8 \cdot 10^2$  до  $1,5 \cdot 10^5$  Бк/(кВт·ч). В последнем случае суммарное поступление трития в теплоноситель с участием всех указанных источников составит около  $(1,5 \div 1,9) \cdot 10^5$  Бк/(кВт·ч).

**Радиоактивность контуров ЯЭУ с гелиевым теплоносителем.** Радиоактивная загрязненность гелиевого теплоносителя определяется в основном продуктами деления ядерного топлива, поступающими из тепловыделяющих элементов. Основу загрязнений составляют РБГ. Удельная активность гелия в реакторе Dragon, обусловленная РБГ, летучими продуктами деления и прочими радионуклидами, составила примерно  $4 \cdot 10^5$ , 2 и 0,4 Бк/л соответственно. Радионуклиды иода слабо удерживаются теплоносителем и концентрируются на поверхностях оборудования. Коэффициент распределения их между теплоносителем и поверхностью контура составляет  $10^{-3}$ — $10^{-4}$ . Быстро и достаточно полно осаждаются также  ${}^{137}\text{Cs}$ ,

$^{111}\text{Ag}$ ,  $^{90}\text{Sr}$ . Источником  $^{137}\text{Cs}$  и  $^{90}\text{Sr}$  помимо деления ядерного топлива может быть  $\beta$ -распад радионуклидов  $^{137}\text{Xe}$  и  $^{90}\text{Kr}$  примесного происхождения. Некоторый вклад в загрязненность поверхностей контуров могут внести радионуклиды металлов, входящих в состав конструкционных материалов (Mn, Sr, Fe, Ni и др.), пары которых, образующиеся в зоне высокой температуры, конденсируются на поверхности оборудования. Можно ожидать их участия в загрязнении теплообменного оборудования.

Большие количества присутствующего в теплоносителе трития не оказывают существенного влияния на радиационную обстановку в первом контуре, так как тритий является очень мягким  $\beta$ -излучателем. Однако тритию необходимо уделять должное внимание в связи с его высокой миграционной способностью и возможностью распространения по всем контурам ЯЭУ, включая и технологический контур.

**Нормирование качества теплоносителя.** Нормирование предусматривает ограничение в первую очередь агрессивных, коррозионно-опасных примесей:  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2$  и др. Допустимый уровень их содержания в гелии определяется подбором конструкционных, топливных и других материалов, присутствующих в контуре, и должен обеспечить полное отсутствие или малые скорости протекания таких процессов, как науглероживание, окисление, азотирование (табл. 4.32, 4.33).

Целесообразно ограничивать объемную концентрацию аргона и других благородных газов в теплоносителе на уровне  $(1,0 \pm 0) \cdot 10^{-4} \%$ . Это позволит, во-первых, контролировать поступление

Таблица 4.32. Уровень загрязнения гелия в ВТГР

| Примесь              | Объемная концентрация примесей в гелии, $10^{-4} \%$<br>(нормальные условия) |              |                 |                 |
|----------------------|--|--------------|-----------------|-----------------|
|                      | Dragon   | Reach-Bottom | AVR<br>(1223 K) | AVR<br>(1023 K) |
| $\text{H}_2$         | 1,0  | 20           | 150             | 10              |
| $\text{H}_2\text{O}$ | 0,1  | 0,1          | 0,1             | 0,1             |
| $\text{CO}$          | 0,8  | 1,1          | 200             | 20              |
| $\text{CO}_2$        | 0,05   | 0,1          | 0,5             | 7,5             |
| $\text{CH}_4$        | 0,1  | 2,2          | 0,2             | 0,5             |
| $\text{N}_2$         | 1,2  | 1,5          | —               | 2,5             |

Таблица 4.33. Допустимое содержание примесей в гелиевом теплоносителе

| Режим эксплуатации контура   | Объемная концентрация примесей, $10^{-4} \%$ |              |             |               |              |               |              |
|------------------------------|--|--------------|-------------|---------------|--------------|---------------|--------------|
|                              | $\text{H}_2\text{O}$                         | $\text{H}_2$ | $\text{CO}$ | $\text{CH}_4$ | $\text{N}_2$ | $\text{CO}_2$ | $\text{O}_2$ |
| Нормальная эксплуатация      | 2  | 50           | 50          | 5             | 25           | 5             | 0,25         |
| Кратковременная эксплуатация | 50   | 200          | 100         | 200           | 50           | 100           | 5            |

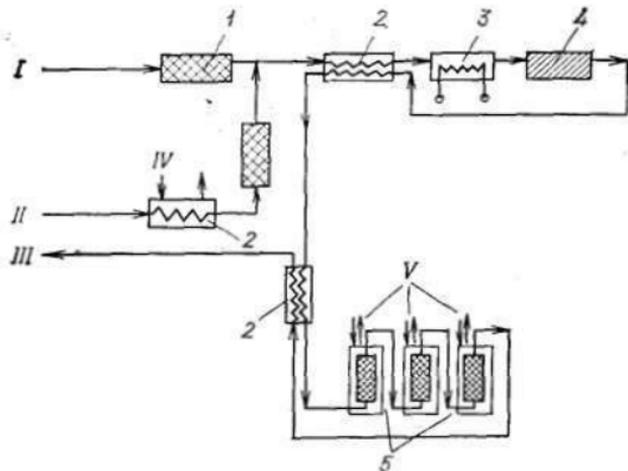


Рис. 4.38. Принципиальная схема очистки гелиевого теплоносителя реактора Dragon: I — He из реактора; II — He из твэлов; III — очищенный He; IV — вода; V — жидкий азот; 1 — блок задержки; 2 — теплообменники; 3 — нагреватель; 4 — окислительный блок; 5 — низкотемпературные адсорберы

в контур нуклидов с большим сечением поглощения нейтронов и, во-вторых, ограничивать удельную активность теплоносителя.

**Очистка гелиевого теплоносителя.** Для поддержания качества теплоносителя на требуемом уровне применяют специальные системы очистки. Их конструкция и производительность различны и определяются типом твэлов, составом и скоростью поступления примесей в теплоноситель и рядом других факторов.

В первом высокотемпературном реакторе с гелиевым теплоносителем Dragon применялись вентилируемые твэлы. Продукты деления попадают в теплоноситель, циркулирующий с малым расходом (около 0,08 % всего расхода) через промывочные каналы в каждом из 259 твэлов, частично удерживаются в них и затем попадают в основную систему очистки теплоносителя (рис. 4.38).

Производительность системы очистки характеризуется постоянной очистки  $r$ , ч<sup>-1</sup>,

$$r = G/W,$$

где  $W$  — количество теплоносителя в контуре, кг (м<sup>3</sup>);  $G$  — расход гелия через систему очистки, кг/ч (м<sup>3</sup>/ч). В реакторе Dragon значение  $r$  равно 0,5 по всем примесям. Аналогичная система с использованием низкотемпературной адсорбционной очистки действовала в реакторе Peach-Bottom, в котором также применялись вентилируемые твэлы. Отличие от предыдущей схемы состоит в том, что через блок окисления направляется лишь часть общего потока теплоносителя.

Теплоделяющие элементы современных ВТГР изготавливают из микротвэлов, хорошо удерживающих радионуклиды — продукты деления. При малой скорости поступления других примесей в теплоноситель производительность систем очистки может быть ниже, чем в рассмотренных ранее ЯЭУ. Так, для реактора AVR  $r=0,025$ , а для

реакторов ТНТР-300 и Fort-St. Vrain величина  $r$  составляет соответственно 0,05—0,1 и 0,1—0,11.

Для современных схем очистки гелиевого теплоносителя характерен отказ от различных скоростей очистки по различным примесям. При выборе величины  $r$  ориентируются на радиоактивное загрязнение теплоносителя РБГ и ЛПД. Из рис. 4.39 следует, что основная масса радионуклидов выводится при  $r=0,1 \div 0,2$ . Это значение постоянной очистки рекомендуется использовать как исходное условие для разработки систем очистки гелия в ВТГР.

Концентрация  $i$ -й примеси в теплоносителе  $C_i$  при отсутствии натекания связана с продолжительностью работы системы очистки  $t$

$$C_i = C_{0i} e^{-\frac{Gt}{W}},$$

где  $C_{0i}$  — начальная концентрация  $i$ -й примеси в гелии. Если  $i$ -я примесь поступает в контур с постоянной скоростью  $q_i$ , то

$$C_i = C_{0i} e^{-\frac{Gt}{W}} + \frac{q_i}{G} \left( 1 - e^{-\frac{Gt}{W}} \right).$$

При достаточно большом времени ( $t \rightarrow \infty$ )

$$C_i = q_i / G.$$

Необходимый расход теплоносителя на очистку по  $i$ -й нормируемой примеси

$$G_i = q_i / C_i.$$

Если  $G_i$  превышает 0,10—0,15 м<sup>3</sup>·ч<sup>-1</sup>, необходимо принимать меры по снижению скорости поступления этой примеси в теплоноситель.

Унифицированная система очистки гелиевого теплоносителя ВТГР и РБГ приведена на рис. 4.40. Для обеспечения работы системы очистки теплоносителя требуется криогенная установка, надежная система оперативного контроля качества теплоносителя, система подпитки гелия и его хранения, а также система аварийного сброса гелия.

В окислительном блоке, содержащем пористые таблетки меди и оксида меди и работающем при 623—673 К, происходит окисление водорода, оксида углерода и связывание свободного кислорода. Минимальное время пребывания гелия в блоке составляет 5—6 с. Блок периодически регенерируется. Длительность межрегенерационного периода достигает нескольких месяцев. Эффективность

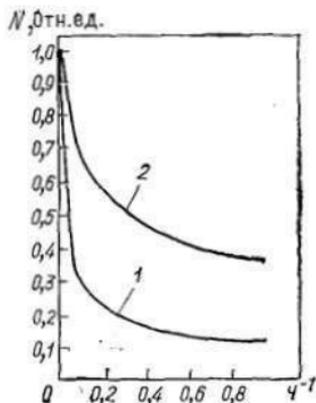


Рис. 4.39. Влияние производительности системы очистки гелия на активность летучих продуктов деления (1) и мощность дозы их излучения (2)

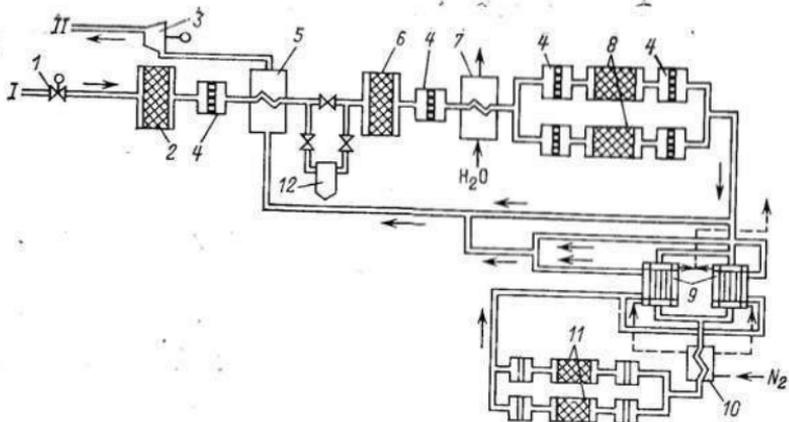


Рис. 4.40. Принципиальная схема унифицированной системы очистки гелиевого теплоносителя ВТГР и БГР:

1 — подача He в систему очистки; II — очищенный He; I — регулятор расхода; 2 — окислительный блок; 3 — дожимающий компрессор; 4 — механические фильтры; 5 — регенеративный теплообменник; 6 — адсорбер выдержки; 7 — охладитель газа; 8 — цеолитовый адсорбер; 9 — теплообменник He—He—N<sub>2</sub>; 10 — испаритель N<sub>2</sub>; 11 — низкотемпературный адсорбер; 12 — влагоотделитель He—H<sub>2</sub>O—N<sub>2</sub>;

работы окислительного блока определяется высотой слоя фильтрующей загрузки

$$C = C_0 e^{-\frac{h}{A}},$$

где  $C_0$  и  $C$  — концентрация примеси в гелии до и после очистки;  $h$  — высота слоя;  $A$  — коэффициент пропорциональности. Оптимальный режим работы окислительного блока и других узлов системы очистки приведен в табл. 4.34.

Таблица 4.34. Оптимальные режимы фильтрации в блоках системы очистки

| Оборудование   | Примесь                                  | Скорость фильтрации, 10 <sup>-3</sup> м/с | Скорость движения концентрационных фронтов, 10 <sup>-3</sup> м/с |
|--|--|---|--|
| Окислительный блок:<br>для таблеток из оксида меди<br>для таблеток из меди | H <sub>2</sub> , CO                      | 6,7                                       | 9  |
|  | O <sub>2</sub>                           | 6,7                                       | 10   |
| Адсорбер выдержки (активированный уголь СКТ-2Б)                            | N <sub>2</sub> , Kr, Xe, CH <sub>4</sub> | 6,2                                       | 20   |
| Цеолитовые адсорберы (цеолит Na-4A)  | H <sub>2</sub> O                         | 8,3                                       | 3  |
|  | CO <sub>2</sub>                          | 8,3                                       | 90   |
| Фильтры механические (каолиновая гата, МРТУ 6-11-4-64)                     | Механические примеси                     | 4—10                                      | —  |

В реакторе AVR предусмотрено дожигание  $H_2$  и  $CO$  на платиновом катализаторе путем ввода в теплоноситель необходимого количества  $O_2$ .

Через окислительный блок и механический фильтр гелий поступает во влагоотделитель, где при 293—303 К происходит конденсация влаги. Охлажденный и осушенный теплоноситель поступает в адсорбер (блок задержки), заполненный активированным углем. Радионуклиды ксенона и криптона выдерживаются в этом блоке в течение времени, достаточного для их распада (соответственно 200 и 15 ч). Кроме РБГ блок удерживает радионуклиды стронция, цезия, йода. При достаточно хорошем предварительном влагоотделении регенерация блока не проводится. Далее теплоноситель поступает в адсорбционные фильтры тонкой очистки гелия от  $H_2O$  и  $CO_2$ . Адсорберы заполнены цеолитом (рекомендуется цеолит Na-4A) и работают при 293—298 К. Регенерация адсорберов продувкой нагретым гелием осуществляется раз в 5 сут. Для сокращения расхода гелия на регенерацию целесообразно в качестве завершающей стадии применять вакуумирование.

Часть подаваемого на очистку гелия (~10%) направляется в охлажденный жидким гелием блок низкотемпературной очистки, где долгоживущие РБГ, а также азот и метан сорбируются углем при 83—89 К. В низкотемпературном блоке азот удерживается менее эффективно по сравнению с другими примесями. Отработанный сорбент регенерируется нагретым до 473 К гелием.

**Контроль чистоты теплоносителя.** Контроль чистоты гелиевого теплоносителя осуществляется с помощью хроматографов различного типа, спектрально-эмиссионных газоанализаторов, гигрометров и т. п. В табл. 4.35 приведены характеристики ряда таких приборов, используемых в реакторной петле ПГ-100, в которой отработывается унифицированная система очистки гелиевого теплоносителя прототипных реакторов ВГР-50 и ВГ-400.

Таблица 4.35. Приборы контроля чистоты гелиевого теплоносителя

| Прибор              | Детектор                                | Объемный порог чувствительности, $10^{-4}$ % |       |        |       |       |        |     |     | Расход гелия на анализ, л/мин | Режим контроля                      |
|---------------------|---|--|-------|--------|-------|-------|--------|-----|-----|-------------------------------|-------------------------------------|
|                     |   | $H_2$  | $O_2$ | $CH_4$ | $N_2$ | $O_3$ | $CO_2$ | Хе  | Кг  |                               |                                     |
| Хроматограф ХТМ-73  | Катарометр + термомеханический детектор | 0,5  | 1,0   | 0,3    | 0,3   | 0,2   | —      | —   | —   | 1—1,5                         | Циклический (15 мин)                |
| Хроматограф 22AL-11 | Газоразрядный, высокочастотный          | 0,1  | 0,1   | 0,1    | 0,1   | 0,1   | 0,1    | 0,1 | 0,1 | 0,5—0,8                       | Циклический (12 мин)                |
| Анализатор «Оптика» | Спектрально-эмиссионный                 | 0,1  | —     | 0,1    | 4     | 4     | —      | —   | —   | 0,7—1                         | Циклический (3 мин) или непрерывный |

В спектрально-эмиссионных анализаторах «Оптика» применяется предварительное хроматографическое разделение примесей или их селективное поглощение химическими веществами-поглотителями, с тем чтобы оставить для анализа определяемую примесь. Достоинством приборов этого типа является малая длительность анализа и возможность организации непрерывного контроля.

Для определения концентрации воды в гелии используют кулонометрические влагомеры, например влагомер «Байкал», объемный порог чувствительности которого по воде составляет  $0,2 \cdot 10^{-4} \%$ . Прибор работает в непрерывном режиме с расходом газа на анализ 3 л/мин. Принцип работы влагомера заключается в измерении силы тока электролиза пленки воды на поверхности  $P_2O_5$ .

Индикацию резкого повышения влажности гелиевого теплоносителя, вызываемого, например, аварийным натеканием воды в контур, можно осуществлять с помощью электрохимической ячейки. Electroды этой ячейки отделены друг от друга твердым электролитом (смесь оксидов циркония и иттрия) и имеют различную инерционность установления равновесного химического потенциала кислорода. Химический потенциал кислорода повышается при высокотемпературной диссоциации воды, попадающей в гелий. Различие в инерционности достигается отделением одного из электродов от теплоносителя слоем пористого материала-демпфера. Изменение концентрации кислорода или влаги в гелии сопровождается генерированием ЭДС ячейкой.

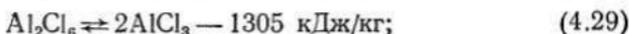
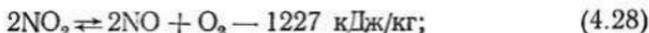
Точки пробоотбора теплоносителя должны располагаться в различных участках контура: на линии отбора газа на очистку, на линии подачи очищенного теплоносителя в основной контур, между различными блоками системы очистки и т. п. Для получения представительных проб и уменьшения инерционности системы контроля рекомендуется применять капиллярные пробоотборные линии с небольшим внутренним диаметром (несколько миллиметров), снижать давление в линиях пробоотбора и максимально приближать вентили системы отбора к контуру высокого давления.

#### 4.3.3. ТЕХНОЛОГИЯ ДИССОЦИИРУЮЩЕГО ГАЗОВОГО ТЕПЛОНОСИТЕЛЯ

Известно большое количество соединений, обладающих способностью обратимо диссоциировать. Степень диссоциации определяется факторами, действующими на систему, например температурой и давлением. В общем случае диссоциацию можно рассматривать как химическую реакцию. Обратимые химические реакции сопровождаются тепловыми эффектами, благодаря которым диссоциирующие системы обладают хорошими теплофизическими свойствами.

Наиболее перспективными в роли теплоносителей являются четырехокись азота и галогениды ряда металлов, например  $Al_2Cl_6$ ,  $Al_2Br_6$ .

Ниже приведены уравнения реакций диссоциации этих соединений с указанием тепловых эффектов реакций:



В силу доступности и наибольшей изученности привлекает внимание четырехокись азота.

**Получение и свойства  $\text{N}_2\text{O}_4$ .** Четырехокись азота, представляющую собой димеризованный диоксид азота ( $\text{NO}_2$ ), получают путем конденсации  $\text{NO}_2$ , образующегося из нитрозных газов, являющихся продуктами каталитического окисления аммиака. При сильном охлаждении диоксида азота он выделяется из реакционной смеси в виде твердофазного соединения  $\text{N}_2\text{O}_4$ . Существуют и другие способы получения  $\text{N}_2\text{O}_4$  ( $\text{NO}_2$ ).

При температуре до 243 К  $\text{N}_2\text{O}_4$  существует в виде бесцветных кристаллов. Повышение температуры от 243 до 262 К приводит к появлению у кристаллов желтой окраски. При дальнейшем нагреве твердая  $\text{N}_2\text{O}_4$  плавится с образованием красно-бурой жидкости (окраска определяется присутствием в системе  $\text{NO}_2$ ), а затем переходит в газообразное состояние, где она может находиться в равновесии с продуктами диссоциации:  $\text{NO}_2$ ,  $\text{NO}$  и  $\text{O}_2$ . Плотность твердофазной  $\text{N}_2\text{O}_4$  составляет 1,9—2 г/см<sup>3</sup>. Характеристики теплофизических свойств системы  $\text{N}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons 2\text{NO}_2 \rightleftharpoons 2\text{NO} + \text{O}_2$  приведены на рис. 4.41 и ниже:

|   |       |
|---|-------|
| Температура плавления, К . . . . .  | 262   |
| Энтропия плавления, кДж/кг:   |       |
| при 261,8 К . . . . .   | 159,2 |
| при 283,1 К . . . . .   | 134,7 |
| Температура кипения, К . . . . .  | 294,3 |
| Теплота испарения, кДж/кг . . . . .   | 415,9 |
| Температурная характеристика тройной точки (при $1,862 \cdot 10^4$ Па), К . . . . . | 261   |
| Критическая температура, К . . . . .  | 431   |
| Критическое давление $10^5$ Па . . . . .  | 102,5 |

Четырехокись азота является довольно токсичным веществом, что затрудняет работу с ней. Предельно допустимая концентрация оксидов азота в воздухе рабочих помещений составляет 2, в воздухе населенных пунктов 0,085 мг/м<sup>3</sup>.

Первая стадия реакции диссоциации  $\text{N}_2\text{O}_4$  заканчивается при 430—450 К ( $10^5$  Па). Вторая стадия полностью заканчивается при 1200—1300 К ( $10^5$  Па). О степени диссоциации  $\text{N}_2\text{O}_4$  и  $\text{NO}_2$  в зависимости от равновесных значений температуры и давления можно судить по данным, приведенным на рис. 4.42.

Помимо обратимых процессов диссоциации — рекомбинации в рассматриваемой системе могут протекать и необратимые процессы: гомогенное и гетерогенное диспропорционирование оксидов азо-

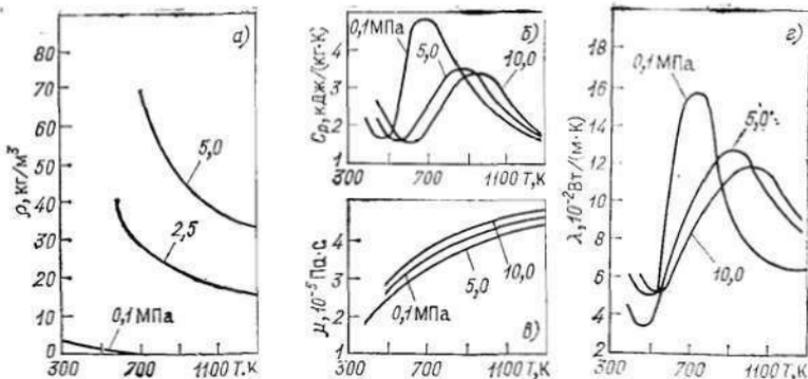


Рис. 4.41. Влияние температуры на плотность (а), теплоемкость (б), вязкость (в) и теплопроводность (г)  $N_2O_4$ .

та, бимолекулярное и цепное разложение оксида азота и т. п., приводящие к образованию закиси азота ( $N_2O$ ), молекулярного азота и избыточного, несвязанного кислорода. Анализ экспериментальных данных показывает, что выход таких продуктов очень мал (заметного накопления их не наблюдается даже при нескольких десятках тысяч циклов диссоциации — рекомбинации с нагревом теплоносителя до 753—773 К и давлении  $5 \cdot 10^6 \div 7 \cdot 10^6$  Па).

Равновесие реакции (4.27) устанавливается практически мгновенно. Система  $N_2O_4 \rightleftharpoons 2NO_2$  ведет себя как одно вещество. Для нее характерны единые температуры плавления и кипения, одна линия насыщения и т. п. Реакция диссоциации (4.28) протекает с меньшей, чем у реакции (4.27), скоростью. Так, при 1000 К время установления равновесия составляет  $10^{-3}—10^{-4}$  с, а при 600 К ( $10^5$  Па) — соответственно 1—10 с. Результаты ряда исследований показали, что механизм реакции (4.28) довольно сложен. В частности, возможно протекание реакции с образованием промежуточных соединений типа  $NO_3$ ,  $NO_3 \cdot NO$ ,  $N_2O_2$ .

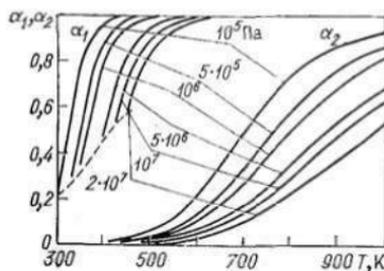


Рис. 4.42. Зависимость степени диссоциации  $N_2O_4$  ( $\alpha_1$  и  $\alpha_2$ ) от температуры и давления

Однако для практических теплофизических расчетов использование простой схемы протекания второй ступени диссоциации  $N_2O_4$  вполне допустимо, так как не вносит существенной погрешности в результаты расчетов.

Интенсивное поле нейтронного и  $\gamma$ -излучения, в которое попадает теплоноситель при прохождении активной зоны реактора, увеличивает скорость протекания второй стадии диссоциации и смещает равновесие в сторону обра-

зования  $\text{NO}$  и  $\text{O}_2$ , способствуя в определенной мере улучшению теплофизических свойств теплоносителя. По экспериментальным данным, более глубокое протекание радиолиза приводит к появлению в теплоносителе нежелательных примесей  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}$  в молярном отношении  $1 : 0,32 : 0,258$ . Доля необратимого разложения  $\text{N}_2\text{O}_4$  и продуктов его диссоциации невелика и при разовом прохождении канала реактора и относительно мягких температурных режимах составляет  $10^{-8}$ — $10^{-9}$ . В условиях жесткого радиационно-термического воздействия на  $\text{N}_2\text{O}_4$  доля необратимого разложения теплоносителя может быть несколько выше.

В общем случае можно считать, что диссоциирующий теплоноситель  $\text{N}_2\text{O}_4$  обладает достаточно высокой радиационной устойчивостью. По этой характеристике  $\text{N}_2\text{O}_4$  сопоставима с водяным паром в водоохлаждаемых реакторах кипящего типа.

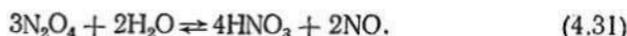
**Коррозионная стойкость конструкционных и топливных материалов в  $\text{N}_2\text{O}_4$ .** Четырехокись азота относится к группе кислородсодержащих окислителей, образующих при взаимодействии с металлами защитную оксидную пленку на границе металл — окислитель. Благодаря этому большое количество материалов при температурах 300—980 К и давлении до  $15 \cdot 10^6$  Па обладает достаточно высокой коррозионной стойкостью в  $\text{N}_2\text{O}_4$ . К таким материалам относятся аустенитные хромоникелевые, хромистые, хромоникельмолибденовые стали, сплавы на основе никеля (табл. 4.36).

Таблица 4.36. Коррозионная стойкость нержавеющей сталей и сплавов на основе никеля в диссоциирующем теплоносителе при температуре 773 К и давлении  $(2 \div 2,5) \cdot 10^6$  Па

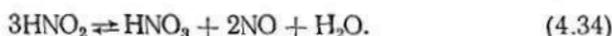
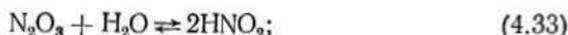
| Материал    | Скорость коррозии, г/(м <sup>2</sup> ·ч) |                          |
|-------------|--|--------------------------|
|             | в статических условиях                   | в потоке ( $w = 25$ м/с) |
| 12Х18Н10Т   | 0,0003                                   | 0,002                    |
| 09ХН15М3Б   | 0,0002                                   | 0,002                    |
| 31Х19Н9МВБТ | 0,0006 (5·10 <sup>6</sup> Па)            | 0,001                    |
| 20Х23Н18    | 0,0003 (5·10 <sup>6</sup> Па)            | 0,001                    |
| ХН35ВТ      | 0,0008 (5·10 <sup>6</sup> Па)            | 0,002                    |
| ХН70Ю       | —  | 0,002                    |
| 20Х13       | 0,0005                                   | 0,002                    |
| ХН77ТЮР     | 0,0016 (5·10 <sup>6</sup> Па)            | 0,0014                   |
| ХН60ВТ      | 0,0006 (623 К)                           | 0,002                    |

При температурах до 420—470 К и давлениях до  $2 \cdot 10^6$  Па устойчивостью в диссоциирующем теплоносителе обладает и ряд других материалов: алюминий, титан, сплавы на их основе, а также безникелевые нержавеющие стали. Сопоставление скоростей коррозии наиболее распространенных в атомной энергетике конструкционных материалов в  $\text{N}_2\text{O}_4$ , водяном паре, углекислом газе, натрии показывает, что в одних и тех же рабочих условиях коррозионное воздействие всех теплоносителей примерно одинаково, но

при повышенных температурах наименее коррозионно-опасной средой является  $N_2O_4$ . Это утверждение справедливо в том случае, если диссоциирующий теплоноситель не содержит значительных количеств загрязнений. Наиболее опасной загрязняющей примесью является азотная кислота, которая резко интенсифицирует коррозионные процессы. Азотная кислота образуется при взаимодействии  $N_2O_4$  с влагой



Если  $N_2O_4$  находится в диссоциированной форме, т. е. в виде  $NO_2$ , взаимодействие теплоносителя с водой протекает следующим образом:



Реакции (4.32)—(4.34) протекают с большой скоростью. Суммарная реакция имеет вид



Особенно сильное коррозионное воздействие  $HNO_3$  наблюдается в зоне фазовых переходов. Она менее летуча, чем оксиды азота, поэтому в зоне испарения происходит ее концентрирование.

Для борьбы с нежелательным появлением и воздействием  $HNO_3$  предложено вводить в  $N_2O_4$  нестехиометрическое количество  $NO$ . Оксид азота смещает равновесие в реакциях (4.31), (4.35), что приводит к снижению концентрации  $HNO_3$  в теплоносителе. Ингибирующее действие  $NO$  проявляется при различных агрегатных состояниях диссоциирующего теплоносителя (табл. 4.37).

Таблица 4.37. Влияние добавки  $NO$  на скорость коррозии стали X18H10T в  $N_2O_4$ , содержащей воду и азотную кислоту (423 К,  $5 \cdot 10^6$ — $8 \cdot 10^6$  Па, 360 ч)

| Состав среды                                 | Фаза     | Скорость коррозии, г/(м <sup>2</sup> ·ч) |
|--|----------|--|
| $N_2O_4 + 0,4\% HNO_3$                       | Жидкость | 0,006                                    |
|  | Газ      | 0,006                                    |
| $N_2O_4 + 0,4\% HNO_3 + 1\% NO$              | Жидкость | 0,001                                    |
|  | Газ      | —  |
| $N_2O_4 + 0,4\% HNO_3 + 0,7\% H_2O$          | Жидкость | 0,06                                     |
|  | Газ      | 0,056                                    |
| $N_2O_4 + 0,4\% HNO_3 + 0,7\% H_2O + 1\% NO$ | Жидкость | 0,014                                    |
|  | Газ      | 0,006                                    |
| $N_2O_4 + 5\% HNO_3$                         | Жидкость | 0,250                                    |
|  | Газ      | 0,126                                    |
| $N_2O_4 + 5\% HNO_3 + 1\% NO$                | Жидкость | 0,032                                    |
|  | Газ      | 0,001                                    |

Керамическое ядерное топливо взаимодействует с диссоциирующим теплоносителем. При 723—823 К  $\text{UO}_2$  окисляется до  $\text{U}_3\text{O}_8$  с промежуточным окислением до  $\text{U}_3\text{O}_7$ . При этом происходит увеличение объема топлива на 18—20 % и его механическое разрушение, поэтому предпочтительно матричное топливо, заключенное в матрицу из хрома. Устойчиво, например, матричное топливо  $\text{UO}_2$  (50—70 %) — Cr. Перспективными являются также уранаты магния и кальция и их смесь с  $\text{PuO}_2$ .

Из факторов, влияющих на скорость коррозии, следует отметить температуру и давление в контуре, скорость течения теплоносителя. Первые два фактора изменяют фазовый и химический состав теплоносителя, которые, в свою очередь, определяют скорость коррозии материалов. Так, увеличение температуры от 470 до 970 К приводит к уменьшению скорости коррозии сталей, что связывают с углублением диссоциации теплоносителя и понижением в диссоциирующей системе доли наиболее коррозионно-опасного компонента  $\text{NO}_2$ , а также с образованием на поверхностях оборудования защитных оксидных пленок.

Увеличение скорости движения теплоносителя, как правило, способствует усилению коррозии.

Накопленный экспериментальный опыт показывает, что реакторное облучение не оказывает существенного влияния на скорость коррозии конструкционных материалов в диссоциирующем теплоносителе.

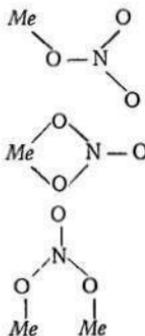
**Примеси в теплоносителе и нормирование его качества.** Основной и наиболее опасной примесью в теплоносителе является  $\text{HNO}_3$ , которая образуется по реакциям (4.31) и (4.35).  $\text{N}_2\text{O}_4$  обладает большой гигроскопичностью. По этой причине  $\text{N}_2\text{O}_4$  легко загрязняется  $\text{HNO}_3$ . Количество  $\text{HNO}_3$  в  $\text{N}_2\text{O}_4$  зависит от способа получения, хранения и условий эксплуатации теплоносителя в контуре. Максимально допустимая массовая концентрация  $\text{HNO}_3$ , определяемая допустимой скоростью коррозии конструкционных материалов в теплоносителе, составляет 0,1—0,2 %. Уменьшение концентрации кислоты и предотвращение ее скопления в зоне фазовых переходов достигается введением в теплоноситель добавки  $\text{NO}$ , а также очисткой  $\text{N}_2\text{O}_4$ .

Опасными примесями в теплоносителе являются хлор и фтор, вызывающие разрушение защитной оксидной пленки металлов. Их содержание также необходимо нормировать.

В процессе эксплуатации контуров теплоноситель загрязняется продуктами коррозии. Проведенные исследования показали, что катионы металла, вступая во взаимодействие с теплоносителем, образуют в жидкой фазе ионные и ковалентные нитросоединения и анионо-координационные комплексы (аддукты). Возможный состав соединений этих групп и их свойства приведены в табл. 4.38.

Термическая устойчивость аддуктов мала. Так, температура разложения  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{N}_2\text{O}_4$  составляет 373 К,  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{N}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{N}_2\text{O}_4$  и  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{N}_2\text{O}_4$  разлагаются при 493 К. В состав некоторых соединений, образующихся при взаимодействии металла

Таблица 4.38. Состав и свойства металлосодержащих примесей, присутствующих

| Соединения                | Тип связи металл—лиганд        | Структура   | Растворимость в $N_2O_4$              |
|---------------------------|--------------------------------|---|---------------------------------------|
| Азотсодержащие соединения | Преобладает ионный             | $Me \text{---} NO_3^-$  | Нерастворимы                          |
|                           | Преобладает ковалентный        |          | Склонны к гомогенизации (растворению) |
| Аддукты                   | Анионокоординационный комплекс | $(NO^+)_x [Me(NO_3)]^-$<br>$3NO + NO_3^-$<br>$2 [Me(NO_3)_4]^-$<br>$Me(NO_3)_x + 4N_2O_4$ | Нерастворимы                          |

с теплоносителем, входит ион нитрозония  $NO^+$ . Появление этого иона может быть обусловлено протеканием реакции



Помимо указанных выше азотсодержащих соединений в большом количестве образуются оксиды металлов.

Переход теплоносителя из одной температурной и фазовой зоны в другую может сопровождаться изменением химического состава присутствующих в нем соединений. Так, повышение температуры диссоциирующего теплоносителя от 373 до 973 К и выше приводит к последовательному разрушению нитратных комплексов, нитратов и к стабилизации металла в форме оксида.

Вследствие малой растворимости оксидов и солей в  $N_2O_4$  они образуют твердофазные загрязнения, которые отлагаются на поверхностях технологического оборудования. Как и в контурах с другими видами теплоносителя, такие загрязнения являются нежелательными, что и определяет необходимость их нормирования. Обычно содержание мелкодисперсной фазы (в состав которой входят

| Растворимость в $H_2O$     | Термическая устойчивость  | Плавление                                     | Разложение под действием излучения                        | Летучесть   |
|----------------------------|---|---|---|---|
| Диссоциация без разложения | Определяется характером катиона   | Плаваются с образованием стабильных жидкостей | Дают нитраты и кислоту. Выход колеблется от 0,002 до 0,19 | Нелетучи или слаболетучи  |
| Диссоциация с разложением  | Термически менее устойчивы, чем нитраты                                       | Неустойчивы                                   | Менее устойчивы, чем нитраты                              | Возгоняются при низких температурах                             |
| То же                      | Нестабильны, распадаются с образованием нитрата или азотсодержащих соединений | —   | —   | Не возгоняются, разлагаются с образованием безводных соединений |

Fe, Cr, Ni, Al, Si) ограничивается на уровне не более 0,1—0,2 мг/кг.

По аналогии с органическим теплоносителем возможно нормирование качества теплоносителя по нелетучему остатку, летучим примесям и неконденсирующимся газам, к числу которых относятся продукты терморadioлиза теплоносителя.

В отсутствие примесей удельная активность теплоносителя определяется активацией кислорода и азота, входящих в состав  $N_2O_4$ . При этом образуются короткоживущие радионуклиды с удельной активностью не более  $4 \cdot 10^5 + 4 \cdot 10^6$  Бк/л. Эта активность очень быстро падает со временем.

Большую опасность представляют также активированные примеси теплоносителя и продукты деления ядерного топлива, поступающие в  $N_2O_4$  из негерметичных твэлов. Однако при достаточной чистоте исходного диссоциирующего теплоносителя и герметичной активной зоне главным фактором, определяющим радиационную обстановку в контуре, является присутствие и поведение активированных продуктов коррозии. Активированные продукты коррозии

находятся преимущественно в неравновесной форме и осаждаются на стенках оборудования. Петлевые и стендовые (в том числе и внутриреакторные) испытания выявили возможность образования отложений двух видов: фиксированных и нефиксированных. Установлено, что нефиксированные отложения представляют собой рыхлый поверхностный слой частиц с размерами 1,8—27 мкм. Элементный состав отложений по отдельным участкам контуров различен (табл. 4.39).

Таблица 4.39. Элементный состав отложений (массовая доля, %)

| Элемент<br>(относительная<br>погрешность, %) | Состав<br>стали<br>12X18H10T | Активная<br>зона—ис-<br>паритель,<br>573 К | Конденсатор |                    | Переохла-<br>дитель,<br>323 К | После<br>фильтра<br>газоочист-<br>ки, 663 К | Вход в<br>активную<br>зону,<br>573 К |
|--|------------------------------|--|-------------|--------------------|-------------------------------|---|--------------------------------------|
|  |                              |  | газ, 293 К  | жидкость,<br>373 К |                               |   |                                      |
| Cr (15)                                      | 18                           | 19,1                                       | 21,1        | 22,0               | 10,7                          | 8,2   | 6,4                                  |
| Ni (30)                                      | 10                           | —  | 8,0         | 7,1                | 2,8                           | 2,0   | —                                    |
| Mn (50)                                      | 1                            | 76,5                                       | —           | 9,0                | 23,3                          | 55,9  | 36,1                                 |
| Co (20)                                      | 0,1                          | 5,4  | 0,03        | 0,07               | 0,25                          | 0,3   | 10,4                                 |
| Fe (20)                                      | 70,9                         | —  | 70,9        | 61,9               | 62,9                          | 33,6  | 57,1                                 |

Структура отложений в значительной мере определяется агрегатным состоянием теплоносителя. Так, в жидкофазном теплоносителе не наблюдается образования фиксированных отложений. При невысоких температурах (до 343 К) поверхность металла, контактирующая с жидким теплоносителем, покрыта маслянистыми пастообразными осадками темного цвета, быстро высыхающими на воздухе. Предполагается, что такие отложения представляют собой нитрозилнитратные комплексы типа  $\text{NO}[\text{Me}(\text{NO}_3)_4]$  и кристаллогидраты, образующиеся при взаимодействии комплексов (аддуктов) с влагой. Повышение температуры до 423—473 К приводит к разложению комплексов и кристаллогидратов вначале до нитратов, а затем до оксидов.

Радионуклиды коррозионного происхождения распределены между фиксированными и рыхлыми отложениями неравномерно (табл. 4.40).

Повышение температуры приводит к уменьшению содержания  $^{54}\text{Mn}$  и  $^{60}\text{Co}$  в фиксированных отложениях. Отмечается концентрирование нуклидов в зоне конденсации теплоносителя.

Сведения о поведении продуктов деления в  $\text{N}_2\text{O}_4$ , находящейся в различных агрегатных состояниях, отсутствуют; получение этих сведений необходимо для успешного освоения реакторов с диссоциирующим теплоносителем.

**Очистка диссоциирующего теплоносителя.** Поддержание чистоты теплоносителя на требуемом уровне производится с помощью специальных систем очистки. Отбор на очистку может составлять 2—10 % расхода по основному контуру. Для удаления  $\text{HNO}_3$ , не-

Таблица 4.40. Распределение радионуклидов между фиксированными  $A_{\text{ф}}$  и нефиксированными  $A_{\text{нф}}$  отложениями, %

| Изотоп           | Активная зона — испаритель (газ), 573 К |                | Конденсатор     |                |                 |                | Испаритель — активная зона      |                |                                   |                |
|------------------|---|----------------|-----------------|----------------|-----------------|----------------|---------------------------------|----------------|-----------------------------------|----------------|
|                  |   |                | газ, 393 К      |                | жидкость, 373 К |                | фильтр газоочистки (газ), 663 К |                | вертикальный участок (газ), 493 К |                |
|                  | $A_{\text{нф}}$                         | $A_{\text{ф}}$ | $A_{\text{нф}}$ | $A_{\text{ф}}$ | $A_{\text{нф}}$ | $A_{\text{ф}}$ | $A_{\text{нф}}$                 | $A_{\text{ф}}$ | $A_{\text{нф}}$                   | $A_{\text{ф}}$ |
| $^{58}\text{Co}$ | 9                                       | 91             | —               | —              | —               | —              | —                               | —              | —                                 | —              |
| $^{60}\text{Co}$ | 19                                      | 81             | 90              | 10             | 95              | 5              | 42                              | 58             | 80                                | 20             |
| $^{64}\text{Mn}$ | 7                                       | 93             | 85              | 15             | 93              | 7              | 42                              | 58             | 24                                | 76             |

летучих примесей, твердофазных продуктов коррозии из  $\text{N}_2\text{O}_4$  используют ректификационные колонны насадочного типа. Кубовый остаток из колонн направляется в специальную систему и нейтрализуется растворами щелочи или аммиака, а затем концентрируется выпариванием. Способ дальнейшего обращения с полученным концентратом определяется степенью его радиоактивной загрязненности; отогнанные в процессе ректификации оксиды азота конденсируются и возвращаются в контур.

Как уже отмечалось, преобладающая часть продуктов коррозии находится в теплоносителе в мелкодисперсной форме. Для удаления загрязнений этого вида можно использовать механические фильтры с фильтрующим слоем большой высоты, высокопроизводительные намывные фильтры, фильтры с пористой перегородкой, например металлокерамические или металлотканевые, фильтры инерционного типа (циклоны) и т. п.

Удаление из контура неконденсирующихся газов — продуктов терморadioлиза теплоносителя достигается в основном организацией сдувки из парового пространства конденсаторов  $\text{N}_2\text{O}_4$ . Пары теплоносителя удаляют из сдувки конденсацией их в дополнительных аппаратах, работающих при низких температурах. Теплоноситель, остающийся в газовой фазе после дополнительной конденсации, поглощается из газового потока в адсорбционных колоннах, заполненных силикагелем или цеолитом. Существуют и другие способы очистки газовых потоков от следовых количеств теплоносителя. После извлечения  $\text{N}_2\text{O}_4$  ( $\text{NO}_2$ ) газ может выбрасываться в атмосферу через вентиляционную трубу. В случае загрязнения сдувки газообразными продуктами деления (РБГ, йод) выбросу газа предшествует выдержка его в газольдерах или пропускание через адсорберы с активированным углем.

Практика эксплуатации петель с  $\text{N}_2\text{O}_4$  показывает, что необходимо уделять также внимание подготовке контуров к наполнению их теплоносителем и тщательному выполнению технологических операций на выведенных из эксплуатации контурах. В частности, не-

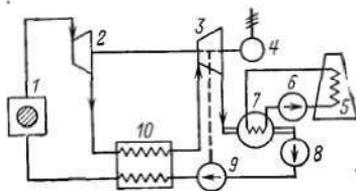


Рис. 4.43. Принципиальная схема АЭС с газожидкостным циклом диссоциирующего теплоносителя:

1 — реактор; 2 — ЦВД; 3 — ЦНД; 4 — электрогенератор; 5 — градирня; 6 — насос системы охлаждения конденсатора; 7 — конденсатор; 8 — конденсатный насос; 9 — питательный насос; 10 — регенератор

обходимо обращать внимание на достижение полной герметизации контуров, исключаяющей контакт теплоносителя с влажным воздухом и попадание влаги в контур.

**Схемы и характеристики АЭС с диссоциирующим теплоносителем.** Физико-химические свойства  $N_2O_4$  позволяют реализовать как газовый, так и газожидкостной рабочий цикл. В настоящее время осуществляется разработка проекта опытно-промышленной АЭС БРИГ-300 с быстрым реактором-бридером и диссоциирующим теплоносителем, в котором предусмотрен газожидкостной рабочий цикл (рис. 4.43). Этот цикл включает подачу под большим давлением жидкого  $N_2O_4$  из конденсатора в регенератор. За счет тепла газа, поступающего в регенератор из турбины высокого давления, теплоноситель нагревается и переходит в газообразное состояние. После прохождения реактора газообразный теплоноситель при максимальной температуре цикла направляется в турбину высокого давления, где совершает работу со снижением параметров. Газ со сни-

Таблица 4.41. Расчетные характеристики термодинамического цикла АЭС с диссоциирующим теплоносителем

| Характеристика  | Значение |
|---|----------|
| Температура газа на выходе реактора, К                    | 753      |
| Давление газа на выходе реактора, $10^5$ Па               | 152      |
| Температура газа перед турбиной высокого давления, К      | 753      |
| Давление газа перед турбиной высокого давления, $10^5$ Па | 150      |
| Температура газа за турбиной высокого давления, К         | 636      |
| Давление газа за турбиной высокого давления, $10^5$ Па    | 21       |
| Температура газа перед турбиной низкого давления, К       | 387      |
| Давление газа перед турбиной низкого давления, $10^5$ Па  | 19       |
| Температура газа за турбиной низкого давления, К          | 338      |
| Давление газа за турбиной низкого давления, $10^5$ Па     | 2,5      |
| Температура жидкости перед конденсатным насосом, К        | 308      |
| Давление жидкости перед конденсатным насосом, $10^5$ Па   | 2,2      |
| Температура жидкости перед питательным насосом, К         | 308      |
| Давление жидкости перед питательным насосом, $10^5$ Па    | 21       |
| Температура жидкости за питательным насосом, К            | 312      |
| Давление жидкости за питательным насосом, $10^5$ Па       | 170      |
| Температура газа перед реактором, К                       | 469      |
| Давление газа перед реактором, $10^5$ Па                  | 167      |
| Расход газа через реактор, кг/с                           | 1254     |
| КПД турбоустановки, %                                     | 32,6     |
| Электрическая мощность АЭС, МВт                           | 300      |

жисными параметрами проходит через регенератор и поступает в турбину низкого давления. Выходящий из турбины газ с низкими параметрами подается в конденсатор, конденсируется, охлаждается и вновь поступает на всас конденсатного насоса. Параметры теплоносителя в отдельных частях контура, а также ряд других характеристик АЭС с реактором БРИГ-300 приведены в табл. 4.41.

Химические реакции, протекающие в контурах ЯЭУ с диссоциирующим теплоносителем, а также вклад сопутствующего им выде-

Таблица 4.42. Оценка состояния диссоциирующего теплоносителя на основе  $N_2O_4$  в отдельных участках контура АЭС типа БРГД и вклад «химической» составляющей в суммарные тепловые эффекты

| Агрегат                           | $N_2O_4 \rightleftharpoons 2NO_2$ $\frac{\alpha_{1вх}}{\alpha_{1вых}}$ | $2NO_2 \rightleftharpoons 2NO+O_2$ $\frac{\alpha_{2вх}}{\alpha_{2вых}}$ | $\frac{\Delta H_{хим}}{\Delta H_{агрег}}$ , % |
|-----------------------------------|--|---|---|
| Реактор                           | Диссоциация<br>$\frac{0,662}{0,997}$                                   | Диссоциация<br>$\frac{0,004}{0,151}$                                    | 89,4  |
| Цилиндр высокого давления турбины | Рекомбинация<br>$\frac{0,997}{0,997}$                                  | Рекомбинация<br>$\frac{0,151}{0,089}$                                   | 42,7  |
| Регенератор на горячей стороне    | Рекомбинация<br>$\frac{0,997}{0,52}$                                   | Конец рекомбинации<br>$\frac{0,089}{0}$                                 | 67,8  |
| Цилиндр низкого давления турбины  | Рекомбинация<br>$\frac{0,52}{0,437}$                                   | Без второй стадии химической реакции<br>$\frac{0}{0}$                   | 46,4  |
| Регенератор на холодной стороне   | Диссоциация<br>$\frac{0,024}{0,662}$                                   | Начало диссоциации<br>$\frac{0}{0,004}$                                 | 80,4  |
| Конденсатор                       | Рекомбинация<br>$\frac{0,437}{0,007}$                                  | Без второй стадии химической реакции<br>$\frac{0}{0}$                   | 25,8  |
| Насосы                            | Без химических реакций<br>$\frac{0}{0}$                                | Без химических реакций<br>$\frac{0}{0}$                                 | Жидкость                                      |

Примечания: 1.  $\Delta H_{агрег}$  и  $\Delta H_{хим}$  — соответственно суммарный и «химический» тепловой эффект. 2. Процессы диссоциации протекают только в газовой фазе. При 300–600 К протекает первая стадия реакции диссоциации  $N_2O_4 \rightleftharpoons 2NO_2$ , при 400–800 К — вторая стадия  $2NO_2 \rightleftharpoons 2NO+O_2$ . 3.  $\alpha_1$  и  $\alpha_2$  — степени диссоциации  $N_2O_4$  и  $NO_2$ .

ления или поглощения тепла в общие тепловые эффекты определяются параметрами контура (табл. 4.42).

Достоинства реакторов на диссоциирующем теплоносителе могут быть реализованы только при решении ряда вопросов, к числу которых можно отнести следующие: тщательная, детальная разработка комплекса мер по обеспечению необходимой химической и радиационной безопасности ЯЭУ; изучение технологических и теплофизических свойств теплоносителя с учетом влияния технологических добавок и примесей; оценка влияния находящихся в теплоносителе примесей на его взаимодействие с конструкционными материалами и топливными композициями в условиях контура; совершенствование технологии теплоносителя; изучение поведения и форм нахождения радионуклидов коррозионного происхождения и продуктов деления топлива в контурах.

## ГЛАВА 5

### ДЕЗАКТИВАЦИЯ КОНТУРОВ ЯЭУ И ЛОКАЛИЗАЦИЯ РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ

Одно из основных специфических последствий взаимодействия теплоносителей с конструкционными материалами — радиоактивное загрязнение поверхностей оборудования ядерных энергоустановок. Принципиальная схема этого явления достаточно проста: продукты коррозии, образующиеся в результате межфазных реакций теплоносителя с металлом или сплавом, переносятся в активную зону реактора, где под действием нейтронного потока активируются. Вынос радионуклидов из активной зоны (помимо растворенных и взвешенных частиц коррозионного происхождения это могут быть компоненты ядерного топлива из негерметичных твэлов или продукты активации собственно теплоносителя) и их последующая фиксация на поверхностях внезонного оборудования и трубопроводов приводят к повышению энергонапряженности радиационных полей, что создает потенциальную опасность облучения эксплуатационного персонала, и в особенности ремонтных рабочих. Поэтому дезактивация — удаление радиоактивных загрязнений — как средство нормализации радиационной обстановки является необходимым компонентом химической технологии теплоносителей ЯЭУ.

Используемые методы дезактивации должны быть высокоэффективными (по санитарно-гигиеническим соображениям и в связи с проблемой переработки образующихся при дезактивации жидких радиоактивных отходов), коррозионно-безопасными\* и максимально механизированными. Для повышения эффективности использу-

\* Максимально допустимая скорость коррозии для сталей за все время процесса дезактивации не должна превышать 0,1 мм/год, что связано с необходимостью обеспечения 25-летнего срока службы реактора с периодичностью дезактивации раз в 3 года.

ют чаще всего сочетание химического, физического и механического воздействия на дезактивируемые поверхности.

Оптимальное решение проблемы дальнейшего совершенствования способов и технических средств дезактивации, а также имеющей огромное экономическое и социальное значение проблемы сбора, хранения и переработки радиоактивных отходов существенным образом влияет на темпы и масштабы реализации ядерной энергетической программы в целом. Поэтому этим важнейшим переделам химической технологии на ЯЭУ уделяется большое внимание и у нас в стране, и за рубежом.

## 5.1. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПРОЦЕССОВ ДЕЗАКТИВАЦИИ

Дезактивация по своей сути является процессом десорбции радионуклидов и радиоактивных частиц или удаления радиоактивных отложений с поверхности металла. Закономерности дезактивации тесно связаны с характером сорбции радионуклидов, природой сорбирующей поверхности и свойствами образующихся отложений.

В случае физической сорбции силы, связывающие сорбированную частицу с поверхностью, слабы (энергия связи 4—40 кДж/моль), поэтому десорбция осуществляется легко: достаточно повысить температуру среды, контактирующей с поверхностью. Энергия активации десорбции не превышает 20 кДж/моль.

Удаление слабо связанных с поверхностью частиц радиоактивных аэрозолей требует преодоления сил адгезии и заключается в отрыве радиоактивных частиц от поверхности и их транспортировке в объем контактирующей среды. Десорбция может быть осуществлена воздушным или водным потоком. Силы адгезии в водной среде на несколько порядков ниже, чем в воздушной, поэтому для отрыва крупных частиц водным потоком достаточна скорость около 0,4 м/с, а воздушным потоком — не менее 10—20 м/с (правда, для удаления частиц диаметром менее 50 мкм должны использоваться более высокие скорости потока).

В практике дезактивации радиоактивные вещества (РАВ), слабо связанные с поверхностью, называют слабофиксированными, а хемосорбированные или входящие в кристаллическую решетку поверхностного слоя сорбента — прочнофиксированными радиоактивными загрязнениями. Частицы, связанные с поверхностью адгезионными силами, можно отнести к слабофиксированному загрязнению.

В реальных системах обычно присутствуют различные виды загрязнений. По мере увеличения времени контакта радиоактивного вещества с поверхностью снижается доля слабофиксированных загрязнений и возрастает доля прочнофиксированных.

Энергия связи хемосорбированных частиц с поверхностью высока (от 40 до 400 кДж/моль), поэтому их удаление является более трудной задачей. Так, энергия десорбции ионов с металлических поверхностей достигает 200—250 кДж/моль. В этом случае для дезактивации прибегают к обработке поверхности растворами

химических реагентов и к интенсификации процесса с помощью различных физико-химических процессов.

Количественным показателем, характеризующим эффективность дезактивации, является коэффициент дезактивации, измеряемый отношением уровней радиоактивного загрязнения до и после дезактивации:

$$K_d = A_{исх}/A_{ост} \quad (5.1)$$

Точное определение значения  $K_d$  иногда является трудной задачей, так как оборудование может быть загрязнено одновременно  $\alpha$ -,  $\beta$ - и  $\gamma$ -активными нуклидами, неравномерно распределенными по поверхности, а некоторые виды оборудования могут иметь собственную наведенную активность. В сложных системах (петля, контур) трудности определения  $K_d$  обусловлены: 1) конструктивными особенностями контурного оборудования и неравномерностью экранирования излучения стенками оборудования; 2) невозможностью выбора изолированной точки для измерений и влиянием окружающих  $\gamma$ -полей; 3) большим разбросом значений  $K_d$ . Обычно измерения активности производят в нескольких точках и затем рассчитывают среднее значение  $K_d$ . Однако чем сложнее система, тем больше разброс значений  $K_d$ . Поэтому  $K_d$  не может являться объективным критерием эффективности дезактивации сложных систем. В этих случаях эффективность дезактивации можно оценивать по общему снижению  $\gamma$ -активности и количеству удаленной активности.

Для оценки эффективности способов дезактивации обычно используют модельные и натурные представительные образцы. В этом случае  $K_d$  определяют по результатам радиометрических измерений образцов.

### 5.1. УДАЛЕНИЕ СЛАБОФИКСИРОВАННЫХ ЗАГРЯЗНЕНИЙ

Удаление с поверхностей рыхлого наносного слоя радиоактивной пыли и аэрозольных частиц является наиболее простой задачей. Для этой цели используют такие способы, как вакуумирование, обдув поверхности потоком воздуха, обработка струей воды или раствора и т. п.

Вакуумирование применяют для удаления пылевидных загрязнений с пористых и непористых материалов, в особенности из щелей и зазоров. Для вакуумирования используют пылесосы. Отрыв радиоактивных частиц происходит не только под действием воздушного потока, но и в результате механического воздействия щетки.  $K_d$  обычно невелик: при простом отсасывании пыли он равен 2—8, при использовании щетки 5—10. Этот способ прост, не разрушает поверхность, но малоэффективен.

Скорость воздушного потока для удаления частиц размером 2,5—7 мкм должна быть в пределах 150—500 м/с, крупные частицы удаляются лучше, но  $K_d$  не превышает 10.

Направленная струя воды под давлением удаляет с поверхности дисперсные загрязнения, окалину и т. п. вследствие гидравличе-

ского и термического действия струи. Эффективность очистки зависит от энергии удара струи, т. е. от ее скорости, мощности и давления. Обычно необходима высокая скорость струи (20—25 м/с). С уменьшением расстояния от поверхности возрастают давление струи на поверхность и эффективность дезактивации; оптимальный угол наклона струи к поверхности от 30 до 45°. Существенным параметром является расход воды. Так, при дезактивации окрашенной поверхности  $K_d$  в зависимости от расхода воды изменяется следующим образом:

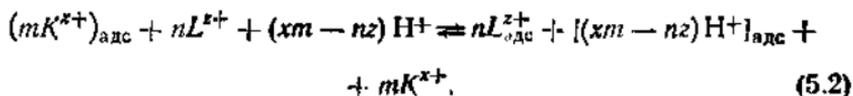
|   |    |    |    |    |
|---|----|----|----|----|
| Расход воды, $\text{дм}^3/\text{м}^2$ . . . . . | 11 | 16 | 33 | 66 |
| $K_d$ . . . . .                                 | 17 | 33 | 50 | 67 |

Водоструйный метод применяют для дезактивации облицовки стен зданий, бака реактора, внутренних и наружных поверхностей резервуаров, контейнеров и т. п. Недостатком этого способа является большой расход воды и большой объем ЖРО. Более эффективны высокоскоростные струи, но соответствующие технические средства значительно сложнее и дороже. Эффективность струйного способа возрастает, если вместо воды используют дезактивирующие растворы, а объемы ЖРО уменьшаются в замкнутом цикле.

В ряде случаев для удаления слабофиксированных загрязнений применяют растворы, содержащие поверхностно-активные вещества (ПАВ), кислоты, комплексообразователи и такой простой, универсальный способ, как растирание раствора по поверхности щетками. Этот способ позволяет дезактивировать практически любые поверхности, но требует применения ручного труда в радиационно опасных условиях. Горячий раствор наносят и растирают по поверхности в течение 10—30 мин и затем смывают водой. Растирание щеткой увеличивает эффективность дезактивации при использовании 0,1 %-ного раствора сульфанола в 1,5—4 раза. Расход раствора обычно не превышает 2—3 л/м<sup>2</sup>.

## 51.2. ДЕСОРБЦИЯ ИОНОВ С МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПОВЕРХНОСТЕЙ

Этот процесс представляет собой активированный обмен ионов, входящих в поверхностные соединения, на ионы раствора



Время полной десорбции или дезактивации  $t_K$  зависит от активности ионов  $H^+$ , катионов и электрохимического потенциала металла  $\phi$ .

$$\ln t_K = \ln K_{\text{об}} + n_L \ln a_{L^{z+}} + n_H \ln a_{H^+} + n_e F\phi/RT, \quad (5.3)$$

где  $K_{\text{об}}$  — константа обмена [по реакции (5.2)];  $n_L$ ,  $n_H$ ,  $n_e$  — порядки реакции по ионам  $H^+$ ,  $L^{z+}$  и  $e$ .

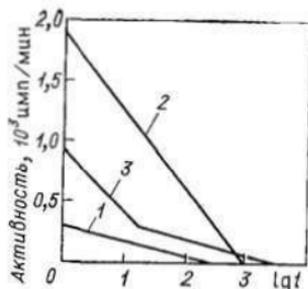


Рис. 5.1. Кинетические кривые десорбции  $^{91}\text{Y}$  с поверхности платины при 308 К: 1 —  $\text{YCl}_3$ , 0,06 н.  $\text{HNO}_3$ ,  $\varphi=1$  В; 2 —  $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$ , 0,06 н.  $\text{HClO}_4$ ,  $\varphi=1$  В; 3 —  $\text{YCl}_3$ , 0,006 н.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\varphi=0,7$  В

Для всех кривых десорбции типичен быстрый спад активности в первые минуты, что, очевидно, обусловлено десорбцией слабофиксированных загрязнений. Далее в соответствии с (5.3), кривые десорбции выходят на прямолинейный участок (рис. 5.1).

Для большинства катионов скорость десорбции пропорциональна первой или второй степени концентрации ионов  $\text{H}^+$ . В ряде случаев (например, при десорбции  $^{91}\text{Y}$  с поверхности платины и нержавеющей стали) порядок реакции десорбции по ионам  $\text{H}^+$  зависит от природы аниона десорбирующей кислоты. Потенциал металла влияет на длительность дезактивации в том случае, если валентность иона изменяется в процессе десорбции, например  $\text{Cr}(\text{III}) \rightarrow \text{Cr}(\text{VI})$ .

Рассмотренная модель десорбции предполагает, что ионы сорбируются по единому механизму — путем ионного обмена. Однако в реальных системах механизм фиксации радиоактивных загрязнений различен. Тем не менее хотя «ионообменная» модель и не может быть непосредственно использована для практики, ценность ее несомненна, так как она предсказывает характер влияния отдельных факторов на скорость дезактивации, что помогает при разработке дезактивирующих рецептур. В частности, из нее следует, что скорость десорбции пропорциональна кислотности десорбирующего раствора; введение в раствор ПАВ и комплексообразователей способствует десорбции, так как при этом повышаются химические потенциалы всех сорбированных ионов и обеспечиваются условия для связывания переходящих в раствор катионов в прочные комплексы; присутствие в растворе поливалентных катионов и, наконец, изменение валентности сорбированных катионов существенно ускоряют их десорбцию.

### 5.1.3. РАСТВОРЕНИЕ РАДИОАКТИВНЫХ ПРОДУКТОВ КОРРОЗИИ И ОКСИДНЫХ ПЛЕНОК МЕТАЛЛОВ

Пассивирующие оксидные пленки стали и отложения продуктов коррозии, образующиеся на поверхностях контуров с водным теплоносителем, близки друг к другу по элементному и фазовому составу, хотя содержание отдельных компонентов в них может быть различным. При коррозии аустенитной нержавеющей стали

в воде при ~570 К образуются чистый магнетит и шпинель (магнетит, содержащий примеси Cr и Ni). Отложения продуктов коррозии в контурах из нержавеющей стали состоят в основном из магнетита, содержащего примеси Cr, Ni, Mn, Co. В отложениях присутствуют те же элементы, что и в основном металле, однако наблюдается обеднение хромом и обогащение железом.

Растворение оксидов металлов в водных растворах является гетерогенным процессом, скорость которого подчиняется эмпирическому закону растворения Шукарева — Нериста:

$$dQ/dt = k(C_H - C_0) S = \frac{D}{\delta} (C_H - C_0) S, \quad (5.4)$$

где  $Q$  — масса растворенного вещества;  $C_H$ ,  $C_0$  — концентрация раствора у поверхности межфазного раздела и в объеме жидкости;  $D$  — коэффициент диффузии выщелачиваемого иона;  $\delta$  — эффективная толщина диффузионного слоя;  $S$  — площадь поверхности;  $k$  — константа скорости растворения.

Если  $S$  и концентрация растворяющегося агента постоянны, то уравнение (5.4) упрощается

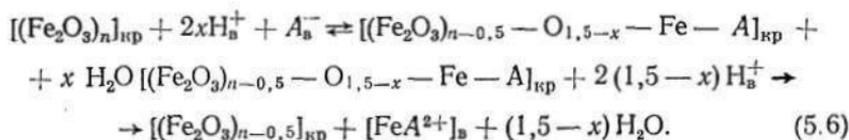
$$v = k [H^+]^a [A_1]^{b_1} \dots [A_n]^{b_n}, \quad (5.5)$$

где  $A_1, \dots, A_n$  — концентрация веществ, участвующих в реакции;  $b_1, \dots, b_n$  — кажущиеся порядки реакции по соответствующим веществам.

Скорость растворения определяется скоростью химической реакции и транспортом реагентов и продуктов реакции. При кинетическом режиме скорость растворения не зависит от условий перемешивания и продолжительности растворения. При малых концентрациях порядок реакции равен  $a + b_1 + \dots + b_n$ , а при высоких — стремится к нулю. Энергия активации растворения 40–290 кДж/моль; таким образом, скорость реакции сильно зависит от температуры.

Если процесс лимитируется внешней диффузией, то скорость растворения возрастает при перемешивании и увеличении концентрации реагента и относительно мало зависит от температуры — энергия активации процесса 8–17 кДж/моль.

Растворение простых оксидов железа, например гематита, в растворах минеральных кислот можно представить следующей схемой:



Процесс растворения многостадийен и включает стадии гидратации оксида, сорбции иона  $H^+$  и аниона, образования активированного комплекса и его десорбции. Растворение обычно протекает в кинетическом режиме. Агрессивность минеральных кислот по отношению к гематиту уменьшается в ряду  $HCl > H_2SO_4 > HNO_3 > HClO_4$  (рис. 5.2). Иными словами, скорость растворения коррелирует со

значениями констант устойчивости соответствующих ацидокомплексов. Порядки реакции растворения гематита в растворах минеральных кислот по ионам  $H^+$  равны 0,55—0,65, по анионам 0,2—0,3. Введение в раствор  $HF$  или  $NH_4HF_2$  существенно ускоряет растворение оксидов железа; процесс имеет каталитический характер с промежуточным образованием азотистой кислоты.

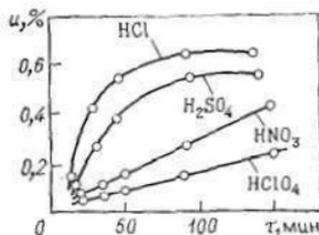


Рис. 5.2. Скорость растворения гематита в растворах минеральных кислот (примерно 4 моль/л) и — количество гематита в растворе

Растворение оксидов железа является окислительно-восстановительным процессом, причем скорость растворения снижается от низших оксидов к высшим:  $FeO > Fe_3O_4 > Fe_2O_3$ . Максимальной скорости растворения юстиита соответствует потенциал  $\varphi = 0,03$  В, магнетита —  $\varphi = 0,3$  В. Облагораживание потенциала до 0,6 В пассивирует оксиды с образованием гематита. При  $\varphi < \varphi_{\max}$  скорость процесса определяется активностью ионов  $H^+$  и переходом сорбированных ионов  $Fe^{2+}$  в раствор.

При стационарных потенциалах оксиды растворяются значительно медленнее. Повышение концентрации  $Fe^{2+}$  в растворе (не менее 0,005 г-ион/л) вызывает резкое увеличение скорости растворения магнетита и особенно гематита, которые практически могут уравниваться. Восстановители оказывают аналогичное действие. Зависимость скорости растворения от активности ионов  $Fe^{2+}$  и  $Fe^{3+}$  имеет следующий вид:

$$v \cong ka_{H^+}^{0,5} + a_{Fe^{2+}}^{0,5} + a_{Fe^{3+}}^{0,5} \quad (5.7)$$

Недостатком применения минеральных кислот для дезактивации является одновременное заметное растворение металла под слоем коррозионных отложений, а также возможность локальной коррозии, в связи с чем используют ингибиторы, уменьшающие коррозионное воздействие кислот на металл.

Более перспективны для удаления радиоактивных оксидных отложений растворы органических кислот и комплексообразователей, которые в меньшей степени воздействуют на металл. Процесс растворения оксидов железа в этих растворах можно регулировать путем изменения pH, природы и соотношения органической кислоты и комплексообразователя, введением восстановителей или окислителей.

Скорость растворения гематита в растворах этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА) и щавелевой кислоты описывается сле-

дующими уравнениями:

$$v = k_2 [H^+]^{0,1} [H_3Y^-]^{0,5} [H_2Y^{2-}]^{0,15} [HY^{3-}]^{0,05}; \quad (5.8)$$

$$v = k_3 [H^+]^{0,1} [H_2C_2O_4]^{0,1} [HC_2O_4^-]^{0,6}. \quad (5.9)$$

Наибольший вклад в растворение вносят однократно депротонированные анионы органических кислот. Для дезактивации целесообразно применять комбинированные растворы, содержащие органическую кислоту и комплексон, так как в этом случае легче поддерживать оптимальное значение рН в течение процесса растворения. В комбинированных растворах трилона Б и органических кислот максимальная скорость растворения гематита наблюдается при рН=2,5, причем характер зависимости скорости растворения от рН не зависит от типа добавляемой кислоты (рис. 5.3). Определяющим является взаимодействие гематита с трилоном Б, а органические кислоты оказывают тормозящее действие, причем наименьшее — молочная кислота. Роль этих кислот по существу сводится к поддержанию оптимального рН для взаимодействия оксида с трилоном.

Добавки восстановителей (гидразина, гидроксилamina и др.) увеличивают скорость растворения гематита в растворах трилона Б.

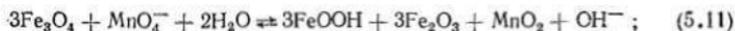
Растворение шпинельных (хромсодержащих) оксидов в растворах минеральных и органических кислот протекает с большим трудом. Несколько большей эффективностью обладают растворы, содержащие ионы фтора, но их применение ограничено высокой коррозионной агрессивностью. Для растворения подобных оксидов предложена двухванная окислительно-восстановительная обработка щелочным (или кислым) раствором перманганата калия и кислым (травильным) раствором, растворяющим или восстанавливающим образующийся диоксид марганца.

Окислительное воздействие щелочного раствора  $KMnO_4$  обусловлено в основном реакцией

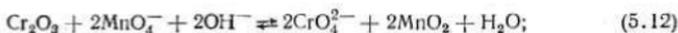


$$\varphi = 1,692 - 0,078 \text{ рН}.$$

Окисление  $Cr(III)$  и магнетита протекает по реакциям



$$\varphi_{Fe_3O_4/Fe(OH)_3} = 1,208 - 0,059 \text{ рН};$$



$$\varphi_{Cr^{3+}/CrO_4^{2-}} = 1,335 - 0,1182 \text{ рН}.$$

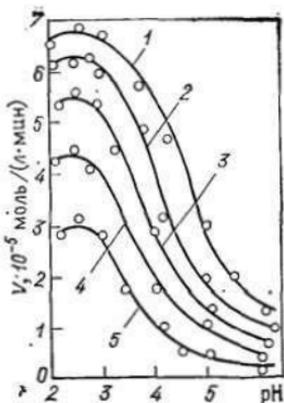


Рис. 5.3. Зависимость скорости растворения гематита (98 °С) в растворе трилона Б концентрации 0,02 моль/дм<sup>3</sup> с добавками 0,02 моль/дм<sup>3</sup> органических кислот от рН раствора;

1 — без органической кислоты; 2 — молочная кислота; 3 — уксусная кислота; 4 — фталевая кислота; 5 — лимонная кислота

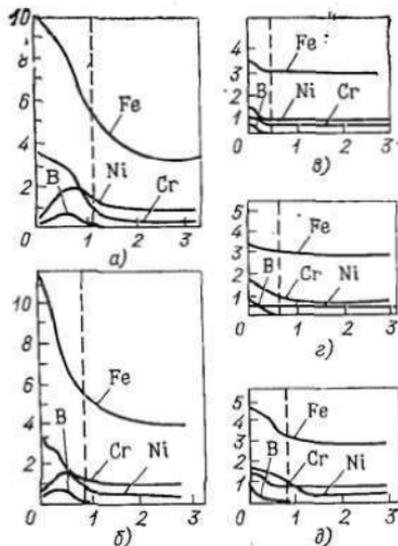


Рис. 5.4. Результаты ВИМС-анализа модельного оксидного слоя стали 12X18H10T до и после обработки дезактивирующими растворами (по оси ординат — интенсивность ионного тока определяемого элемента, отн. ед.; по оси абсцисс — глубина стравливания поверхности образца, отн. ед.):

а — исходный образец из автоклава; б — после обработки раствором 1 % KOH+0,5 % KMnO<sub>4</sub> (2 ч, 95 °С); в — после последовательной обработки растворами 1 % KOH+0,5 % KMnO<sub>4</sub> и 1 % H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>+0,1 % HNO<sub>3</sub> (2 ч, 95 °С); г — после обработки раствором 1 % H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>+0,1 % HNO<sub>3</sub> (2 ч, 95 °С); д — после обработки раствором 0,72 % трилона Б+0,52 % H<sub>2</sub> Citr (4 ч, 95 °С)

Щелочной раствор KMnO<sub>4</sub> окисляет Cr (III) до растворимого в щелочной среде хромат-иона, а Fe (II) — до Fe (III). Выщелачивание хрома с поверхности оксидной пленки и окисление Fe (II) увеличивает концентрацию дефектов, разрыхляет пленку и повышает свободную энергию кристаллической решетки оксида и присутствующих в ней примесей, т. е. делает ее более реакционноспособной. Кроме того, при обработке окислительным раствором на поверхности металла часто образуется слой MnO<sub>2</sub>. При этом часть растворяемых радиоактивных загрязнений прочно сорбируется диоксидом марганца и остается вместе с ней на поверхности стали. Анализ радиохимического состава щелочного окислительного раствора после дезактивации показывает, что почти весь неактивный хром и <sup>51</sup>Cr переходят из коррозионной пленки в этот раствор, в то время как переход Fe и Co не превышает 4—12 %.

В кислом окислительном растворе скорость растворения оксида хрома в 1,5—2 раза ниже, но при этом одновременно происходит выщелачивание железа из поверхностного слоя оксида, чего

не наблюдается в щелочной среде. Радиоактивность кислого окислительного раствора обычно выше.

После окислительной обработки на дезактивируемую поверхность воздействуют кислым восстановительным раствором, что приводит к резкому изменению ее электрохимического потенциала. Разрыхленный и гидратированный наружный слой оксида подвергается травлению в кислом растворе, происходит растворение слоя  $MnO_2$  и десорбция примесных ионов. Таким образом, окислительная обработка способствует более эффективному растворению окисленного слоя в кислом растворе.

Эти положения подтверждаются исследованиями изменения состава поверхностных оксидных слоев пержавеющей и хромистой стали при их окислительно-восстановительной обработке. На рис. 5.4 даны результаты анализа методом ВИМС\* поверхности образца стали 12X18H10T после выдержки в автоклаве (в борном режиме) и обработки некоторыми дезактивирующими растворами. Состав модельной пленки на стали меняется по толщине (см. рис. 5.4, а). Наружные слои пленки, почти не содержащие хрома, соответствуют, очевидно, эпитактическому слою, а слои с максимальным содержанием хрома, прилегающие к границе оксид — металл (обозначена пунктиром), — топокатическому слою. Из кривых рис. 5.4 следует, что при щелочно-перманганатной обработке растворяется преимущественно хром (рис. 5.4, б), тогда как в кислых растворах, содержащих щавелевую и азотную кислоты или трилон Б и лимонную кислоту, — преимущественно железо и никель. Комбинированная обработка обоими растворами обеспечивает наиболее эффективное удаление оксидной пленки (рис. 5.4, в). При однованной обработке растворами, содержащими кислоты и комплексообразователи, полного удаления исходного оксида не происходит, так как в этих растворах слои оксида, обогащенные хромом, не растворяются. Напротив, слои, обогащенные железом и никелем, растворяются достаточно эффективно. Таким образом, если поверхностные слои радиоактивных отложений обогащены железом, то вначале целесообразно проводить обработку кислым раствором, а затем окислительную обработку.

Если первоначальный слой оксида был плотный, непористый, то окислительная обработка малоэффективна. Если же первоначальный слой оксида пористый, то при окислительной обработке эти дефекты усугубляются, и в кислом растворе происходит травление с отслаиванием пленки. Наибольшее же влияние на эффективность дезактивации оказывает циклическое чередование окислительной и восстановительной обработки. Резкие изменения потенциала, последовательное окисление, восстановление и выщелачивание увеличивают дефектность оксидного слоя, повышают его реакционную способность и усиливают растворение.

Одной из разновидностей окислительно-восстановительного способа дезактивации является применение ионов металлов в низких

\* ВИМС — масс-спектрокопия вторичных ионов.

степеней окисления ( $\text{Cr}^{2+}$ ,  $\text{V}^{2+}$  и др.) — так называемый метод ЛОМІ. Он основан на том, что закомплексованный низкоквалитетный ион способен эффективно восстанавливать  $\text{Fe}(\text{III})$  в оксидной пленке до  $\text{Fe}(\text{II})$ , и это оказывается достаточным для нарушения структуры оксида и увеличения скорости его растворения. В качестве комплексообразователей обычно используют пиколиновую кислоту или ЭДТА. К сожалению, метод ЛОМІ неэффективен для удаления коррозионных отложений с высоким содержанием хрома.

## 5.2. ДЕЗАКТИВИРУЮЩИЕ РЕЦЕПТУРЫ

Раствор химических реагентов является основным действующим началом в любом жидкостном способе дезактивации. Дезактивирующий раствор должен удовлетворять следующим требованиям: быстро и полно смачивать поверхность; разрушать связь ПАВ с поверхностью, эффективно переводить их в раствор; предотвращать повторную сорбцию ПАВ поверхностью; не оказывать заметного коррозионного воздействия на конструкционные материалы (локальные виды коррозии недопустимы); содержать минимальное количество компонентов при минимальной их концентрации; обеспечивать минимальное образование ЖРО в процессе дезактивации и не создавать новых проблем при их переработке.

В настоящее время разработано множество рецептов дезактивирующих растворов, поэтому для рационального выбора необходимо комплексно оценивать их качество. Основными показателями качества являются: эффективность дезактивации, дезактивирующая емкость, универсальность по отношению к материалам и различным радионуклидам, глубина общей коррозии, эффективность образования вторичных отложений, оптимальная рабочая температура, допустимое концентрирование рецептуры, ее сохранность, многокомпонентность, многостадийность обработки, токсичность и др. Кроме того, следует учитывать затраты на приготовление рецептуры, переработку и захоронение ЖРО.

Существующие рецепты дезактивирующих растворов условно можно разделить на три группы: 1) рецепты для удаления слабофиксированных загрязнений; 2) рецепты для удаления прочнофиксированных радиоактивных загрязнений (однованная дезактивация); 3) рецепты для удаления плотных оксидных пленок металлов и прочнофиксированных загрязнений с металлических поверхностей (двух- и многованная дезактивация).

В первую группу входят простые водные растворы, основными компонентами которых являются ПАВ с добавками комплексонов, кислот и щелочей. Составы рецептов второй группы более сложны. Они включают комбинации кислот, комплексонов, редоксагентов, ионов — активаторов растворения оксидов металлов. Рецептуры третьей группы являются комбинациями нескольких растворов и имеют целью интенсификацию растворения отложений путем их окислительно-восстановительной обработки.

Рецептуры первой группы применяют для дезактивации поверхностей помещений, защитных полимерных покрытий и т. п.; рецептуры второй группы — для дезактивации поверхностей различного оборудования и помещений. Некоторые рецептуры этой группы применяют и для дезактивации контуров в сборе, петель реактора и контурного оборудования.

Наиболее употребляемые рецептуры дезактивирующих растворов и их назначение приведены в табл. 5.1.

Основным недостатком жидкостных методов дезактивации является образование большого количества ЖРО, требующих хранения и переработки и, таким образом, увеличивающих затраты на дезактивацию. Поэтому в последние годы все большее внимание уделяется «маложидкостным» или «сухим» способам дезактивации. Для дезактивации контуров и емкостей начинает применяться обработка пеной растворов и перегретым паром, содержащим химические реагенты; для дезактивации поверхностей помещений и оборудования — пароземulsionный способ, дезактивация гелями, эмульсиями, пастами, полимерными покрытиями.

Пена — дисперсная система, состоящая из ячеек — пузырьков газа, разделенных пленками жидкости. В качестве пенообразователей применяют ПАВ. Пена за счет своей кинетической энергии дробит пленки загрязнений, отрывает частицы от поверхности. Моющий эффект возрастает вследствие механического действия разрушения и слияния пузырьков. Эффект всасывания загрязнений в пену усиливается при ее механическом перемешивании (растирание щетками, барботирование).

Для стабилизации пены и улучшения удерживания радиоактивных загрязнений в пену вводят стабилизаторы и водоумягчающие средства: карбоксиметилцеллюлозу, фосфаты и т. п. Эффективность дезактивации возрастает при повышении температуры пены. Для разрушения пены применяют пеногасители, струи воды и физические способы. Можно подобрать композиции, образующие пену при нагревании с разрушением ее при охлаждении. При применении неионогенных ПАВ можно осуществлять окислительно-восстановительную (двухванную) пенную обработку. Количество ЖРО при пенной обработке снижается в 50—100 раз.

Насыщенный и перегретый пар, активированный химическими реагентами, целесообразно использовать для дезактивации внутренних поверхностей емкостей, аппаратов, бассейнов и т. п. Насыщенный пар (0,3—1 МПа) перегревают до 200—500 °С и впрыскивают в него дезактивирующий раствор. Количество раствора должно быть таково, чтобы он полностью перешел в паровую фазу. Парогазовая смесь с температурой 150—200 °С поступает в замкнутый сосуд и конденсируется на поверхностях. Дезактивация обусловлена химическим действием тонкой пленки конденсата. Если поддерживать избыточное давление в дезактивируемой емкости, то конденсация происходит при температуре выше 100 °С и процесс интенсифицируется. Количество ЖРО при дезактивации перегретым паром по сравнению с погружным способом снижается в 20—30 раз.

Таблица 5.1. Рецептуры дезактивирующих растворов

| Шифр (наименование) рецептуры | Массовый состав рецептуры, %   | Режим применения |                     | Назначение   |
|-------------------------------|--|------------------|---------------------|--|
|                               |  | T, °C            | t, ч                |  |
| СФ-1                          | 0,6 ГМФН* + 0,4 сульфанола   | 20               | 0,15                | Для полимерных покрытий                              |
| СФ-3К                         | 0,5 ГМФН + 0,1 сульфанола + 0,2—0,5 шавелевой кислоты  | 20               | 0,15<br>(2—3 цикла) | Для полимерных и металлических поверхностей          |
| Турко-Декон-4182А             | Порошок слабощелочной, сильнопенящийся, расход 15—30 г/л для ручной обработки, 4—8 г/л для парожектора   | 25—80            | 0,15<br>(2—3 цикла) | Для полимерных и стальных поверхностей               |
| Турко-Декон-4306П             | Ингибированный кислый раствор, расход 15—45 г/л для ручной обработки   | 20—100           | —                   | Для металлических поверхностей                       |
| Phos, Декон-4512А             | 10—15 H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , ингибированная  | 60—65            | 0,5—1               | Для оборудования из углеродистой стали               |
| ОХ. Декон-4518                | 1—9 H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , ингибированная  | 85—95            | 1—4                 | Для оборудования из нержавеющей стали                |
| АС                            | 1—10 (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> HC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sub>7</sub> , ингибированный  | 85—95            | 1—4                 | Для оборудования из углеродистой и нержавеющей стали |
| Citrox                        | 2,5 H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> + 5 (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> H Citr + 0,2 Fe (NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> + 0,1 тиомочевины | 85               | 1—4                 | То же  |
| Sul                           | 4,5—9 NH <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> H, ингибированная  | 45—80            | 1—4                 | Для оборудования из алюминия и углеродистой стали    |
| Турко-Декон-4306В             | 2 NH <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> H + 0,5 NaF + 1,9 NaCl + ПАВ, рН = 1,5 ÷ 2,5   | 65—95            | 0,5                 | Для удаления продуктов коррозии с алюминия и стали   |
| АСЕ                           | 10 (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> H Citr + 0,04 Na <sub>2</sub> ЭДТА + 0,45 фенилтиомочевины  | 85               | 1—4                 | Для удаления продуктов коррозии со сталей            |
| АСЕ                           | 0,3 ÷ 0,8 Na <sub>2</sub> ЭДТА + 0,15 ÷ 0,25 H <sub>3</sub> Citr + 0,04 N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (или 0,05 NH <sub>2</sub> OH), рН=6              | 90—95            | Несколько циклов    | Для дезактивации парогенераторов                     |
| АСЕ                           | 0,3 ÷ 0,7 Na <sub>2</sub> ЭДТА + 0,2 ÷ 0,5 H <sub>3</sub> Citr + 0,02 N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> , рН=3,5   | 150              | 2—4                 | Для дезактивации петли реактора                      |

| Шифр (наименование) рецептуры     | Массовый состав рецептуры, %   | Режим применения |                  | Назначение  |
|-----------------------------------|--|------------------|------------------|---|
|                                   |  | Т, °С            | t, ч             |   |
| LOMI                              | Ванадиевая соль никотиновой кислоты в буферном растворе муравьиной кислоты, pH=4,5   | 90               | Несколько циклов | Для удаления продуктов коррозии из контуров PWR                             |
| LOMI                              | $2 \div 3 \text{ H}_3\text{PO}_4 + 0,1 \text{ Na}_3\text{ЭДТА} + 0,02 \div 0,03$ каптакса  | 90               | 5                | Для дезактивации КПП РБМК   |
| ОРС                               | $5 (\text{NH}_4)_2 \text{ C}_2\text{O}_4 + 3,8 (\text{NH}_4)_2 \text{ Н Citr} + 1 \text{ H}_2\text{O}_2$ , pH=4  | 95               | 1—4              | Для удаления разрушенного уранового топлива                                 |
| ОРГ                               | $0,23 \text{ H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 0,25$ глюконовой кислоты + + 1 глюконата Na + $1,5 \text{ H}_2\text{O}_2$  | 80               | 1—4              | То же   |
| AP-OX (AP-Дезокс 4502)            | 1) $0,2 + 1$ (max. 10) NaOH + $0,1 + 0,5$ (max. 5) $\text{KMnO}_4$<br>2) $0,1 + 2 \text{ H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (иногда + $0,1 \text{ H}_2\text{O}_2$ )   | 90—110           | 1,5—2            | Для дезактивации первого контура, петель реактора и контурного оборудования |
|                                   |  | 90—100           | 1—2              |   |
| AP-AC, AP-ACE, AP-ACOX, AP-Citrox | То же  | 105—120          | 1—24             | То же   |
|                                   |  | 80—120           | 0,5—24           |   |
| COX-AP-COX                        | 1) $0,15 \text{ H}_2 \text{ Citrox} + 0,1 \text{ H}_2\text{C}_2\text{O}_4$<br>2) $0,15 \text{ NaOH} + 0,2 \text{ KMnO}_4$<br>3) Последовательное введение $\text{HNO}_3$ до pH ≈ 2, $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ до 0,3%, $\text{H}_2 \text{ Citr}$ до 0,35% | 103              | 5                | Для дезактивации петли реактора   |
|                                   |  | 105              | 4                |   |
|                                   |  | 101              | 8                |   |
| AP-CE                             | 1) Раствор $\text{KMnO}_4$<br>2) Введение $\text{H}_2 \text{ Citr}$ и ЭДТА до pH ≈ 5   | 105              | 4                | То же   |
|                                   |  | 105              | 4—5              |   |

Пароэмульсионный способ заключается в подаче горячего дезактивирующего раствора с помощью насыщенного пара под давлением. Струя пара, содержащая раствор, направляется на поверхность. Дезактивация достигается за счет гидродинамического воздействия струи и химического действия постоянно обновляющегося слоя горячего конденсата, образующегося на поверхности. В качестве дезактивирующего используют раствор СФ-ЗК или растворы двухвального способа. Пароэмульсионный способ универсален, имеет высокую эффективность и производительность, сокращает объемы ЖРО и применение ручного труда. Способ рекомендуется для дезактивации поверхностей помещений и оборудования АЭС, пола и стен центрального зала, поверхностей баков, емкостей, бассейнов.

Весьма перспективными дезактивирующими средами считаются в настоящее время густые эмульсии, суспензии, гели и пасты, которые способствуют более длительному удержанию реагента на очищаемой поверхности, локализуют загрязнения и позволяют значительно снизить объемы ЖРО. Для очистки металлов используют травильные пасты, содержащие травильные агенты (кислоты), ингибиторы коррозии, комплексоны и наполнители — сорбенты. Для очистки полимерных покрытий применяют пасты, содержащие ПАВ, комплексоны, наполнители, а иногда в состав паст вводят абразивы. Недостаток паст заключается в трудоемкости их нанесения и удаления, использовании ручного труда в радиационно опасных условиях. Существенно также, что основная доля объема пасты приходится не на действующий агент, а на наполнитель и носитель.

Используют для дезактивации и густые суспензии, содержащие мелкодисперсные сорбенты (опилки, пиролизит и т. п.) в дезактивирующем растворе. Назначение этих сорбентов состоит в поглощении радионуклидов из раствора для увеличения срока его действия и непосредственного переведения РАВ в твердые отходы. Дезактивирующий раствор при этом содержит ПАВ, соли и комплексообразователи.

Дальнейшее совершенствование способа дезактивации суспензиями привело к созданию «сухого» способа дезактивации. Этот способ заключается в обработке поверхности небольшим количеством разбрызгиваемого раствора с последующим покрытием ее слоем порошкообразного впитывающего сорбента. Сбор сорбента осуществляют вакуумированием. Дезактивирующий раствор вместе с десорбированными радиоактивными загрязнениями впитывается сорбентом и поступает в твердые отходы; сорбент можно регенерировать.

Все более широко применяются для дезактивации поверхностей легкосъемные полимерные пленки. Эти пленки образуются непосредственно на поверхности после нанесения на нее равномерного слоя жидкой пленкообразующей композиции (геля) на основе органических или неорганических полимеров. В состав таких композиций входят ПАВ, комплексоны, сорбенты, наполнители, пластификаторы. Композицию наносят на поверхность кистью или на-

пылением. Через некоторое время (4—8 ч) высохшую эластичную пленку удаляют (механически) и обрабатывают как твердые отходы. Деактивация достигается за счет взаимодействия с радиоактивным загрязнением химических компонентов полимерного раствора с последующим включением загрязнения в твердую пленку, которая фиксирует и локализует загрязнения, предотвращает их распространение по поверхности и усиливает эффект деактивации. Этот метод применяют также для защиты поверхностей оборудования и помещений перед проведением технологических операций, при которых возможно радиоактивное загрязнение.

Имеются сообщения о новом способе деактивации металлических поверхностей расплавленными солями, который обеспечивает эффективную деактивацию и удаление оксидных пленок за счет химического и термического действия компонентов расплава. Жидкие радиоактивные отходы при этом не образуются. Наиболее удобными и эффективными являются расплавы фосфатов ( $\text{K}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ,  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7 + \text{K}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ) при температуре обработки около  $280^\circ\text{C}$ .

### 5.2.1. РАДИАЦИОННО-ХИМИЧЕСКАЯ СТОЙКОСТЬ ДЕЗАКТИВИРУЮЩИХ РЕЦЕПТУР

Поскольку обслуживающий ЯЭУ персонал получает наибольшую дозу облучения в процессе ежегодных профилактических работ, наиболее целесообразно проводить деактивацию сразу после останова реактора. Энергонапряженность радиационных полей (мощность дозы) в этот период составляет более  $10^4 \text{ Гр} \cdot \text{ч}^{-1}$ . Поэтому совершенно очевидно, что деактивирующие реагенты должны обладать достаточно высокой стойкостью к воздействию ионизирующего излучения.

При анализе радиолитических эффектов деактивирующие композиции разумно подразделять на три основные группы: 1) смеси комплексообразующих кислот (ЭДТА, ГЭДТА, НТА\*, щавелевая, лимонная и др.); 2) окисляющие агенты (например, щелочной раствор перманганата калия); 3) восстанавливающие агенты (тиогликолевая кислота, ЛОМ и др.).

Разложение растворенного компонента под действием высокоэнергетического излучения в общем случае обусловлено его взаимодействием с короткоживущими продуктами радиолиза растворителя (воды) —  $\text{H}$ ,  $\text{OH}$  и  $e_{aq}^-$ . Минимальное время жизни реагента с достаточной для практических целей точностью удается рассчитать по уравнению

$$t = \frac{NR \cdot 10^3}{fGP}, \quad (5.13)$$

где  $R$  — исходная концентрация реагента ( $\text{моль} \cdot \text{дм}^{-3}$ );  $P$  — мощность дозы в активной зоне реактора,  $\text{эВ} \cdot \text{дм}^{-3} \cdot \text{ч}^{-1}$  ( $1 \text{ МГр} \cdot \text{ч}^{-1} =$

\* ЭДТА — этилендиаминтетрауксусная кислота; ГЭДТА — гидроксипиридилэтилендиаминтриуксусная кислота; НТА — нитрилтриуксусная кислота.

$= 6,24 \cdot 10^{24}$  эВ·дм<sup>-3</sup>·ч<sup>-1</sup>);  $N$  — число Авогадро и  $f$  — доля теплоносителя в активной зоне реактора.

Для реакторов с водой под давлением  $f = 0,3 \div 0,4$ , для кипящих — около 0,2;  $P$  имеет верхний предел  $\sim 10^4$  Гр·ч<sup>-1</sup>. Тогда при «наихудших» условиях ( $f = 0,4$ ;  $P = 6,24 \cdot 10^{22}$  эВ·дм<sup>-3</sup>·ч<sup>-1</sup>) получим

$$t = \frac{2,4 \cdot 10^3 R}{G} \quad (5.14)$$

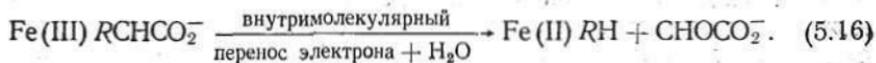
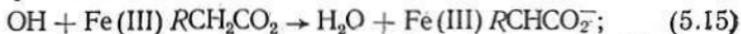
Несмотря на заведомую упрощенность, уравнение (5.14) позволяет оценивать радиационную стойкость дезактивирующих композиций и особенно полезно при сравнении реагентов друг с другом.

Из (5.14) непосредственно следует, что концентрированные растворы не подвергаются значительному радиолизу за время дезактивации реактора (так, при  $R = 0,2$  моль·дм<sup>-3</sup> и  $G = 6$ ,  $t = 80$  ч), однако для разбавленных реагентов радиолиз может оказаться критическим фактором.

**Комплексообразователи (на примере ЭДТА).** В радиолизе ЭДТА разложение идет в основном за счет воздействия радикалов ОН на метиленовые группы в «ацетиловой» и «этилендиаминовой» части молекулы. Образующиеся радикалы неустойчивы и исчезают в отсутствие кислорода по реакции диспропорционирования с образованием глиоксидовой кислоты и триацетатэтилендиамина. При увеличении поглощенной дозы концентрация последнего возрастает, в результате чего все большая часть радикалов ОН реагирует не с исходным продуктом, а с триацетатэтилендиамином (ЭДТрА), и, таким образом, скорость радиолиза ЭДТА уменьшается. Разложение ЭДТрА приводит, кроме того, к образованию дополнительного количества глиоксидовой кислоты и этилендиаминдиацетата (ЭДДА), которые сами по себе являются эффективными комплексообразователями. Все это обеспечивает, даже при разложении ЭДТА, достаточно высокую способность дезактивирующего раствора к комплексообразованию.

В качестве примеров соединений с низкой радиационной стойкостью можно рассматривать этилендиамин (атака радикалов ОН приводит в этом случае к отщеплению аммиака); 2,2'-бипиридил (радиолиз завершается образованием осадка тримеров дигидробипиридиновых изомеров), а также 1,10-фенантролин, который под действием ионизирующего излучения также частично полимеризуется. Следует, правда, отметить, что реакции радиационной полимеризации в общем случае нехарактерны для ароматических или содерющих пиридиновые кольца комплексообразователей.

Поскольку основная функция комплексообразователей состоит в предотвращении повторного отложения растворенного материала, необходимо также учитывать радиационно-сенсibiliзирующее влияние ионов металлов на разложение дезактивирующих лигандов. Известно, что Fe (II) не ускоряет деструкцию ЭДТА, в то время как Fe (III) сенсibiliзирует ЭДТА к воздействию радикалов ОН по реакциям



Гидратированный электрон приводит к быстрому восстановлению Fe (III) ЭДТА.

**Щавелевая кислота.** Радиолитическое восстановление щавелевой кислоты является лимитирующим фактором при использовании разбавленных растворов (около  $0,01$  моль·дм<sup>-3</sup>). Разложение происходит под воздействием всех трех активных частиц ( $\text{H}^+$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $e_{aq}^-$ ) и завершается образованием  $\text{CO}_2$  и в зависимости от pH — смеси органических соединений: муравьиной, глиоксальной, дегидровинной кислот, формальдегида и глиоксала. Радиационно-химический выход разложения около 4; время жизни  $0,01$  М-раствора 6 ч, что значительно ниже требуемого для дезактивации времени контакта. Проблема образования нерастворимого оксалата железа на практике решается аэрированием раствора или добавлением пероксида водорода. При этом  $\text{CO}_2$  оказывается единственным продуктом радиолитического восстановления, вследствие чего  $G$  уменьшается до 2,8, а время жизни реагента соответственно возрастает до 8,6 ч. Связывание ионов железа приводит, по-видимому, к защитному эффекту.

**Ингибиторы коррозии и смачивающие вещества.** Они часто используются в качестве добавок к дезактивирующим композициям. Обычно ингибиторы коррозии представляют собой соединения типа аминов и органические сернистые соединения с длинными цепями (например, диэтилдитиомочевина, 2-меркаптобензотиазол и др.), а смачивающие агенты — поверхностно-активные вещества типа полиэтоксисоединений\*.

Использование этих веществ в виде микродобавок представляет известный риск только в тех случаях, когда основные компоненты дезактивирующих растворов не способны обеспечить защиту путем акцептирования активных продуктов радиолитического восстановления.

Влияние радиолитического восстановления на эффективность ингибиторов коррозии точно не установлено, но поскольку их действие обусловлено специфической адсорбцией на поверхностных центрах, существует вероятность, что даже незначительные структурные модификации могут помешать их основному функциональному назначению.

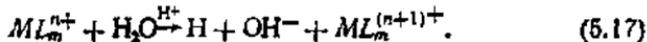
Имеющиеся на сегодня данные показывают, что ингибиторы коррозии чувствительны к радиации. Смачивающие агенты, напротив, не теряют своих функций при радиолитическом воздействии, возможно потому, что они менее специфичны по своим свойствам.

**Окисляющие агенты.** Из-за сильного восстанавливающего действия промежуточных продуктов (например,  $e_{aq}^-$ ) радиолитическое окисление неизбежно. В концентрированных растворах оно не играет существенной роли даже при использовании перманганата калия,

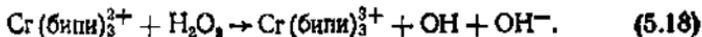
\* Точные химические формулы многих коммерческих реагентов не расшифрованы.

разлагающегося по цепной реакции. В разбавленных растворах время жизни по сравнению с продолжительностью дезактивации может быть коротким, если все продукты радиолиза растворителя оказывают восстанавливающее действие. Однако из-за защитного влияния растворенных отложений на практике трудностей не возникает.

Восстанавливающие агенты. Ионы металлов в низкой степени окисления (ЛОМ) в практике дезактивации применяются в сочетании с комплексообразователями. Лиганды типа ЭДТА для этих целей непригодны, во-первых, потому, что их использование исключает повторное выделение ЛОМ ионным обменом и, во-вторых, потому что они делают ион металла столь сильным восстановителем, что последний приобретает способность разлагать воду:



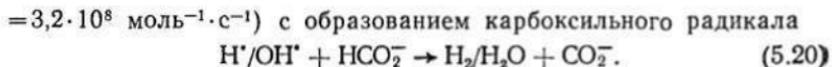
Хорошими свойствами при растворении  $Fe_2O_3$  и  $NiFe_2O_4$  обладают комплексы трис(2,2'-бипиридил)Cr (II). Однако его радиационная стойкость недостаточна. При облучении исходная винно-красная окраска быстро бледнеет. Величина  $G[Cr(\text{бипи})_3^{2+}]$  падает с увеличением концентрации свободного лиганда, что указывает на конкуренцию между бипиридиллом и  $Cr(\text{бипи})_3^{2+}$  за  $H\cdot$  и  $OH\cdot$ -радикалы. Незначительное разложение  $Cr(\text{бипи})_3^{2+}$ , не ингибируемое свободным бипиридиллом, обусловлено окислением комплекса радиолитической перекисью водорода:



Более удобны в этом отношении комплексы V (II) с пиколиновой кислотой, которая сама по себе устойчива к облучению и не дает осадка. Трипиколинатный комплекс V (II) особенно эффективен при растворении оксидов Fe (III), включая феррит никеля. При облучении в нейтральном деаэрированном растворе комплекс окисляется. Выход окисления зависит от отношения концентрации комплекса к концентрации свободного лиганда и достигает максимума ( $G=1,9$ ) в отсутствие свободной пиколиновой кислоты. Процесс окисления до комплекса V (III) обусловлен взаимодействием исходных реагентов с  $H\cdot$ ,  $OH\cdot$  и  $H_2O_2$ . Гидратированный электрод, в свою очередь, приводит к восстановлению комплекса V (III) путем прямой реакции, либо восстановления комплекса V (II) до V (I) с последующей реакцией



Расчетное время жизни этого реагента в типичных условиях работы реактора при  $G[V(II)]$  равно 2 и исходной концентрации  $5 \cdot 10^{-3}$  моль·дм<sup>-3</sup> составляет 6 ч. Однако его радиационная стойкость может быть увеличена добавлением в раствор формата, который быстро реагирует с  $H\cdot$  ( $k=2,7 \cdot 10^6$  моль<sup>-1</sup>·с<sup>-1</sup>) и  $OH\cdot$  ( $k=$



Последний является сильной кислотой ( $pK=1,4$ ), и хотя он не столь активен, как  $e_{aq}^-$ , тем не менее обладает хорошими восстановительными свойствами. Радиолит V (II) (пик) $_3^-$  в присутствии избытка формиата фактически не приводит к окислению. Таким образом, формиат не только мешает радикалам H и OH окислять V (II), но и способствует восстановлению V (III). Это один из сравнительно немногих случаев использования радиационного поля для сохранения свойств дезактивирующего реагента. Помимо того, формиат в присутствии пиколиновой кислоты образует систему с хорошими буферными свойствами при  $pH=4 \div 5$ , что обеспечивает минимальную коррозию основного металла.

**Радиолитические эффекты при пуске реактора.** Небольшое количество реагентов неизбежно остается в теплоносителе после дезактивации из-за трудностей промывки контура и в результате адсорбции комплексообразователей на поверхности оставшегося оксидного слоя. Это обстоятельство не может существенно влиять на коррозию конструкционных материалов, как это предполагалось ранее.

Действительно, если допустить, что остаточная концентрация реагента составляет  $1 \cdot 10^{-3}$  М,  $G=0,1$  и  $P=5$  МГр $\cdot$ ч $^{-1}$  (что примерно соответствует полной мощности реактора), то время жизни реагента (5.14) не превысит 3 мин. Кроме того, любой органический реагент, оставшийся в теплоносителе, будет разлагаться за счет термических нагрузок. По тем же причинам предложения проводить дезактивацию химическими реагентами во время работы реактора нельзя рассматривать как перспективные.

### 5.3. ТЕХНОЛОГИЯ И ТЕХНИЧЕСКИЕ СРЕДСТВА ДЕЗАКТИВАЦИИ КОНТУРНЫХ СИСТЕМ И ДЕМОНТИРОВАННОГО ОБОРУДОВАНИЯ

В практике эксплуатации АЭС встречаются следующие виды дезактивационных работ: 1) дезактивация контурных систем или контуров в сборе; 2) дезактивация отдельного контурного оборудования; 3) дезактивация емкостного оборудования и бассейнов выдержки твэлов; 4) дезактивация поверхностей помещений, крупногабаритного и транспортного оборудования.

В настоящем разделе рассматриваются преимущественно первые два типа дезактивации, которые должны удовлетворять следующим требованиям: обеспечивать эффективное удаление радиоактивных загрязнений; не вызывать существенной коррозии дезактивируемого материала; количество ЖРО должно быть минимальным; способ дезактивации должен быть экономичен, безопасен, допускать возможность механизации и не приводить к распространению радиоактивных загрязнений.

Наращение пленки оксидных отложений на внутренних поверхностях циркуляционного тракта приводит к нарушению теплообмена, следствием чего является перегрев оболочек твэлов и понижение КПД установки. Накапливающиеся радиоактивные продукты коррозии создают сложности экономического и социального характера при ремонте и эксплуатации установок. Все это обуславливает необходимость проведения периодических отмывок (дезактивации) циркуляционных контуров АЭС. Химическая промывка отдельных участков контура, как правило, малоэффективна, в то время как дезактивация всего контура способствует улучшению радиационной обстановки и эксплуатационных показателей ЯЭУ. Процесс дезактивации контурных систем заключается в контролируемом удалении радиоактивных отложений и окисленных слоев металла с внутренних поверхностей контура. Травление основного металла под слоем оксидов нежелательно, так как при этом уровень повторного радиоактивного загрязнения при последующей эксплуатации растет и, кроме того, растравленная поверхность имеет склонность к локальным видам коррозии.

В практике дезактивации контурных систем находят применение рецептуры дезактивирующих растворов, содержащие комплексоны, в особенности ЭДТА, и органические кислоты (лимонная, щавелевая и др.). Регулирование pH чаще всего осуществляется прибавлением аммиака. В двухваннные дезактивирующие рецептуры вводят такие редоксагенты, как  $KMnO_4$ ,  $H_2O_2$ ,  $N_2H_4$ ,  $H_2O$  и др. Для создания необходимого pH применяют органические кислоты, а из щелочей предпочитают KOH, так как даже незначительные примеси натрия в водном теплоносителе увеличивают его активность вследствие образования  $^{24}Na$ .

При дезактивации систем, включающих узлы из углеродистой стали, конечной стадией должна быть пассивация поверхностей. Для этого используют растворы пероксида водорода, гидроксида, нитрита аммония. ПАВ, часто применяемые при дезактивации поверхностей, в практике дезактивации контуров почти не используют.

К химической чистоте реагентов, применяемых для дезактивации контурных систем, предъявляют повышенные требования; при этом особое внимание обращают на наличие коррозионно-активных примесей — ионов галогенов, сульфат-ионов и т. п.

Возможное число дезактиваций реакторной системы следует определять исходя из разрешенного допуска на коррозию наиболее ответственных узлов, например оболочек твэлов. При принятой периодичности дезактивации 1 раз в 2 года допустимая коррозия стали за единичную дезактивацию не должна превышать 5 мкм. В течение срока эксплуатации, равного 30 годам, может быть проведено 8—15 дезактиваций. Подобные расчеты имеют ориентировочный характер.

Основные рецептуры, применяемые в практике дезактивации контуров ЯЭУ, приведены в табл. 5.2.

При эксплуатации ЯЭУ наблюдаются случаи аварийного разрушения твэлов, при этом ядерное топливо попадает в теплоноситель и разносится в мелкодисперсном виде по всему контуру, что приводит к загрязнению теплоносителя и контурных поверхностей продуктами деления и  $\alpha$ -активными нуклидами. Это в значительной мере ухудшает радиационную обстановку, особенно на одноконтурных АЭС с реакторами кипящего типа. Многократная промывка водой всей системы, даже с использованием ионообменных фильтров, не приводит к удалению продуктов размыва; активность теплоносителя составляет около  $3,7 \cdot 10^7$  Бк/дм<sup>3</sup>.

Очистку реакторной системы от продуктов размыва топливной композиции можно осуществить только химической дезактивацией всех поверхностей контура, контактирующих с теплоносителем. Дезактивирующие растворы при этом должны растворять как коррозионные отложения, так и ядерное топливо. Для удаления из реакторных систем диоксида урана был предложен раствор состава 20 г/л  $H_2C_2O_4$  + 20 г/л  $NaHCO_3$  + 27 г/л  $Na_2CO_3$  + 0,4 г/л ЭДТА + 0,1 г/л 8-оксихинолина (обработка при 60 °С, 1 ч), а также рецептуры ОРС (см. табл. 5.1) и ОРР (композиция шавелевой и надкусной кислот с пероксидом водорода).

Возможны три основных варианта дезактивации контурных систем ЯЭУ: 1) дезактивация всего первого контура совместно с активной зоной; 2) дезактивация всего контура с удаленной активной зоной; 3) дезактивация отдельных петель.

Чаще проводят дезактивацию отдельных петель контура, что облегчает инспекцию и ремонт парогенераторов. Дезактивацию всего контура проводят перед инспекцией и ремонтом корпуса реактора и другого «ядерного» оборудования, а также для удаления из контура ядерного топлива и продуктов деления после значительных повреждений твэлов. В последнем случае активная зона извлекается до дезактивации из контура, чтобы не увеличить активность ЖРО.

При дезактивации первого контура с удаленной активной зоной скорость потоков в реакторе значительно уменьшается, что может привести к отложению и накоплению в корпусе реактора шлама, вымываемого из других частей контура. Во избежание этих последствий используют макет активной зоны (фальшзона). Однако его изготовление представляет значительные трудности и экономически оправдано только для серии однотипных реакторов.

Наиболее рационально проведение дезактивации всего контура совместно с активной зоной, так как это сокращает объем подготовительных и монтажных работ, позволяет максимально использовать штатное оборудование энергетической установки, сокращает время ее простоя, повышает надежность оборудования в связи с меньшим числом операций по его вскрытию и повторной герметизации. Однако такая дезактивация возможна только при отсутствии значительных повреждений оболочек твэлов. Кроме того,

Таблица 5.2. Рецептуры и режимы дезактивации реакторных систем

| Реактор                       | Объект дезактивации | Конструкционный материал       | Рецептуры дезактивирующих растворов, %   | Режимы дезактивации |      | Примечание  |
|-------------------------------|---------------------|--------------------------------|--|---------------------|------|---|
|                               |                     |                                |  | T, °C               | t, ч |   |
| DPR-1<br>(США)                | Первый контур       | Сталь 304                      | AP-ACE:  | 105                 | 1,5  | —   |
|                               |                     |                                | 1) 10 NaOH + 5 KMnO <sub>4</sub><br>2) 5 (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> H Citr +<br>+ 0,5 Na <sub>2</sub> ЭДТА, pH = 4,2<br>«Алко Продакс»:               | 80                  | 2    |   |
| Исследовательский центр (США) | Пелля               | Сталь 304, углеродистая сталь  | 1) 10 NaOH + 5 KMnO <sub>4</sub><br>2a) 5 NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub><br>2б) 5 H <sub>2</sub> Citr + 5 Na <sub>2</sub> ЭДТА                            | 107                 | 0,5  | Обработку ведут растворами 1 + 2a либо 1 + 2б, K <sub>d</sub> = 3 + 12                              |
|                               |                     |                                | 1) 2 H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> + 2 NaHCO <sub>3</sub> +<br>+ 2,7 Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> + 0,04 ЭДТА +<br>+ 0,01 8-оксихинолина | 107                 | 0,5  |   |
|                               |                     |                                | 2) 18 NaOH + 3 KMnO <sub>4</sub><br>3) 9 NH <sub>4</sub> SO <sub>4</sub> H   | 95                  | 0,5  |   |
|                               |                     |                                |  | 60                  | 1    |   |
| PRTR<br>(США)                 | Первый контур       | Сталь 304, Сталь 440           | AP-Citrox:   | 105                 | 2    | Дезактивация без активной зоны, с ионообменной очисткой   |
|                               |                     |                                | 1) 10 NaOH + 3 KMnO <sub>4</sub><br>2) Citrox  | 80                  | 3    |   |
| «Шоппингпорт»<br>(США)        | То же               | Сталь 304, циркалой            | AP-AC:   | 120                 | 24   | Средний K <sub>d</sub> = 49<br>Выведено 22,4 ТБк  |
|                               |                     |                                | 1) 1 NaOH + 0,3 KMnO <sub>4</sub><br>2) 1,3 (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> H Citr   | 120                 | 24   |   |
| «Гаридьяно»<br>(Италия)       | »                   | —                              | AP-Citr:   | 98                  | 3    | Объем контура 11 м <sup>3</sup> ,<br>объем ЖРО 400—500 м <sup>3</sup> ,<br>K <sub>d</sub> = 15 + 90 |
|                               |                     |                                | 1) Турко-4502, 240 г/л<br>2) Турко-4521, 65 г/л  | 80                  | 1    |   |
| «Сена»<br>(Франция)           | 4 петли             | Сталь 304, сталь 410, инконель | 1) Турко-4502  | 90                  | 4,5  | Объем петли 10 м <sup>3</sup> ,<br>объем ЖРО 2800 м <sup>3</sup> (дезактивация четырех петель)      |
|                               |                     |                                | 2) Турко-4521  | 80                  | 3,5  |   |

| Реактор                                      | Объект дезактивации | Конструкционный материал             | Рецептуры дезактивирующих растворов, %  | Режимы дезактивации |             | Примечание  |
|--|---------------------|--------------------------------------|---|---------------------|-------------|---|
|  |                     |                                      |   | T, °C               | t, ч        |   |
| «Дуглас-Пойнт»<br>(Канада)<br>(тяжеловодный) | Первый контур       | Монель, углеродистая сталь, циркалой | Редокс-циклы с регулируемой подачей $H_2$ и $O_2$ и остановом реактора  | 50—260              | —           | Температурные и гидравлические циклы с ионообменной очисткой  |
| ККВ<br>(Канада)                              | То же               | То же                                | Кан-Декон:<br>0,1%-ный раствор смеси ЭДТА, $H_3$ Citr, $H_2C_2O_4$  | Непрерывно          | —           | С ионообменной очисткой, $K_d > 10$   |
| НВАЭС,<br>III блок<br>(СССР)                 | Парогенератор       | X18H10T                              | AP-ОХ:<br>1) 3 KOH + 0,3 KMnO <sub>4</sub><br>2) 1,5 H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> + 0,1 HNO <sub>3</sub>  | 90<br>90            | 4—25<br>3—8 | Выведено 3 ТБк, $K_d \approx 9$   |
| БАЭС,<br>I блок<br>(СССР)                    | Первый контур       | X18H10T, нихром, стеллит             | 1) 3—5 NaOH + 0,3—0,5 KMnO <sub>4</sub><br>2) 1,5—3 H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub><br>Окончательная промывка<br>0,2 H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> + 0,02 H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> | 80—100<br>80—100    | 4—6<br>4—6  | Объем контура 120 м <sup>3</sup> , объем ЖРО 1900 м <sup>3</sup> , $K_d = 5 \div 28$                |
| БАЭС,<br>II блок                             | То же               | X18H10T, нихром, стеллит             | 1) 0,1 H <sub>3</sub> Citr + 0,23 Na <sub>2</sub> ЭДТА,<br>pH = 3,6 ÷ 4,7   | 170                 | 30          | $K_d = 1,6 \div 3$  |
| «Гуандреминген»<br>(ФРГ)                     | Петля               | Сталь X5C                            | AP-AC:<br>1) NaOH + KMnO <sub>4</sub><br>2) H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> + (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> H Citr   | 90<br>90            | 2<br>6      | Объем ЖРО 16 м <sup>3</sup> с повторным использованием дезактивирующих растворов, $K_d = 6 \div 16$ |

необходимо предварительно выяснить, не приведет ли такая обработка к снижению проектного ресурса оборудования и преждевременному выводу твэлов из строя. Необходимо учитывать и возможность отдаленных последствий дезактивации, которые могут проявиться при последующей эксплуатации: появление пиритингов, растравливание структуры металла; наводороживание и у. п.

Конструктивная подготовка первого контура к дезактивации заключается в создании условий быстрого заполнения и опорожнения, подогрева и циркуляции дезактивирующих растворов, исключая образование застойных зон и неопорожняемых участков и сокращающих до минимального количества щели и зазоры (особенно в зоне кипения теплоносителя), в которых возможно концентрирование химических реагентов.

Дезактивацию всего первого контура проводят периодическим или непрерывным способом. При периодическом способе контур заполняют дезактивирующим раствором, который нагревают и с помощью ГЦН заставляют циркулировать в течение определенного времени; после чего производят слив отработанного раствора, чаще всего с помощью сжатого газа. Прекращение циркуляции при дезактивации нежелательно из-за осаждения шламов, последующее удаление которых весьма затруднительно.

При проведении дезактивации контура совместно с активной зоной опорожнение реактора недопустимо вследствие опасности перегрева твэлов. В этом случае уровень раствора в реакторе понижают до патрубков, соединяющих его с парогенераторами. Затем контур заполняют водой или следующим раствором. При частичном осушении реактора снижение концентрации химических реагентов до требуемых значений достигается многократным заполнением водой, перемешиванием содержимого с помощью насосов и опорожнением. Каждая операция заполнения должна сопровождаться одновременным газоудалением из контура, что необходимо для нормального пуска насосов.

При непрерывном способе удаление растворов производится вытеснением их промывной водой и одновременным сливом отработанного раствора при непрерывной работе насосов. Циркуляция дезактивирующих растворов не прерывается в течение всего процесса дезактивации. Объем подаваемой воды и время достижения требуемой концентрации химических реагентов определяют из соотношения

$$C_t = C_0 e^{-t/v}, \quad (5.21)$$

где  $C_0$ ,  $C_t$  — концентрация в начальный момент и в момент  $t$ , кг/м<sup>3</sup>;  $f$  — расход промывной воды, м<sup>3</sup>/ч;  $v$  — объем системы, л.

После снижения концентрации реагентов до нужного значения дренаж контура и подачу воды прекращают и без остановки насосов вводят следующий дезактивирующий раствор. Во время ввода раствора в контур избыточный объем либо сбрасывается в дренажную систему, либо поступает в компенсатор объема. В течение

дезактивации в компенсаторе объема следует поддерживать максимальный возможный уровень, чтобы сократить количество дезактивирующих растворов, попадающих в него при колебаниях давления в реакторе, так как последующее удаление этих растворов из компенсатора объема затруднительно. Дезактивацию компенсатора объема целесообразно проводить отдельно от контура.

Количество реагентов, вводимых в контур при одновременном сливе воды, можно рассчитать из соотношения

$$C_i = C_j (1 - e^{-t/\tau}), \quad (5.22)$$

где  $C_j$  — концентрация во вводимом растворе, кг/м<sup>3</sup>; остальные обозначения — см. (5.21).

Периодический способ проще непрерывного в исполнении и при дезактивации контура без активной зоны дает более низкие объемы ЖРО, но менее эффективен, так как опорожнение контура проводится без циркуляции раствора, что приводит к осаждению шлама в контуре. Кроме того, многократный дренаж контура требует многократного проведения операции воздухоудаления. Непрерывный способ более эффективен, особенно при удалении из контура шлама, но в этом случае сложно поддерживать определенное давление в контуре для обеспечения безаварийной работы насосов при одновременном вводе и дренаже растворов и промывных вод. Регулировку давления можно осуществлять дренажным клапаном при постоянной подаче воды (или раствора) под давлением, превышающим давление в контуре. Несмотря на указанные сложности, непрерывный способ более распространен.

Перед проведением дезактивации первого контура необходимо решить ряд вопросов, связанных с использованием отдельных узлов и систем установки (системы компенсации объема, подпитки контура, очистки теплоносителя, аварийного расхолаживания, заполнения и опорожнения контура и др.). Если системы будут дезактивироваться или использоваться при дезактивации, их следует подготовить к этой операции, т. е. оценить степень вредного воздействия дезактивирующих растворов на элементы системы, решить задачу заполнения растворами и удаления остатков химических реагентов после дезактивации, создания и поддержания необходимого температурного и гидродинамического режима и т. п. Системы, не используемые при дезактивации, должны быть надежно отделены от дезактивируемых участков контура. Если предварительная оценка показывает, что дезактивация может отрицательно влиять на надежность работы приводов СУЗ, то их следует демонтировать перед дезактивацией. Уплотнения и подшипниковые узлы насосов заменяют после дезактивации или организуют непрерывную подачу через указанные узлы чистой воды под давлением, превышающим давление в контуре.

Датчики КИП, если они не используются при дезактивации, следует из контура удалить. Арматура, отсекающая дезактивируемые участки контура, должна быть надежно закрыта. Для устранения перетечек химических растворов в корпусе задвижки созда-

ют повышенное давление, для чего его соединяют с источником чистой воды высокого давления.

Деактивацию контура следует проводить только с использованием штатного оборудования установки, что необходимо предусмотреть еще при проектировании АЭС. Температурный режим деактивации обеспечивается за счет тепла, выделяемого при работе ГЦН. Кроме того, подогрев контура может осуществляться при помощи парогенераторов, обогреваемых теплоносителем со стороны второго контура (для ВВЭР) или с помощью регенеративных или иных теплообменников (для канальных реакторов).

При деактивации совместно с активной зоной реакторов, работающих в режиме борного регулирования реактивности, все дезактивирующие растворы и промывные воды должны содержать борную кислоту (от 3 до 12 г/л), что следует учитывать при исследованиях эффективности и коррозионной активности дезактивирующих рецептур.

Газообразование в контуре может привести к срыву работы насосов и преждевременному выходу их из строя. Поэтому необходимо предварительно оценивать объем образующихся при деактивации газов и организовать их отвод через систему газоудаления. При деактивации целесообразно увеличивать давление в контуре, что приводит к увеличению растворимости газов в жидкости и уменьшению их объема. Необходимо следить за содержанием водорода в газовой смеси и при приближении его объемной концентрации к взрывоопасным пределам производить продувку инертным газом или окислять водород в системе дожигания водорода. Давление в контуре создают или поддерживают системой компенсации объема, которая может быть паровой или газовой. Необходимо тщательно отмывать компенсаторы объема от химических реагентов после деактивации, что особенно важно для паровых компенсаторов оборудованных электронагревателями.

Деактивацию контура обычно начинают с обработки кислотным раствором; при этом происходит разрушение и смыв рыхлых отложений и в циркулирующий раствор попадает много радиоактивного шлама, который полностью не растворяется и имеет тенденцию повторно откладываться в застойных зонах контура. Особенно большое количество шлама образуется при деактивации контура совместно с активной зоной, на поверхности которой обычно накапливается значительный слой отложений. В таком случае весьма полезна фильтрация дезактивирующего раствора с помощью механических фильтров. В качестве фильтров целесообразно использовать аппараты с дистанционной регенерацией фильтрующей поверхности (керамические, намывные фильтры и др.). Более высокая степень очистки растворов от радионуклидов может быть достигнута при использовании ионообменных фильтров, которые устанавливают после механических или отдельно. При отсутствии в системе механического фильтра его роль выполняет ионообменный. Для этих целей чаще всего используют штатные фильтры системы очистки теплоносителя; в качестве фильтрующего материала-

ла — катионит КУ-2 в  $H^+$ -форме, эффективно улавливающий ионы растворов шавелевой кислоты  $^{60}Co$ , никель и одно- и двухвалентные катионы других нуклидов. Железо (III) и хром (III) в основном сорбируются на анионите АВ-17, так как в растворе шавелевой кислоты они находятся в виде хорошо растворимых анионных комплексов. Анионит в этом случае необходимо перевести в оксалатную форму.

Фильтры системы ионообменной очистки используют и при окончательной доводке теплоносителя до требуемых норм качества после дезактивации. На стадии окончательной отмычки контура после дезактивации целесообразно снизить водными промывками суммарное соледержание до 0,5—1 г/л, после чего доочистку теплоносителя производят на ионообменных фильтрах. Остаточное соледержание уточняют расчетом, исходя из емкости сорбентов и суммарного содержания солей, находящихся в контуре. Такая технология отмычки значительно сокращает время доведения теплоносителя до требуемых кондиций и объем образующихся отходов.

Совершенствование технологии дезактивации контуров идет в направлении увеличения эффективности дезактивации и уменьшения коррозии и в направлении снижения объема образующихся ЖРО.

Ведется поиск дезактивирующих рецептур, достаточно полно растворяющих продукты коррозии, предотвращающих вторичную сорбцию радионуклидов и не затрагивающих при этом основной металл. Для решения этих задач проводится изучение различных сочетаний химически активных и коррозионно безопасных агентов, возможности применения различных комплексообразователей, ингибиторов коррозии, влияния повышения температуры дезактивации и т. п. Однако наиболее широко проводится изыскание путей сокращения объема образующихся ЖРО. Самым простым способом является одновременное упаривание отработанных дезактивирующих растворов и возврат конденсата в контур. Однако этот способ является длительным и требует наличия связанных с контуром синхронно работающих выпарных аппаратов производительностью не менее 20 м<sup>3</sup>/ч (для ВВЭР).

Снижение объемов ЖРО может быть достигнуто сокращением числа обработок в каждом цикле и числа циклов дезактивации при сохранении необходимой эффективности процесса. На Белоярской АЭС дезактивация проводилась двухванным способом с трехкратным повторением циклов, т. е. шестью растворами, что вместе с промежуточными промывками привело к образованию большого количества ЖРО. Поэтому в последнее время дезактивацию контуров, изготовленных из нержавеющей стали, производят не более чем тремя растворами (полтора цикла дезактивации) — двумя кислотными и одним щелочным. Примерно равная эффективность полутора и двух циклов дезактивации обусловлена тем, что первоначальная кислая обработка приводит к разрушению рыхлой части отложений и позволяет при последующей щелочной окислительной обработке обеспечить хороший контакт раствора с плотной оксидной

пленкой, а это способствует более эффективному растворению оксидов хрома.

Отказ от двухвального способа и проведение одновальной дезактивации позволяют значительно сократить объемы ЖРО; но пока эффективность одновального способа ниже примерно в 3 раза. Ведется интенсивный поиск способов повышения эффективности одновальных способов: создание новых композиций, повышение температуры обработки и др. Одновальные способы дезактивации промышленно испытаны на реакторах типа CANDU в Канаде. Установлено, что если такую обработку проводить регулярно через каждые 1—2 года, то ее эффективность оказывается достаточной, так как в период между дезактивациями не успевают накапливаться большое количество радиоактивных отложений. Опыт периодической дезактивации реактора CANDU (способ CAN-DECON) подтверждает ее достаточную эффективность. Регулярное проведение дезактивации контура одновальными композициями с использованием относительно малых концентраций реагентов (около 1 г/л и менее) позволяет удалять рыхлые отложения при сохранности защитной оксидной пленки на металле. Это несколько снижает эффект дезактивации, но зато не приводит к повышению коррозии в первоначальный период последующей эксплуатации. Во время дезактивации растворы постоянно очищаются на ионообменных фильтрах. Обработка разбавленными растворами продолжается до достижения приемлемого  $K_{д}$ . Коррозия металла в этих растворах обычно незначительна. Промывка контура водой высокой чистоты не производится, так как все реагенты и отходы концентрируются на смолах и удаляются вместе с ними; объем образующихся ЖРО невелик. При периодическом проведении такой дезактивации активность контурного оборотования можно поддерживать на относительно невысоком уровне.

Наибольшие преимущества одновальная дезактивация имеет при использовании термически нестойких реагентов (органические кислоты, гидразин, перекись водорода, ЭДТА и т. п.), которые при температуре выше 100°C разлагаются с образованием газообразных продуктов. В результате отпадает необходимость их полного выведения из контура с помощью фильтров, так как незначительные остаточные количества этих реагентов разлагаются при повышении температуры.

Уменьшение объема ЖРО может быть достигнуто и при двухвальной дезактивации за счет перевода (трансформации) одного дезактивирующего раствора в другой введением в первый раствор необходимых химических реагентов. Так, щелочной раствор перманганата переводят в кислый восстановительный раствор путем введения в него смеси азотной и щавелевой кислот или введением лимонной кислоты и ЭДТА. Эффективность дезактивации при этом остается такой же, как при обычном двухвальном способе. Перевод же кислых растворов в щелочные с помощью такого же приема нежелателен из-за образования большого количества радиоактивных осадков гидроксидов железа, хрома и др. при повышении pH.

Предпринимаются попытки создания безреагентного способа дезактивации. Так, на АЭС Дуглас-Пойнт опробован циклический метод, сущность которого заключается в определенном сочетании температурного, гидродинамического и окислительно-восстановительного воздействия на отложения при выведенной из действия активной зоне. Температура изменялась в диапазоне от 50 до 260 °С; окислительно-восстановительный режим создавался попеременным введением кислорода (до 100 мкг/кг) и водорода (до 400 мкг/кг), изменение гидродинамического режима — путем очередного включения и остановки циркуляционных насосов. Воздействие таких циклов привело к увеличению содержания продуктов коррозии в теплоносителе от 0,5 до 50 мг/кг. Очистка теплоносителя производилась на системе фильтров. К сожалению, эффективность этого способа невысока.

В связи с проблемой переработки отходов встает вопрос о возможности применения для дезактивации контуров и петель реактора пенного способа и дезактивации перегретым паром с химическими реагентами. Пенный способ значительно сокращает объемы ЖРО, обладает достаточно высокой эффективностью, но требует введения ПАВ в дезактивирующий раствор, что усложняет промывку контура и переработку отходов. Кроме того, могут возникнуть трудности с температурным режимом дезактивации. Дезактивация перегретым паром с химическими реагентами перспективна для дезактивации контуров, но требует разработки специальной технологии.

### 5.3.2. ТЕХНОЛОГИЯ И ТЕХНИЧЕСКИЕ СРЕДСТВА ДЕЗАКТИВАЦИИ СЪЕМНОГО КОНТУРНОГО И ЕМКОСТНОГО ОБОРУДОВАНИЯ

К съемному контурному оборудованию АЭС с реакторами водо-водяного и кипящего типов относят различные узлы и устройства, которые при длительной эксплуатации должны периодически осматриваться и ремонтироваться, для чего их извлекают из контура. Это, например, выемные части ГЦН, главных запорных задвижек, приводы СУЗ, различная арматура, датчики и т. п. Дезактивацию съемного оборудования в зависимости от его размеров и конструктивных особенностей можно производить различными способами: погружным, струйным, ультразвуковым, электрохимическим, пароземulsionным и др.

Погружной способ — один из наиболее простых и эффективных способов дезактивации, в котором основной эффект достигается за счет химического действия дезактивирующего раствора. Процесс интенсифицируют перемешиванием раствора и повышением температуры.

Ванны погружного типа оборудованы средствами подогрева и перемешивания раствора, вентиляционным отсосом, контрольно-измерительными приборами. Нагрев растворов осуществляют электронагревателями, паровыми змеевиками, паровой рубашкой или острым паром; перемешивание — механически или барботажем.

В корпусе ванны имеются штуцера для подвода и слива растворов и воды. Ванна оборудована герметичной крышкой, дезактивацию осуществляют под небольшим разрежением (1,3—4 кПа), создаваемым вентиляционным отсосом. Объемы ванн могут быть различными в зависимости от вида дезактивируемого оборудования. Так, для дезактивации приводов СУЗ, выемных частей ГЦН и т. п. целесообразно создавать специальные ванны, соответствующие по размерам дезактивируемому оборудованию, что позволяет уменьшить объемы ЖРО. Например, ванна для дезактивации приводов СУЗ имеет длину около 10 м и диаметр 150—200 мм.

Для дезактивации некоторых деталей сложной конфигурации можно использовать ванны струйного типа, в которых деталь внутри ванны обрабатывается струями дезактивирующего раствора, подаваемого под повышенным давлением и циркулирующего по замкнутой схеме. Равномерная обработка достигается вращением обрабатываемой детали и использованием поворотных сопл.

Интенсификация погружной дезактивации может быть достигнута с помощью ультразвука. Распространение ультразвуковых колебаний в жидкости сопровождается рядом механических, физических и химических явлений, из которых главным является кавитация. Ультразвук создает в жидкости чередование сжатия и разрежения; в фазе разрежения в жидкости возникают пустоты (пузырьки). При увеличении давления пузырьки захлопываются, создавая импульсы давления большой силы, вызывающие кавитационные разрушения на поверхности твердого тела. Кавитация способствует удалению поверхностных загрязнений, перемешиванию раствора у поверхности раздела, растворению осадков за счет диспергирования частиц. Количество и размеры кавитационных пузырьков и эффективность ультразвуковой очистки зависят от интенсивности и частоты ультразвука, звукового давления, свойств жидкости, внешнего давления. Оптимальная интенсивность ультразвука для очистки в водных растворах в диапазоне частот 18—25 кГц составляет 0,5—3 Вт/см<sup>2</sup>. Звуковое давление на границе излучатель — раствор в УЗ-установках составляет  $2 \cdot 10^5 + 1 \cdot 10^6$  Н/м<sup>2</sup>. Оптимальная частота УЗ 18—40 кГц.

Внешнее давление, поверхностное натяжение и вязкость препятствуют образованию и росту кавитационных пузырьков. Понижение упругости пара усиливает интенсивность кавитации. С повышением температуры порог кавитации понижается, а интенсивность кавитации и эффективность дезактивации максимальны при 50—60 °С.

Дезактивация протекает тем эффективнее, чем ближе к излучающей поверхности расположена дезактивируемая деталь. Для устранения экранирования одних деталей другими необходимо периодически изменять их положение в УЗ-поле.

Эффективность УЗ-дезактивации зависит также от состава моющего раствора. Для УЗ-дезактивации применяют растворы, содержащие ПАВ, кислоты, комплексоны, а также двухванные рецептуры. Воздействие УЗ зависит и от характера радиоактивного за-

грознения; УЗ-деактивация более эффективна при удалении рыхлых отложений.

Интенсификация дезактивации УЗ-методом позволяет сократить длительность процесса: время обработки сокращается в 3—10 раз. Кроме того, дезактивация может производиться с использованием более разбавленных растворов, что снижает расход реагентов и стоимость переработки ЖРО.

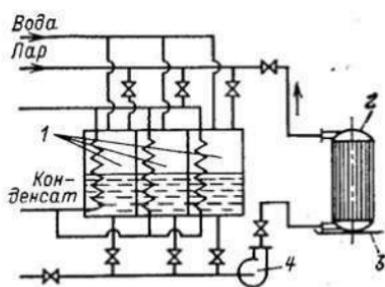


Рис. 5.5. Схема циркуляционного стенда:

1 — реакторы для приготовления раствора; 2 — дезактивируемый аппарат (теплообменник); 3 — поддон; 4 — циркуляционный насос

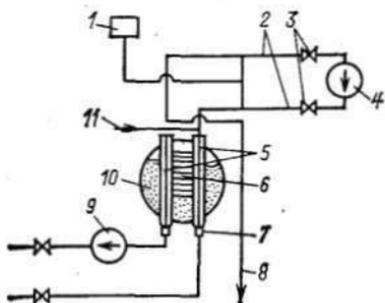


Рис. 5.6. Принципиальная технологическая схема дезактивации парогенератора:

1 — бак приготовления дезактивирующих растворов; 2 — вспомогательный контур; 3 — запорные задвижки; 4 — циркуляционный насос; 5 — коллекторы; 6 — трубка ПГ; 7 — заглушки; 8 — сброс на переработку; 9 — ГЦН; 10 — парогенератор; 11 — сжатый воздух

Ультразвуковые ванны для дезактивации оборудованы встроенными в корпус (дно, стенки) магнитострикционными преобразователями и комплектуются УЗ-генераторами мощностью 1,6—10 кВт. Ванны оборудуются также всеми устройствами, характерными для погружных ванн.

Крупногабаритное оборудование (теплообменники и т. п.), которое нецелесообразно разбирать на отдельные детали, дезактивируют на специальном стенде. Циркуляционный стенд (рис. 5.5) включает баки для приготовления дезактивирующих растворов, оборудованные паровым обогревом и имеющие биологическую защиту, насос для циркуляции растворов, арматуру и КИП. Дезактивируемое оборудование устанавливают на поддоне и подсоединяют трубопроводами к линиям подачи и вывода дезактивирующего раствора. Чаще всего дезактивацию ведут двухваннным способом с поочередной циркуляцией горячих растворов и промежуточной промывкой водой.

Вариантом циркуляционного стенда является установка дезактивации парогенераторов ВВЭР-440. Установка предназначена для дезактивации отдельного парогенератора, отсеченного от первого контура. В нее входят: бак для приготовления растворов, циркуляционный насос, запорные органы для трубопрово-

дов Ду-500, соединительные коммуникации, арматура и др. (рис. 5.6). Сначала отсекают парогенератор от первого контура с помощью специальных заглушек, затем к верхней части «холодного» и «горячего» коллекторов подсоединяют циркуляционный насос. Далее заполняют предварительно осушенный парогенератор раствором из бака, включают насос, создающий циркуляцию раствора в трубчатке парогенератора со скоростью не менее 0,1 м/с. Подогрев производится горячей водой со стороны второго контура. Удаление отработанных растворов осуществляют сжатым воздухом.

В СССР создана специальная установка для дезактивации отдельного парогенератора, представляющая собой погружной электронасос с разделительной диафрагмой, который устанавливается в одном из коллекторов парогенератора. При этом происходит одновременное отсечение коллектора от трубопровода первого контура. Разделительная диафрагма делит коллектор на две части (рис. 5.7). Другой коллектор (холодостой) также отсекают от трубопровода уплотнительной диафрагмой. Бак для приготовления растворов соединяют со штуцером для подачи раствора на крышке холодостойкого коллектора и заполняют парогенератор по первому контуру дезактивирующим раствором. При работающем насосе в нижней половине коллектора происходит всасывание раствора, а в верхней — нагнетание, что обеспечивает циркуляцию раствора через

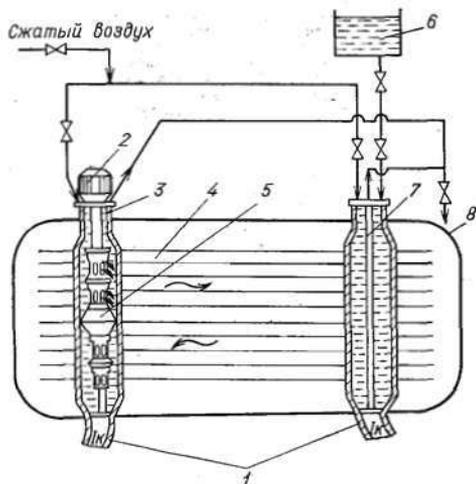


Рис. 5.7. Принципиальная схема устройства для автономной дезактивации парогенераторов:  
1 — трубопроводы Ду-500; 2 — электродвигатель; 3 — коллектор; 4 — трубчатка парогенератора; 5 — насосное устройство; 6 — бак для приготовления дезактивирующих растворов; 7 — холодостойкое устройство; 8 — корпус парогенератора

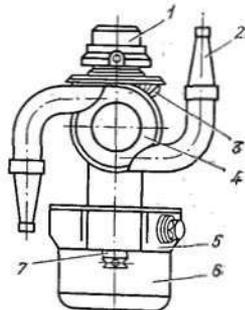


Рис. 5.8. Внешний вид гидромонитора:  
1 — входной патрубок; 2 — сопло; 3 — коническая пара шестерен; 4 — вращающийся корпус; 5 — редуктор; 6 — шестеренчатый насос гидравлического тормоза; 7 — регулятор скорости вращения

трубный пучок со скоростью около 0,7 м/с. Подогрев растворов также производится горячей водой со стороны второго контура, а удаление раствора — сжатым воздухом через штуцер на крышке холостого коллектора. Деактивацию обычно проводят в два цикла с промежуточной промывкой водой, причем между циклами ра- бочее и холодное устройство меняют местами.

На АЭС используется большое количество емкостного оборудо- вания: емкости для приема и хранения ЖРО, бассейны выдержки твэлов, шахты, каньоны и др. Периодически возникает необходи- мость их осмотра и ремонта, что требует предварительного прове- дения деактивации поверхностей, а иногда и удаления осадков. Для выполнения этих работ используют струйный способ, гидроаб- разивную обработку, пароземulsionный и пенный способы, дезак- тивацию перегретым паром с реагентами.

При отмывке транспортных контейнеров и стенок бака реакто- ров КВО и КРВ применяли струйную обработку горячей водой под давлением (90°C, 7,5 МПа);  $K_d$  достигал 50—100. На АЭС Гарилья- но камеры парогенераторов дезактивировали струей горячей воды с давлением 40 МПа,  $K_d$  составил 5—16, объем отходов не превы- шал 2 м<sup>3</sup>.

Для струйной отмывки разработано специальное струйно-дина- мическое устройство с двумя соплами, вращающимися вокруг двух взаимно перпендикулярных осей за счет энергии истекающей струи. При этом перемещение струй в пространстве происходит так, что они могут обработать всю внутреннюю поверхность сферы. Краткая техническая характеристика гидромонитора: давление моещего ра- створа 0,3—0,6 МПа, расход 8—10 м<sup>3</sup>/ч, температура 10—90°C, диаметр выходного сечения сопл 8 мм (рис. 5.8).

С помощью гидромонитора обеспечивается деактивация по- верхностей на расстоянии от 1 до 6 м от точки подвески. Гидро- монитор используют для деактивации внутренних поверхностей и удаления шламов из емкостей. Состав деактивирующих растворов может быть различным и определяется конкретными условиями. По сравнению с деактивацией заполнением растворами использо- вание гидромонитора в сочетании с рециркуляцией раствора сокра- щает количество ЖРО в 15—20, а трудозатраты в 25—30 раз.

Для деактивации шахт, бассейнов, не имеющих герметичного верхнего перекрытия, созданы специальные гидромониторы, у ко- торых ось вращения сопл расположена по отношению к оси корпуса под углом 45°. Такое изменение конструкции позволяет обрабаты- вать струями раствора только нижнюю и боковые поверхности ем- кости и производить деактивацию без герметизации верхнего проема.

Гидроабразивная обработка применяется для деактивации, удаления окалины и т. п. Интенсивность обработки зависит от со- держания абразива и его природы. Использование в качестве абра- зивов твердой углекислоты, оксида бора или льда, подаваемых струей воды, обеспечивает эффективную деактивацию и облегчает обращение с отходами. На АЭС ВР-3 деактивацию крышки и сте-

нок корпуса высокого давления проводили холодной водой под давлением 7 МПа с примесью кристаллического  $\text{В}_2\text{О}_3$ . Коэффициент дезактивации равнялся 7. При гидроспескоструйной очистке транспортных контейнеров их активность уменьшилась в 100 раз.

Для дезактивации поверхностей оборудования и помещений широко применяется пароземulsionный способ и соответствующее техническое средство — парожекционный распылитель (ПЭР) (рис. 5.9). Принцип его действия основан на использовании кинетической энергии одного потока (пара или сжатого газа) для нагнетания другого (жидкости). В струю пара, истекающего из сопла, подсасывается дезактивирующий раствор, который в определенном соотношении смешивается с паром. Температура пароземulsionной струи на расстоянии 20 см от сопла составляет  $50^\circ\text{C}$ . Распылитель является переносным и подсоединяется к паровой линии с помощью резиноканевых рукавов. ПЭР может иметь одно или несколько сопел и может быть снабжен кольцевой щеткой, коаксиально закрепленной на распылительной головке; при этом он превращается в распыливающее-растирающее устройство. Краткая техническая характеристика ПЭР: давление пара 0,3—0,5 МПа, расход пара 0,5—0,7 кг/мин, расход раствора 1—1,5 л/мин, максимальная высота всасывания 3 м, оптимальное расстояние от обрабатываемой поверхности 0,2 м.

При дезактивации с помощью ПЭР применяют одноразовые и двухразовые рецептуры, расход раствора за один цикл 1—2 л/м<sup>2</sup>.

Емкости, контейнеры, отдельные виды теплообменников могут дезактивироваться перегретым паром с добавлением различных химических реагентов. Дезактивация этим способом требует специальной установки, включающей электронагреватели, дозирующие устройства и устройства для смешивания пара с реагентами (рис. 5.10).

Дезактивацию осуществляют подачей в обмываемый объем перегретого пара с температурой 200—500 $^\circ\text{C}$ , в который в определенном соотношении впрыскивается концентрат дезактивирующего раствора. Предварительно емкость герметизируют. На поверхностях происходит конденсация паровой смеси; для поддержания высокой эффективности процесса необходим теплоотвод от поверхности. Этот способ не уступает в эффективности погружному и, кроме того, значительно сокращает объем ЖРО.

При осуществлении дезактивации вышеуказанными способами иногда остаются неудаляемыми локальные прочнофиксированные загрязнения. В этом случае применяют электрохимический способ дезактивации, основанный на том, что при анодной поляризации происходит растворение тонкого поверхностного слоя металла вместе с находящимися в нем радиоактивными загрязнениями. Наиболее благоприятной для дезактивации является область перепассивации металла, или транспассивная область. В этой области в концентрированных электролитах при определенной плотности тока (20—100 А/дм<sup>2</sup>) происходит электрополирование металлов, которое приводит к снижению износа и коррозии и уменьшению восприимчивости поверхности к радиоактивному загрязнению. Увели-

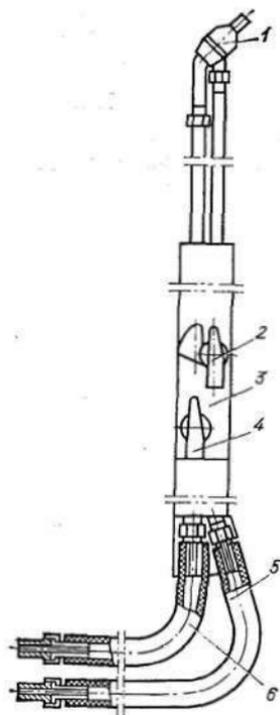


Рис. 5.9. Парозежекционный распылитель:

1 — распылительная головка; 2 — «растворный» кран; 3 — защитный кожух; 4 — паровой кран; 5 — штуцер раствора; 6 — штуцер пара

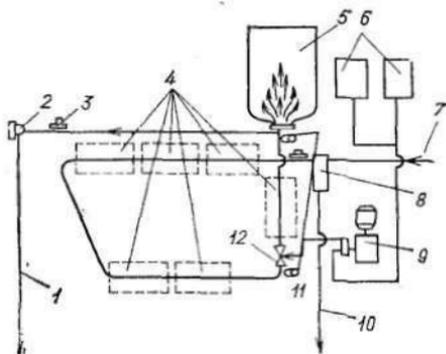


Рис. 5.10. Принципиальная схема установки дезактивации перегретым паром:

1 — слив «грязного» конденсата; 2 — регулирующий клапан; 3 — манометр; 4 — электронагреватели; 5 — дезактивационная камера; 6 — бачки для десорбирующих растворов; 7 — ввод насыщенного пара; 8 — сепаратор пара; 9 — насос-дозатор; 10 — слив чистого конденсата; 11 — термомпара; 12 — смеситель

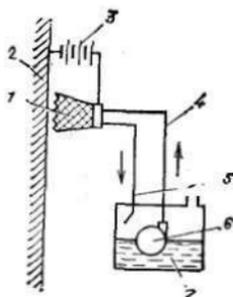


Рис. 5.11. Устройство для электрохимической дезактивации поверхностей с выносным электродом:

1 — выносной электрод; 2 — обрабатываемая поверхность; 3 — источник тока; 4 — линия подачи электролита; 5 — линия отсоса электролита; 6 — насос; 7 — бак для электролита

чение плотности анодного тока до 250—700 А/дм<sup>2</sup> позволяет осуществлять эффективную дезактивацию металлических поверхностей от любого вида радиоактивных загрязнений в простых по составу электролитах, например в 10 %-ном водном растворе H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> или 15 %-ном водном растворе сульфата натрия. Растворение металла протекает равномерно, существенно возрастает производительность обработки.

Устройство для дезактивации, травления и удаления ржавчины с металлических поверхностей содержит катод, представляющий

собой металлическую раму с сеткой и слоем впитывающего изолирующего материала (войлок, стеклоткань и т. п.), смоченного электролитом. Катод прижимают к обрабатываемой поверхности на 1—2 мин. Затем его переставляют на новый участок. При обработке неплоских поверхностей электрод изгибают согласно кривизне поверхности. Для этого применяют электроды из мягких металлов — свинца, алюминия, на которых закрепляют войлочную прокладку. В качестве электролита используют кислый раствор, плотность тока 10—20 А/дм<sup>2</sup>.

При дезактивации таким устройством могут возникать короткие замыкания, приводящие к прожогам, повреждению прокладки, а производительность обработки невысока. Эти недостатки могут быть устранены применением в качестве электродного материала электропроводного волокнистого химически и термостойкого материала. Сопротивление такого электрода в десятки раз ниже, плотность тока возрастает до 500—700 А/дм<sup>2</sup>, увеличивается производительность обработки, исключаются прожоги.

Электрод может быть выполнен в виде сменной головки любой формы, что позволяет обрабатывать поверхности сложного рельефа.

Устройство с выносным электродом для дезактивации в протекающем или циркулирующем электролите представлено на рис. 5.11. Электрод имеет устройство для вакуумного отсоса электролита из зоны обработки, что предотвращает растекание последнего. Циркуляция электролита осуществляется с помощью водокольцевого вакуумного насоса, сообщаемого с емкостью. Расход электролита составляет 0,2—0,4 л/мин.

Для дезактивации и осветления нержавеющей стали используют электролиты массового состава:  $H_3PO_4$  — 10—15,  $H_2SO_4$  — 2,5 %. Следует отметить, что при дезактивации оборудования с высоким уровнем радиоактивного загрязнения более целесообразно использовать устройство с протекающим электролитом.

Электрохимическая дезактивация, осуществляемая с помощью вышеуказанного устройства, приводит к значительному сокращению объема ЖРО и повышению производительности обработки.

Эксплуатация АЭС неизбежно связана с необходимостью проведения дезактивационных работ в помещениях, где установлено основное и вспомогательное оборудование контуров. Для дезактивации поверхностей помещений применяют рассмотренные выше механические способы, вакуумирование, обработку струями воды или дезактивирующих растворов, растирание растворов щетками, гидроабразивную обработку, пароземulsionный и электрохимический способы. Кроме того, широко применяется дезактивация полимерными легкоосыпными покрытиями на основе поливинилового спирта, поливинилацетатной эмульсии, кремнийорганических соединений, латекса и т. п. Нанесение пленкообразующего состава производится в один — три слоя в количестве 0,2 кг/м<sup>2</sup>; после высыхания образуется пленка толщиной не менее 100 мкм. Покрытия та-

кого рода могут использоваться как изолирующие и дезактивирующие.

Для дезактивации поверхностей используют также пасты, суспензии, «сухие» способы дезактивации, рассмотренные в п. 5.2.

### 5.3.3. ДЕЗАКТИВАЦИЯ ОБОРУДОВАНИЯ КОНТУРОВ С ЖИДКОМЕТАЛЛИЧЕСКИМ ТЕПЛОНОСИТЕЛЕМ

При эксплуатации ЯЭУ с жидкометаллическим натриевым теплоносителем часто возникает задача демонтажа отдельных узлов, сборок, оборудования с целью их обследования, ремонта или замены. При высоком уровне радиоактивного излучения в помещениях первого контура проведение ремонтных и перегрузочных работ затруднено, что приводит к необходимости дезактивации петель реактора.

Безопасность демонтажа оборудования обеспечивается работой в инертной атмосфере. Контур перед началом дезактивации заполняют азотом или аргоном. Узлы транспортируют и хранят в атмосфере сухих инертных газов. Демонтируемый узел после стекания натрия охлаждают, накрывают полиэтиленовым чехлом, продуваемым азотом или аргоном, и герметизируют. Далее узел в чехле переносят на участок очистки.

На поверхностях оборудования, контактировавшего с натрием, обычно остается пленка натрия толщиной 0,05—0,5 мм. Кроме того, не во всех системах предусмотрен полный дренаж натрия, поэтому количество остаточного натрия может составлять 15—30 кг. Следовательно, первой необходимой операцией является удаление остатков натрия с поверхностей оборудования или контура. Пренебрежение этой операцией может привести к воспламенению остатков натрия, взрывам при контакте с влагой, распространению радиоактивных аэрозолей, коррозии материалов.

При выборе способа удаления радиоактивного натрия следует учитывать ряд факторов: уровень активности; размеры и сложность конструкции; дальнейшее использование оборудования; безопасность и простоту операции; возможность регулирования скорости реакции; коррозионное действие на очищаемое оборудование; состав и объемы образующихся ЖРО. Известны следующие виды обработок для удаления натрия с поверхностей оборудования: водой, паром и парогазовыми смесями, растворами электролитов, пеной растворов, органическими растворителями (в том числе в смеси с водой), возгонкой.

Одним из основных способов удаления натрия с поверхностей контурного оборудования является обработка водой. Реакция натрия с водой протекает с образованием водорода и большим тепловыделением. Выделяющееся тепло расплавляет натрий, и реакция ускоряется: на воздухе натрий загорается. Таким образом, этот процесс пожаро- и взрывоопасен. Поэтому предпринимаются попытки уменьшить скорость реакции натрия с водой путем снижения активности последней: использованием парогазовых смесей, растворов электролитов, пены. Вместо погружения в воду применя-

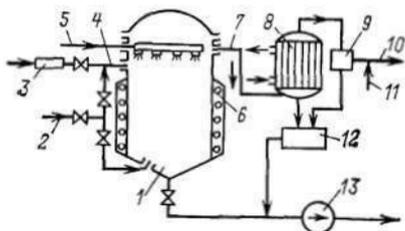


Рис. 5.12. Схема установки для очистки контурного оборудования от натрия и дезактивации:

1 — камера (шахта) для дезактивации; 2 — подача азота; 3 — генератор пара; 4 — подача пара; 5 — подача воды или дезактивирующего раствора; 6 — нагреватель; 7 — отвод газов; 8 — конденсатор; 9 — фильтр; 10 — сброс газа; 11 — подача воздуха; 12 — сброс жидких отходов; 13 — насос откачки жидких отходов

ют струйную обработку, душирование, обработку водяным туманом.

Весьма перспективна очистка оборудования смесью пара с инертным газом (азот, аргон,  $\text{CO}_2$ ). Вначале оборудование нагревают для выплавления натрия, затем обрабатывают парогазовой смесью, повышая влагосодержание от 0 до 100 % по мере проведения отмывки. Далее оборудование промывают путем погружения в воду.

Очистку проводят на специальном стенде (рис. 5.12). Отходящие газы, содержащие большое количество водорода, разбавляют воздухом для предотвращения образования гремучей смеси.

Обработка паром удобна для очистки больших узлов с простой конфигурацией. Очистку проводят на открытых площадках или в специальных установках (рис. 5.12). Иногда после очистки паром наблюдается усталостное коррозионное растрескивание стали. Трещины возникают на участках, где температура превышала  $150^\circ\text{C}$ , а время контакта с  $\text{NaOH}$  — несколько суток.

Успешно применяется способ очистки от натрия распыленной водой. Водяная пыль реагирует с натрием с интенсивностью, определяемой скоростью ее подачи и температурой. Распыление воды производят инертным газом, очистку проводят в специальной установке в атмосфере инертного газа.

Расход воды и опасность быстрого разогрева снижаются при использовании сильно расширяющейся пены. Безопасность процесса гарантируется заполнением ячеек пены азотом. Пенный способ удобен для очистки трубопроводов.

В концентрированных растворах электролитов, особенно щелочей, активность воды снижается и скорость реакции ее с натрием падает. Установлено, что повышение концентрации  $\text{NaOH}$  от 7 до 21 моль/ $\text{дм}^3$  снижает скорость растворения натрия в 200 раз. Для удаления натрия с поверхностей оборудования используют 40—55 %-ный раствор  $\text{NaOH}$ , контролируя растворение по выделению водорода. Для предотвращения возгорания всплывающего натрия процесс ведут в инертной атмосфере.

Взаимодействие натрия со спиртами протекает спокойнее, чем с водой. Низшие спирты обладают высокой летучестью и легко воспламеняются, поэтому для очистки от натрия используют смеси различных спиртов и сложные эфиры. При использовании смеси этанол — пропанол растворение протекает медленно, натрий не пе-

ремещается к поверхности, что делает процесс безопасным. Зависимость скорости реакции от температуры позволяет регулировать протекание процесса. Для отвода тепла можно вводить в спирт твердую углекислоту, при этом над поверхностью спирта создается инертная атмосфера. При растворении натрия в смеси спирта и инертной жидкости скорость реакции регулируют добавлением контролируемых количеств спирта.

Кроме спиртов для удаления натрия применяют растворители СНМЕС — NR, дауэнол (бутилцеллозольв) или их смеси с диметилформамидом (9 : 1), а также этилкарбитол. При комнатной температуре они слабо взаимодействуют с натрием, при 70°C реакция управляема и протекает спокойно. Эти растворители используют также для удаления сплава натрия с калием. Уменьшение скорости растворения натрия наблюдается и в водно-органических растворах. Например, в смеси вода — диметилформамид (1 : 1) скорость растворения натрия снижается в 20 раз, а в смесях диоксана с водой (49 : 1) — в 1000 раз.

Наименее коррозионно-опасным, хотя и более сложным технически, является способ очистки возгонкой натрия (вакуумная дистилляция). Этот способ применим для мелких узлов. При 400°C и давлении 0,133 Па очистка сборки твэлов была произведена за 24 ч, после очистки никаких следов натрия на поверхности не обнаружено.

Для отмычки твэлов от натрия и их хранения предложено использовать расплавленный свинец. Натрий и сплав натрий-калий спокойно взаимодействуют с расплавленным свинцом при 500°C в инертной атмосфере. После извлечения твэла из свинца на нем остается 100—200 г Pb и продуктов его взаимодействия с натрием. В воде растворяется около 10 % продуктов взаимодействия свинца с натрием. Свинец также пригоден для хранения негерметичных твэлов.

Предложено удалять натрий с твэлов путем погружения их в ванну с эвтектическим расплавом солей, например смеси  $\text{NaNO}_2$  с  $\text{NaNO}_3$  и  $\text{KNO}_3$  или смеси карбонатов Na, K, Li. Есть сообщение об использовании масел, которые эффективно отводят тепло.

Вследствие наличия на поверхностях оборудования пленки радиоактивного натрия уровень радиоактивного загрязнения контурных поверхностей достаточно высок, мощность  $\gamma$ -излучения достигает 0,25—3 мР/с. Активность поверхностной пленки обусловлена  $^{22}\text{Na}$  и активированными примесями, а также  $^{137}\text{Cs}$ , накапливающимися в контуре по мере выгорания ядерного топлива и возрастания количества дефектных твэлов. Предварительная очистка от натрия приводит к частичной дезактивации оборудования. Так, пароводяная обработка удаляет весь  $^{22}\text{Na}$ , 90 % изотопов цезия, 17—30 %  $^{54}\text{Mn}$ , 35 %  $^{140}\text{Ba}$  —  $^{140}\text{La}$ , мощность дозы снижается в 2—6 раз. Однако полное удаление активности и отложенный не достигается, а мощность дозы  $\gamma$ -излучения не позволяет производить ремонтные работы. Поэтому сохраняется необходимость дезактивации петель и оборудования жидкометаллических контуров.

Большой опыт по дезактивации натриевых контуров накоплен в СССР на исследовательском реакторе БР-5. Первая дезактивация двух петель реактора была проведена в 1961 г. Повторная дезактивация в 1971 г. была вызвана предполагаемой реконструкцией установки. Перед дезактивацией пакеты активной зоны были выгружены и заменены холостыми, натрий направлен в сливной бак, а затем в хранилище. Трубопроводы продуты в первом случае азотом, во втором — аргоном. Паровой обработке сначала подвергали сливной бак, в ко-

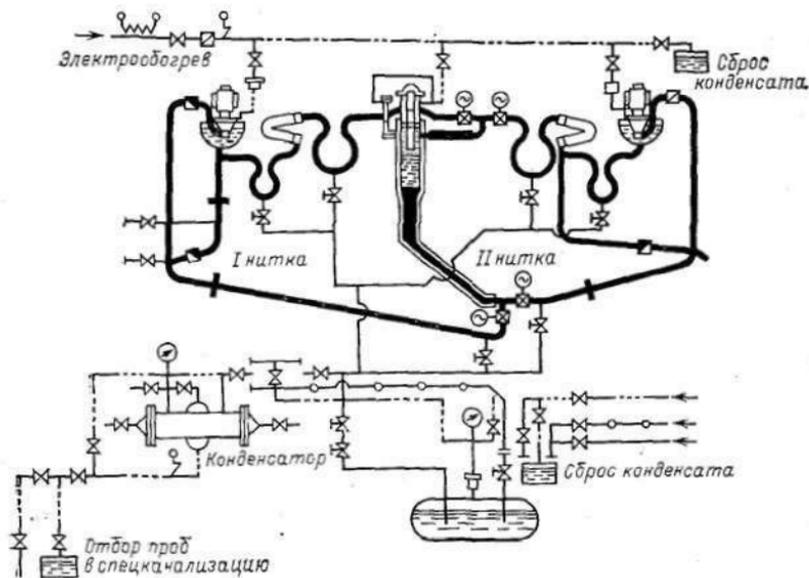


Рис. 5.13. Технологическая схема первого контура реактора БР-5 при дезактивации:

..... — пар; — · — · — конденсат; - - - - - дистиллят; - - - - - вакуум; —||—||— сжатый воздух

тором оставалось около 10 л натрия. Перед подачей пара бак был продут аргоном и разогрет до 200 °С. Обработка паром (давление  $1,8 \cdot 10^5$  Па, 120 °С) продолжалась 5,5 ч, пропущено 2 т пара, уровень  $\gamma$ -излучения на поверхности бака снизился в 4–5 раз. Далее проводилась паровая обработка трубопроводов. Пар подавался в верхние точки первого контура (рис. 5.13), в газовые линии баков ГЦН и центральной трубы, проходил по коммуникациям, конденсировался и сбрасывался в монокс спеканализации. Предварительно контур разогревали до 150 °С. При первой дезактивации было пропущено 10 т пара, при второй — 5 т. Мощность дозы  $\gamma$ -излучения снизилась на трубопроводах в 2–4,5 раза, на теплообменниках и насосах в 3–6 раз.

Дальнейшая дезактивация проводилась следующим образом:

1) заполнение петель 0,3 %-ным раствором  $KMnO_4$ , выдержка и циркуляция раствора при 60–70 °С от 5 до 24 ч;

2) промывка дистиллятом и заполнение растворами, в первом случае — 5 %-ным  $\text{HNO}_3$  + 1 %-ным  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  (3—4 ч, 70 °C), во втором — 1—1,5 %-ным  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  + 1 %-ным  $\text{H}_2\text{O}_2$  (2—4 ч, 50—60 °C);

3) промывка дистиллятом, 50—70 °C, несколько циклов заполнения.

Проведено 5—6 циклов дезактивации. Радиоактивность в боксах снизилась в 10—20 раз, оборудования — в 2—5 раз, наибольший дезактивирующий эффект дали первые три цикла дезактивации. Всего было удалено  $2,9 \cdot 10^{12}$  Бк активности, объем ЖРО составил 60 м<sup>3</sup>, длительность дезактивации 40 сут. После дезактивации контур сушили вакуумированием и разогревом до 150 °C в течение 10 сут.

Дезактивация привела к практически полному удалению с поверхностей <sup>22</sup>Na и <sup>137</sup>Cs, а также  $\alpha$ -активных нуклидов. Остаточная активность в основном определялась изотопами Co и Mn.

Таким образом, в настоящее время разработаны и испытаны в промышленных условиях способ и технология дезактивации жидкометаллических контуров, однако недостаточно высокая эффективность дезактивации, ее длительность и большое количество отходов не позволяют считать этот способ оптимальным. Исследования в этом направлении, безусловно, будут продолжаться.

Дезактивация съемного контурного оборудования установок с ЖМТ проводится в том случае, если после удаления натриевого теплоносителя остаточная активность не позволяет проводить ремонтные работы. Дезактивация может производиться в установках (стендах), предназначенных для удаления натрия (см. рис. 6.12). Для дезактивации используют растворы органических кислот и двухфазный способ. При дезактивации оборудования жидкометаллических установок могут быть использованы способы, технология и технические средства дезактивации, разработанные для оборудования реакторов с водным теплоносителем.

#### 5.3.4. ДЕЗАКТИВАЦИЯ ОБОРУДОВАНИЯ КОНТУРОВ ГАЗООХЛАЖДАЕМЫХ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ РЕАКТОРОВ

Несмотря на невысокий уровень радиоактивного загрязнения газовых (гелиевых) контуров высокотемпературных реакторов, их дезактивация связана с некоторыми трудностями. Оксидные пленки на поверхностях хромистой и нержавеющей сталей, образующиеся при высокой температуре (700—850 °C), обладают более высокими защитными свойствами, так как состоят из оксидов типа шпинели в смеси с  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Эти оксиды с трудом удаляются при обработке обычными дезактивирующими растворами. Радионуклиды при высокой температуре диффундируют в оксидную пленку и далее в металл. Таким образом, для обеспечения высокой эффективности дезактивации необходимо удалять с поверхности оборудования оксидные пленки и поверхностные слои металла. Кроме того, методы дезактивации должны обеспечивать удаление отложений, содержащих графит.

При дезактивации газовых контуров имеется ряд технических трудностей: вентили, клапаны и другая арматура не рассчитаны

на работу с жидкостями; есть трудности с введением и циркуляцией растворов; отсутствуют баки для хранения жидкостей и т. п. Таким образом, возникает необходимость специальных разработок методов и технологии дезактивации оборудования газовых контуров.

Объем работ, проведенных в этом направлении, пока невелик. В основном исследовали эффективность известных дезактивирующих растворов для дезактивации образцов, загрязненных в лабораторных условиях или в исследовательской петле с He. Образцы загрязнялись в потоке гелия, содержащем  $^{131}\text{I}$  или  $^{137}\text{Cs}$ , при температуре от 350 до 750 °С. Для дезактивации использовали органические растворители, воду, пар, растворы кислот и щелочных реагентов, двухванный способ. Для удаления  $^{131}\text{I}$  наиболее эффективной является длительная обработка в сильнощелочном растворе ( $\text{pH}=14$ ), содержащем перманганат калия;  $K_d$  составляет 10—73. Данные по дезактивации нержавеющей стали от  $^{137}\text{Cs}$  приведены в табл. 5.3. Результаты дезактивации лабораторных и петлевых образцов близки. При использовании двухвального способа коэффициенты дезактивации нержавеющей стали от  $^{137}\text{Cs}$  составляют 25—40.

Таблица 5.3. Дезактивация образцов нержавеющей стали, загрязненных  $^{137}\text{Cs}$ \*

| Сталь  | Условия     | Температура загрязнения, °С | Метод дезактивации                        | Коэффициент дезактивации |                 |           |
|--------|-------------|-----------------------------|---|--------------------------|-----------------|-----------|
|        |             |                             |   | в первом цикле           | во втором цикле | суммарный |
| 304 SS | Лаборатория | 700                         | Сильнощелочной раствор, 1 ч, 120 °С       | 18                       | 1,3             | 23        |
| 304 SS | Петля       | 680                         | 10% $\text{NaHSO}_4$                      | 14                       | 2,3             | 32        |
| 321 SS | То же       | 180                         | 1 ч, 65 °С                                | 9,7                      | 3,4             | 32        |
| 321 SS | » »         | 1050                        | Щелочный раствор                          | 10                       | 1,2             | 12        |
| 321 SS | » »         | 360                         | $\text{K MnO}_4$ , 1 ч, 98 °С             | 2,3                      | 20              | 46        |
| 304 SS | Лаборатория | 580                         | Раствор цитрата аммония + ПАВ. 1 ч, 90 °С | 20                       | 1,3             | 26        |

\* Decontamination of nuclear reactors and equipment/Ed. J. A. Ayres. N. Y.: Ronald Press Corp., 1970.

Образцы ферритной стали в петлях загрязнялись  $^{182}\text{Ta}$ , распределявшимся между адгезионной пленкой загрязнений, содержащей графит, и высокотемпературной оксидной пленкой стали.

$K_d$  в ингибированном щавелево-пероксидном растворе и в щелочных растворах  $\text{KMnO}_4$  при 63—115 °С составлял 1,1—2,6. При использовании ингибированного раствора щавелевой кислоты ( $\text{pH}=1,3$ )  $K_d$  составляет 4—8. К сожалению, недостаток имеющих-

ся данных не позволяет рекомендовать какой-либо из известных методов дезактивации высокотемпературных газовых контуров в качестве основного метода.

#### 5.4. ТЕХНОЛОГИЯ ОБРАЩЕНИЯ С РАДИОАКТИВНЫМИ ОТХОДАМИ ЯЭУ

Практически все виды радиоактивных отходов на атомных электростанциях и АСТ — это продукты взаимодействия теплоносителя с конструкционными материалами, продукты деструкции и активации собственно теплоносителя или вещества, образующиеся в технологических процессах, прямо или косвенно связанных с эксплуатацией теплоносителя. Поэтому обращение с радиоактивными отходами (изделиями, материалами, веществами и биологическими объектами, содержащими радионуклиды в количествах, превышающих установленные действующими нормами и правилами и не подлежащими дальнейшей эксплуатации) — один из важнейших и неотъемлемых разделов ХТТ ЯЭУ.

Выбор схемы переработки и удаления радиоактивных отходов находится в прямой зависимости от многих факторов, главными из которых являются: характеристика отходов (удельная активность, агрегатное состояние, химический и радиохимический состав); количество отходов, подлежащих обезвреживанию; требуемая степень очистки с учетом действующих санитарных правил; способ окончательного хранения концентрата.

По агрегатному состоянию различают жидкие, твердые и газообразные радиоактивные отходы. Жидкие отходы согласно классификации МАГАТЭ подразделяют по уровню активности на пять (табл. 5.4), твердые на четыре (табл. 5.5) и газообразные на три категории (табл. 5.6).

Классификация МАГАТЭ, как и другие используемые классификации, в известной степени условная и является компромиссом между требованиями отработки отходов в исследовательских лабораториях, с одной стороны, и на промышленных предприятиях — с другой. С практической точки зрения жидкие отходы делят на три

Таблица 5.4. Классификация жидких отходов

| Категория | Удельная активность $A$ , Бк/см <sup>3</sup> | Примечание  |
|-----------|--|---|
| 1         | $A < 3,7 \cdot 10^{-3}$                      | Обычно не перерабатывают<br>Без защиты. Переработка обычными методами<br>Защита возможна. Переработка обычными методами<br>Защита необходима. Переработка специальными методами<br>Необходимо охлаждение. Переработка специальными методами |
| 2         | $3,7 \cdot 10^{-2} < A < 37$                 |   |
| 3         | $37 < A < 3,7 \cdot 10^3$                    |   |
| 4         | $3,7 \cdot 10^3 < A < 3,7 \cdot 10^6$        |   |
| 5         | $3,7 \cdot 10^6 < A$                         |   |

Таблица 5.5. Классификация твердых отходов

| Категория | Мощность дозы на поверхности $P$ , Кл/(кг·ч) | Примечание  |
|-----------|--|---|
| 1         | $P < 5,2 \cdot 10^{-5}$                      | Преобладают $\beta$ -, $\gamma$ -излучатели;<br>$\alpha$ -излучатели в незначительном<br>количестве<br>Преобладают $\alpha$ -излучатели |
| 2         | $5,2 \cdot 10^{-5} < P < 5,2 \cdot 10^{-4}$  |   |
| 3         | $5,2 \cdot 10^{-4} < P$                      |   |
| 4         | $\alpha$ -активность, Бк/м <sup>3</sup>      |   |

Таблица 5.6. Классификация газообразных отходов

| Категория | Удельная активность $A$ , Бк/м <sup>3</sup> | Примечание   |
|-----------|---|--|
| 1         | $A < 3,7$                                   | Обычно не обрабатывают<br>Обычно фильтруют<br>Обрабатывают специальными методами |
| 2         | $3,7 < A < 3,7 \cdot 10^4$                  |  |
| 3         | $3,7 \cdot 10^4 < A$                        |  |

группы: низкой, средней и высокой активности. Границы групп в разных странах различны. В СССР, например, считают низкоактивными отходы с удельной активностью  $3,7 \cdot 10$  Бк·дм<sup>-3</sup> и менее, к отходам со средним уровнем активности относят отходы с удельной активностью  $3,7 \cdot 10^5 \div 3,7 \cdot 10^{10}$  Бк·дм<sup>-3</sup>, к высокоактивным — с удельной активностью более  $3,7 \cdot 10^{10}$  Бк·дм<sup>-3</sup>.

По концентрации солей жидкие отходы целесообразно делить на бессолевые (воды контуров АЭС, бассейнов выдержки твэлов, конденсаты и т. п.), малосолевые (протечки контуров, воды от обмывок) и высокосолевые (лабораторные сбросы, регенераты и дезактивационные воды). В последних обычно содержатся моющие ПАВ, такие как ОП-7, ОП-100, контакт Петрова, сульфенол и др. Концентрация солей в этих растворах достигает нескольких десятков граммов на литр. Уровень активности дезактивационных растворов зависит от загрязненности поверхностей и количества расходуемой жидкости.

Для твердых радиоактивных отходов помимо уровня загрязненности радионуклидами существенное значение имеют физические характеристики материала. Твердые отходы обычно подразделяют на горючие и негорючие, а также на прессуемые и непрессуемые, что необходимо для учета возможности их дальнейшей переработки.

Газообразные отходы целесообразно подразделять в зависимости от источника их образования, например вентиляционный воздух, технологические сдувки и т. п. Необходимо учитывать и состав газообразных отходов для определения технологии их очистки (наличие аэрозолей, йода, трития, благородных газов). Отходы с уровнем активности ниже регламентированных значений после определенных измерений компетентными специалистами можно удалять в окружающую среду без очистки. При этом обязательно соблюдение всех действующих санитарных правил.

#### 5.4.1. ОСНОВНЫЕ ИСТОЧНИКИ ОБРАЗОВАНИЯ РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ ПРИ ЭКСПЛУАТАЦИИ ЯЭУ

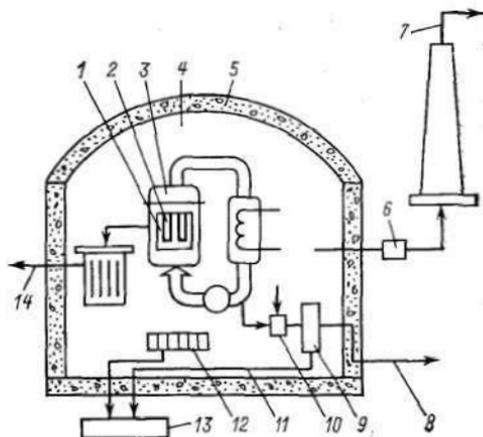
Образование радиоактивных отходов при эксплуатации реакторных установок связано с реакциями расщепления ядер урана, плутония и с другими ядерными взаимодействиями, приводящими к получению радионуклидов. Даже при хорошей герметичности оболочек твэлов некоторая часть летучих продуктов деления (РБГ, йод, тритий) может проникать в теплоноситель и распределяться по циркуляционному контуру АЭС, загрязняя теплоноситель и оборудование. Абсолютной герметичности твэлов добиться невозможно (считают допустимым в среднем наличие до 0,1 % негерметичных твэлов в загрузке реактора), поэтому в контур попадают не только радиоактивные газы, но и другие радионуклиды ( $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{140}\text{Ba}$ ,  $^{131}\text{I}$ ). Из-за негерметичности циркуляционного контура радиоактивный теплоноситель может попасть в помещения АЭС и распространиться далее, загрязняя как территорию АЭС, так и окружающую среду.

Естественно, что большая часть радиоактивных продуктов деления задерживается в твэлах и после выдержки в бассейне выводится со станции для последующей переработки на радиохимических заводах. Однако, несмотря на предусматриваемые защитные барьеры на пути выхода радиоактивных веществ, при эксплуатации АЭС обязательно образуются жидкие, твердые и газообразные радиоактивные отходы (рис. 5.14).

На АЭС с газовым охлаждением теплоноситель фильтруется для удаления твердых частиц и радиоактивных аэрозолей. В случае охлаждения реактора воздухом существенную радиологическую опасность представляет изотоп  $^{41}\text{Ar}$ , который образуется при захвате нейтронов  $^{40}\text{Ar}$ . При охлаждении гелием в результате активации может образоваться тритий. Охлаждение углекислым газом обу-

Рис. 5.14. Радиоактивные отходы АЭС и защитные барьеры, предотвращающие выход радионуклидов из реактора в окружающую среду:

1 — оболочка твэла; 2 — ядерное топливо; 3 — корпус реактора; 4 — помещение грязной зоны; 5 — защитная оболочка; 6 — система газоочистки; 7 — выброс газов через трубу; 8 — очищенные воды на сброс в водоем; 9 — переработка жидких отходов; 10 — система сбора жидких отходов; 11 — жидкий концентрат на захоронение; 12 — система сбора твердых отходов; 13 — хранилище радиоактивных отходов; 14 — отработавшее ядерное топливо на переработку



словливает появление радионуклидов  $^{19}\text{O}$ ,  $^{16}\text{N}$ ,  $^{14}\text{C}$ . Все эти нуклиды могут присутствовать в воздушных выбросах с АЭС.

На АЭС с водоохлаждаемыми реакторами возможностей образования жидких сбросов существенно больше, особенно на станциях, работающих по одноконтурной схеме.

При нормальной работе кипящего реактора радиационная обстановка обусловлена изотопами коррозионного происхождения ( $\text{Co}$ ,  $\text{Mn}$ ,  $\text{Cr}$ ,  $\text{Fe}$  и др.) и продуктами активации теплоносителя ( $^{13}\text{N}$ ,  $^{16}\text{N}$  и  $^{18}\text{O}$ ), которые уносятся из реактора с паром и затем из конденсаторов турбин сбрасываются эжектором в вытяжную трубу. В результате поверхностного загрязнения оболочек твэлов ураном в теплоносителе также появляется незначительное количество продуктов деления. При нормальной работе реактора активность теплоносителя составляет  $1,7 \cdot 10^6$  Бк·дм $^{-3}$ .

В случае повреждения оболочек твэлов уровень активности может существенно возрасти (до  $3,7 \cdot 10^8$  Бк·дм $^{-3}$  и более) вследствие выхода продуктов деления.

На двухконтурной АЭС с борным регулированием значительные объемы отходов образуются при сливе из первого контура борсодержащего теплоносителя.

В целом на АЭС образуются следующие основные виды жидких радиоактивных сбросов: воды от опорожнения и протечек циркуляционного контура и отдельного оборудования; воды взрыхления и промывки сорбентов систем очистки теплоносителя; воды от опорожнения бассейнов выдержки твэлов; воды от обмывки помещений; дезактивационные растворы; растворы от регенерации ионитов конденсатоочистки; душевые воды; сбросы радиохимической лаборатории. По своему химическому и радиохимическому составу эти воды могут существенно различаться, и соответственно различается технология их переработки.

Твердые радиоактивные отходы на АЭС всех типов образуются при ремонте арматуры, трубопроводов, оборудования, первичных датчиков КИП, замене фильтров очистки воды и воздуха и смене фильтрующих материалов. К ним относятся использованные лабораторная посуда, защитная одежда, инструменты, бумага, тряпки и т. п. Переведенные в процессе технологической обработки в твердое состояние жидкие радиоактивные концентраты и шламы (цементные, битумные блоки) также представляют собой твердые отходы.

#### 5.4.2. ПРИНЦИПЫ СБОРА РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ

Сбор и транспортировка — первые стадии технологического цикла обращения с радиоактивными отходами. Выбор рациональной схемы сбора в значительной мере зависит от количества отходов, их физического состояния, уровня активности, химического и изотопного состава. Обычно различают системы сбора жидких, твердых и газообразных отходов, а по активности — системы сбора отходов низкого, среднего и высокого уровней активности.

**Жидкие отходы.** В соответствии с санитарными правилами все предприятия, где образуется свыше  $200 \text{ дм}^3 \cdot \text{сут}^{-1}$  жидких отходов с удельной активностью, более чем в 10 раз превышающей допустимые концентрации для воды, оборудуются спецканализацией и очистными сооружениями.

Спецканализация — это система транспортировки жидких радиоактивных сбросов по изолированным от всех других систем трубопроводам для сбора в определенном месте с целью их последующей переработки или вывоза на захоронение. Трубопроводы спецканализации для стоков с активностью не более  $3,7 \cdot 10^5 \text{ Бк} \cdot \text{дм}^3$  допускаются укладывать непосредственно в грунт с устройством колодцев для прочистки в соответствии с общими строительными нормами и правилами. Трубопроводы для стоков с большей активностью требуется прокладывать в железобетонных каналах с надежной гидроизоляцией и снабжать устройствами для обнаружения, сбора и удаления протечек. Линии спецканализации сооружают с уклоном для их опорожнения.

Во всех цехах и отделениях устанавливают емкость для сбора радиоактивных отходов. Чтобы обеспечить самотечный слив отходов, такие емкости обычно размещают на нижних отметках. Для исключения или уменьшения заиливания сборных емкостей трапных вод перед ними рекомендуют устанавливать песколовки, основанные на принципе осаждения частиц. Из сборников жидкие отходы насосами перекачивают на установки переработки. Объем емкостей для сбора и хранения отходов изменяется в широком диапазоне: от нескольких кубометров до сотен и тысяч кубометров. Устройство емкостей зависит от уровня активности и целей хранения жидкостей. Как правило, их изготавливают из коррозионно-стойких материалов — нержавеющей стали или железобетона с нержавеющей облицовкой.

Система сбора жидких отходов, перерабатываемых химическими методами, обычно состоит из трех емкостей или трехсекционной емкости. Это необходимо для обеспечения постоянства химического состава и расхода подаваемой на очистку воды и корректировки химического состава (например, изменением pH) перед обработкой. Воду на очистку подают из заполненной секции после проведения анализа и внесения добавок. Во второй заполненной секции проводится усреднение сбросов, анализ и корректировка химического состава. Третья секция в это время заполняется отходами. Размер емкостей определяется среднесуточным сбросом, максимально возможным разовым сбросом вод и временем планируемого простоя установки переработки вод.

При сбросе воды различного химического состава в емкостях возможно образование осадков гидроксидов металлов, что желательно, поскольку операции удаления пульп трудоемки и могут привести к переоблучению обслуживающего персонала. В этих случаях иногда целесообразно введение комплексов, которые связывают ионы металлов в растворимые комплексы и предотвращают образование осадков.

Для того чтобы снизить капитальные затраты, емкости для сбора и хранения жидких сбросов часто размещают вне зданий, заглубленными в землю. При этом обязательно предусматривают систему контроля радиоактивности грунтовых вод для выявления протечек емкостей.

Чтобы избежать попадания радиоактивных веществ в грунтовые воды, под емкостями сооружают металлические поддоны, устанавливают насосы для перекачки воды из одной емкости в другую и предусматривают гидроизоляцию.

Емкости для хранения радиоактивных вод оборудованы системами контроля уровня, пробоотбора, очистки сдувок и перемешивания. Перемешивание осуществляют с помощью рециркуляционных насосов и механических мешалок (при малом объеме вод) или струйных систем и воздуха (при большом объеме вод). При необходимости контролируют температуру, давление, рН и другие параметры. Предусмотрена также возможность дезактивации емкостей.

Система сбора очищенных вод перед сбросом в открытый водоем обычно состоит из двух или трех емкостей: в первую емкость поступают очищенные воды, во второй производится контрольный анализ на содержание радионуклидов, а третья опорожняется. Если при анализе обнаруживают, что содержание радионуклидов превышает допустимое при сбросе в открытый водоем, воду из емкости возвращают на повторную очистку.

**Твердые отходы.** Удаление твердых радиоактивных отходов также производится централизованно и включает сбор отходов, их временное хранение и удаление или обезвреживание. Твердые отходы, содержащие короткоживущие радионуклиды с периодом полураспада не больше 15 сут, выдерживают для снижения уровня активности до значений, допустимых при сбросе, после чего их удаляют с обычным мусором. Легко воспламеняющиеся и взрывоопасные отходы перед захоронением должны быть переведены в неопасное состояние. Для временного хранения радиоактивных отходов предусматривают помещения или площадки, оборудованные в соответствии с требованиями санитарных правил защитными стенками или экранами для снижения излучения до предельно допустимого уровня. Для хранения твердых отходов, содержащих  $\gamma$ -излучатели с  $\gamma$ -эквивалентом не менее 200 мг-экв радия, на предприятиях предусматривают защитные колодцы или ниши.

Небольшое количество твердых отходов в лабораториях собирают в пластиковые пакеты, используемые в комплекте с мешком. Мешками и пакетами комплектуются все боксы и вытяжные шкафы, в которых работают с радиоактивными веществами.

Перед транспортировкой крупногабаритные твердые отходы также закрывают пластиком. Хранят твердые радиоактивные отходы в специально оборудованных траншеях.

**Газообразные отходы.** Сбор и транспортировку газообразных радиоактивных отходов обеспечивают с помощью систем вентиля-

ции боксов, камер, шкафов, каньонов, газгольдеров и других производственных помещений.

Вентиляцию помещений, где проводят работы с применением радиоактивных веществ, осуществляют отдельно от вентиляции «чистых» помещений. Удаляемый системой вентиляции загрязненный воздух и технологические сдувки от оборудования перед выбросом в атмосферу подвергают очистке на высокоэффективных фильтрах от аэрозолей, а при необходимости — от того или иного радионуклида (например, йода, РБГ и т. д.).

На предприятиях, где проводятся работы с высокой активностью на вытяжных системах, кроме фильтров предусматривают трубы, высота которых должна обеспечивать снижение концентрации радиоактивных веществ в атмосферном воздухе за счет рассеяния до уровня, не превышающего значений ДКБ [допустимая концентрация для лиц, относящихся к категории Б (НРБ-76)].

Вентиляционный воздух разрешается сбрасывать без очистки только в том случае, когда концентрация активности на выбросе не превышает допустимых значений для воздуха рабочих помещений. Чтобы загрязненный воздух из камер не попадал в помещения, в герметичных камерах, боксах необходимо поддерживать разрежение воздуха 10—20 мм вод. ст. Камеры и боксы должны быть оборудованы приборами контроля разрежения.

#### 5.4.3. ТРАНСПОРТИРОВАНИЕ РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ

Перевозку радиоактивных отходов осуществляют в соответствии с Правилами безопасности при транспортировке радиоактивных веществ (ПБТРВ-73) в контейнерах на специально оборудованных автомашинах, конструкция которых согласовывается с органами санитарно-эпидемиологической службы (табл. 5.7).

Таблица 5.7. Техническая характеристика контейнеров-сборников отходов

| Параметр     | Тип               |        |        |
|--------------|-------------------|--------|--------|
|              | КЖО-10            | КЖО-30 | КЖО-60 |
| Емкость, л   | 10                | 30     | 60     |
| Размеры, мм: |                   |        |        |
| диаметр      | 206               | 386    | 405    |
| высота       | 404               | 405    | 630    |
| Масса, кг    | 8                 | 13,6   | 24     |
| Материал     | Нержавеющая сталь |        |        |

Для временного хранения и транспортировки небольшого количества жидких радиоактивных отходов предназначены контейнеры-сборники типа КЖО емкостью 10, 30 и 60 л (рис. 5.15). Контейнер представляет собой сварной герметичный цилиндрический сосуд со сферическими днищами. В верхней части имеются фильтр-воздушник с тканью ФПП, штуцера наполнения и слива, закрываемые

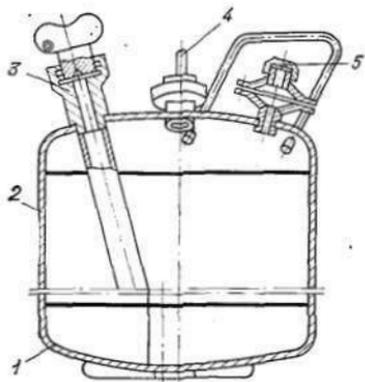


Рис. 5.15. Контейнер-сборник КЖО-10 для жидких радиоактивных отходов: 1 — дно; 2 — корпус контейнера; 3 — штуцер слива; 4 — штуцер наполнения и продувки; 5 — фильтр-воздушник

пробками. При сливе раствор вытесняется сжатым воздухом, подаваемым через штуцер наполнения. Во время транспортировки все штуцера закрыты пробками.

Для транспортировки больших количеств жидких отходов и пульп используют цистерны объемом 2—3 м<sup>3</sup> с устройствами механизированного заполнения и опорожнения.

Перевозка жидких радиоактивных отходов в контейнерах, а также упаковок с радиоактивными веществами производится на автомобилях (например, типа АР2-63И), оборудованных двумя сменными закрытыми кузовами и способных перевезти девять контейнеров КЖО-60 или 36 кон-

тейнеров КЖО-10, которые в период транспортировки располагаются в трех кассетах по 12 контейнеров в каждой. Для механизации погрузочно-разгрузочных работ на автомобиле установлен универсальный кран-погрузчик с гидроприводом. Мощность дозы излучения снаружи допускается не выше  $2 \cdot 10^{-3}$ , а в кабине водителя  $2,8 \cdot 10^{-5}$  Зв/ч. После каждого рейса автомобиль подлежит дозиметрической проверке и при необходимости дезактивируется.

При транспортировке радиоактивных отходов должны быть предусмотрены мероприятия, исключающие загрязнение этими отходами окружающей среды (проливы, утери и т. п.). В целях безопасности автомобили с радиоактивными отходами сопровождаются сотрудниками ГАИ и оборудованы радиосвязью с пунктом захоронения.

Участок для размещения хранилищ радиоактивных отходов размещается за пределами территории перспективного развития городов и поселков, а также зон отдыха, не ближе 500 м от открытых водоемов на незаболоченной местности с низким уровнем грунтовых вод. Вокруг пункта захоронения организуется санитарно-защитная зона.

#### 5.4.4. ОЧИСТКА ЖИДКИХ ОТХОДОВ НИЗКОГО И СРЕДНЕГО УРОВНЯ АКТИВНОСТИ \*

**Осадительные методы очистки.** Широкое распространение в технологии очистки отходов получило соосаждение радионуклидов

\* Объем высокоактивных жидких отходов на ядерных энергоустановках велик. Поэтому они смешиваются с отходами среднего уровня активности и перерабатываются по той же технологии.

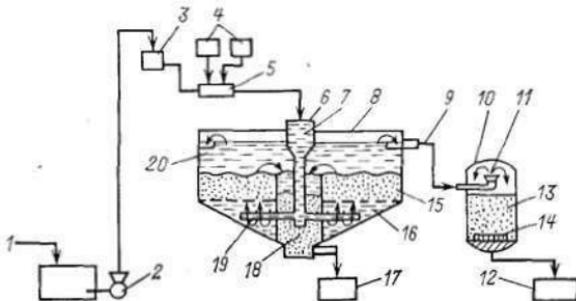


Рис. 5.16. Принципиальная технологическая схема осадительного процесса очистки: 1 — исходная вода; 2 — насос; 3 — расходный бак; 4 — дозировка реагентов; 5 — смеситель; 6 — центральный стояк; 7 — отстойник-осветлитель; 8 — корпус осветлителя; 9 — осветляющая вода; 10 — механический фильтр; 11 — распределительное устройство; 12 — емкость приема очищенной воды; 13 — слой песка; 14 — дренажная система; 15 — зона взвешенного осадка; 16 — дырчатое дно; 17 — приемник пульпы; 18 — шламоуплотнитель; 19 — дырчатые распределительные трубы; 20 — зона осветленной воды

при коагуляции стабильных соединений различных веществ (рис. 5.16).

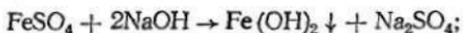
Различают две стадии коагуляции: 1) потеря агрегативной устойчивости коллоидов и их слипание (скрытая коагуляция); 2) выпадение образовавшихся агрегатов частиц в осадок или всплывание на поверхность (явная коагуляция). Улучшению коагуляции способствует процесс сольватации укрупненных частиц. Наименьшая концентрация электролита, вызывающая коагуляцию за определенный промежуток времени, называется порогом коагуляции.

Процесс отстаивания частиц зависит от удельной активности перерабатываемых отходов. Так, при переработке отходов высокого уровня активности оседание частиц существенно замедляется из-за большого газовыделения, сопровождающего радиолиз воды.

Очистка радиоактивных сбросов в процессе коагуляции происходит в результате соосаждения радионуклидов совместно со стабильными нуклидами; захвата взвешенных в очищаемой воде частиц, особенно коллоидных, образующимся осадком; адсорбции радионуклидов, находящихся в растворе в ионном состоянии, на развитой поверхности образующегося осадка стабильных веществ.

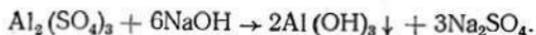
В качестве коагулянтов чаще всего используют недорогие реагенты: сульфат железа (закисного и окисного), сульфат алюминия, соли кальция, смеси фосфатов и гидроксида кальция.

При использовании  $\text{FeSO}_4$  в щелочной среде происходит образование гидроксида  $\text{Fe(II)}$ , который окисляется кислородом воздуха, присутствующим в отходах, до гидроксида  $\text{Fe(III)}$



Этот процесс желательно вести в интервале  $\text{pH}=8,5+11$ .

В случае применения сульфата алюминия происходит выпадение гидроксида алюминия по реакции



Лучшее образование хлопьев гидроксида алюминия происходит при  $\text{pH} = 7 \div 8$ . Иногда используют смешанные осадки гидроксида железа и алюминия.

Процесс коагуляции, как правило, проводят при 293—313 К, так как при более высокой температуре появляются мешающие процессу отстаивания конвективные потоки и наблюдается десорбция адсорбированных на поверхности коллоидного осадка радиоактивных элементов, что уменьшает коэффициент очистки.

Широко распространение получила так называемая фосфатная коагуляция, где для соосаждения используют фосфат кальция. Процесс фосфатной коагуляции может быть описан уравнением



Самым простым по конструкции является вертикальный отстойник непрерывного действия, применяемый в обычных системах очистки воды, который позволяет получать содержание взвесей в осветленной фазе, равное около  $2,5 \cdot 10^{-2}$  кг·м<sup>-3</sup>. Выгружаемый осадок составляет 1,5—3 % общего объема перерабатываемых отходов. Несмотря на некоторые недостатки вертикальных отстойников, такие как малый эффект осветления воды, малая производительность, зависимость времени отстоя от состава загрязненной воды, их включают в схемы дезактивации сбросных вод на установках небольшой производительности, что объясняется простотой их конструкции и эксплуатации.

Более эффективна конструкция отстойника-осветлителя (так называемого суспензионного сепаратора), в котором осадок находится во взвешенном состоянии. Этому способствует то обстоятельство, что осветляемая вода поступает в сепаратор через систему труб с отверстиями, расположенных под дырчатым дном. Взвешенный осадок служит механическим фильтром, катализатором выпадения твердой фазы, а также способствует перемешиванию и агломерации взвешенных частиц, содержащихся в осветляемой воде.

Производительность осветлителей почти в 2 раза выше, чем вертикальных отстойников, а содержание взвесей в радиоактивных сбросах при осветлении снижается до 10 мг/л. Для уменьшения температурных флуктуаций подаваемой воды, которые могут привести к конвекционному выносу осадка, используется терморегуляция.

С целью сокращения времени коагуляции применяются флокулянты — вещества, усиливающие коагулирующее действие коагулянтов или ускоряющие процесс седиментации коагулянта со взвешенными примесями. В существующих схемах широко используют полисахариды ( $5 \cdot 10^{-6}$  кг/кг) и полиакриламид ( $1 \cdot 10^{-8}$  кг/кг).

После отстойников или осветлителей очищаемая вода фильтру-

ется для удаления тонкодисперсных взвесей. Наиболее простыми являются песчаные или кварцевые фильтры. Слой кварцевого песка имеет, как правило, высоту около 1,2 м, диаметр зерен 1,5—2 мм; иногда перед дренажной системой оборудуют подложку из антрацита высотой 5—10 мм. Грязеемкость песчаных фильтров составляет 1,5 кг/м<sup>3</sup>; время цикла 10—20 ч; скорость фильтрации 8—10 м/ч; сопротивление до 10<sup>5</sup> Па; годовые потери фильтрующего материала около 10 %; расчетное давление  $(3 \div 5) \cdot 10^5$  Па; коэффициент очистки воды от взвесей ~10.

В последнее время начали применять более эффективные фильтры с намывным слоем, которые имеют следующую конструкцию. В трубную решетку вмонтированы патроны, изготовленные из пористой керамики или витков проволоки, расстояние между которыми примерно 100 мкм. На эту фильтрующую перегородку наносится тонкий слой фильтрующего материала — диатомита, перлита, кизельгура или туфа. На созданный таким образом начальный фильтрующий слой подается вода с добавкой дополнительного фильтрующего материала, способствующего образованию пористого осадка. Взвеси задерживаются на фильтре, а осветленный раствор проходит снизу вверх. Грязеемкость фильтров с намывным слоем составляет 0,2—0,3 кг/кг фильтрующего материала. Коэффициент очистки от взвесей колеблется от 10 до 50.

После того как сопротивление фильтра увеличится до  $(2 \div 4) \times 10^5$  Па, осадок вместе с фильтрующим материалом удаляется обратным током воды и поступает на отверждение. Для регенерации требуются два-три объема воды. Осветленный раствор поступает на дальнейшую переработку.

**Очистка методом выпаривания.** Метод выпаривания получил широкое распространение благодаря таким преимуществам, как возможность переработки отходов практически любого солевого состава, вида и уровня активности; независимость процесса от колебания состава примесей в отходах, что существенно при переработке лабораторных вод; высокая степень очистки воды; возможность получения весьма концентрированных осадков для захоронения.

Процесс выпаривания характеризуется следующими параметрами: коэффициентом очистки раствора (отношение удельных активностей раствора и конденсата вторичного пара), коэффициентом очистки выпарного аппарата (отношение удельных активностей кубового осадка и конденсата вторичного пара), степенью упаривания (отношение количеств поступающих отходов и выдаваемого концентрата).

По конструкции различают выпарные аппараты с паровой рубашкой, паукового типа, с естественной или принудительной циркуляцией раствора, с компримированием пара, пленочного типа и др. Реже используют аппараты с естественным испарением с помощью циркуляции воздуха.

Основными схемами выпарных установок, которые применяют для обработки жидких радиоактивных отходов, являются: однокорпусная установка, работающая при нормальном давлении или в ва-

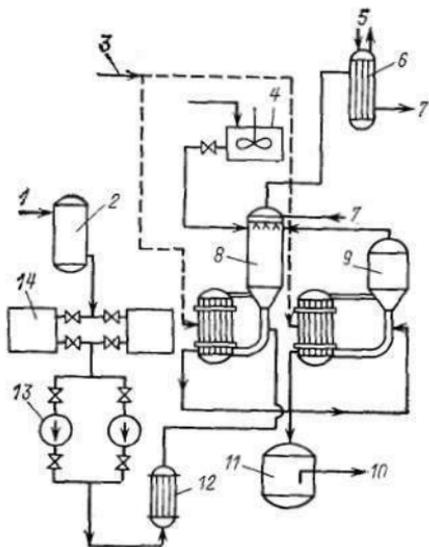


Рис. 5.17. Принципиальная схема очистки на выпарной установке с доупаривателем:

1 — исходный раствор; 2 — механический фильтр; 3 — греющий пар; 4 — бак с пеногасителем; 5 — охлаждающая вода; 6 — конденсатор; 7 — слив очищенного конденсата; 8 — выпарной аппарат; 9 — доупариватель; 10 — на отверждение и захоронение; 11 — сборник кубового остатка; 12 — подогреватель; 13 — насос; 14 — бак

кууме; многокорпусная установка; установка с компримированием пара; установка с принудительной циркуляцией воздуха.

Выпарная установка с доупаривателем (рис. 5.17) работает следующим образом. Из приемной емкости раствор насосом подается в теплообменник, где нагревается до  $T = 90 \div 98^\circ\text{C}$ . Подогретый раствор подается в циркуляционную трубу выпарного аппарата. Вторичный пар из сепаратора направляется в конденсатор. В однокорпусной установке расход греющего пара на 1 кг выпариваемой воды ориентировочно составляет 1,1, в двухкорпусной 0,57, в трехкорпусной 0,4, четырехкорпусной 0,3 кг.

Выпариваемый раствор из аппарата поступает в доупариватель, где упаривается до концентрации  $0,8\text{—}0,9 \text{ кг}\cdot\text{дм}^{-3}$ . Кубовый остаток отправляется на хранение. Конденсат вторичного пара из выпарного аппарата охлаждается и собирается в баки-сборники. Конденсат вторичного пара из доупаривателя очищается повторно.

Применение выпарных аппаратов на установках для очистки сбросных вод целесообразно сочетать с очисткой образующегося пара перед его конденсацией, так как в этом случае окажется возможным получение более высоких коэффициентов очистки — на два-три порядка выше. Устройство для промывки пара может состоять из промывочных дырчатых листов, которые орошаются конденсатом. При этом пар, поднимаясь к пароводящему штуцеру, не позволяет жидкости с листов протекать через отверстия; листы «запираются» паром. Используются многорельчатые колпачковые колонны, скрубберы, в которых располагаются слои колец Рашига. На ряде установок для очистки сокового пара применяются

фильтры из стекловолокна с толщиной фильтрующего слоя около 0,5 м при диаметре нити 2—3 мкм.

За последнее время получили распространение фильтры из металлического волокна с длиной фильтрующего слоя до 1 м, которые позволяют задерживать частицы размером от нескольких микрометров до нескольких долей миллиметра. Промывка фильтра производится конденсатом, который образуется за счет конденсации 1—2 % сокового пара. При орошение тарельчатых колонн и колонн с кольцами Рашига используется вода или конденсат вторичного пара в количестве от 2 до 10 % объема перерабатываемых отходов.

Присутствие в жидких радиоактивных отходах летучих примесей (радиоактивных инертных газов, йода,  $\text{RuO}_4$ ) может значительно загрязнять конденсат, снижая при этом коэффициент очистки. Для удаления РБГ необходима предварительная дегазация воды. Если в отходах содержится большое количество йода, то выпаривание ведут в щелочной среде, хотя это приводит к увеличению пенообразования.  $\text{RuO}_4$  при выпаривании в азотно-кислой среде восстанавливают до нелетучих форм.

Как показала практика работы выпарных установок, пенообразование составляет основную проблему в процессе их эксплуатации. Причиной пенообразования является наличие в жидких отходах ПАВ, органических кислот, моющих средств и др. Образующаяся при выпаривании пена может уносить часть радиоактивных нуклидов в дистиллят. Существует несколько способов разрушения пены либо предотвращения ее образования: 1) добавление химических пеногасителей [силиконовые вещества  $(1 \div 1,5) \cdot 10^{-6}$  кг  $\times$   $\times$  дм<sup>-3</sup>]; 2) подача воздуха на поверхность испарения; 3) использование акустической вибрации; 4) гидродинамическое разрушение пены; 5) максимальное удаление пенообразователей из исходного раствора.

Вторым фактором, который препятствует нормальному ведению технологического процесса выпаривания, является накипеобразование. При заметном снижении коэффициента теплопередачи вследствие отложений производят остановку и промывку выпарного аппарата кислотами (например, смесью азотной и щавелевой кислот) или комплексонами.

Выпаривание является одним из наиболее дорогих способов переработки жидких радиоактивных отходов. Стоимость переработки 1 м<sup>3</sup> отходов с соледержанием  $(1 \div 2,5) \cdot 10^{-3}$  кг  $\cdot$  дм<sup>-3</sup> и удельной активностью  $3,7 \cdot 10^8$  Бк  $\cdot$  дм<sup>-3</sup> и более при средней производительности 200—250 м<sup>3</sup>/сут составляет 6—8 руб.

**Очистка жидких отходов методом ионного обмена.** Для очистки жидких радиоактивных отходов с небольшим содержанием солей [до  $(1 \div 2) \cdot 10^{-3}$  кг  $\cdot$  дм<sup>-3</sup>] применяется метод ионного обмена. К основным достоинствам метода относят возможности достижения высоких коэффициентов очистки (до  $10^5$ ) и степени концентрирования сбросных радиоактивных отходов. В то же время метод не лишен и некоторых недостатков: ограничения по соледержанию и количеству взвесей в очищаемой воде, высокая стоимость, ра-

Процесс переработки жидких радиоактивных сбросов на стадии концентрирования обычно не заканчивается. Хранение жидких радиоактивных концентратов в емкостях не может считаться надежным для окончательного захоронения. Поэтому важное звено в технологической цепи обращения с жидкими радиоактивными отходами среднего и низкого уровней активности — перевод жидких концентратов в твердую и химически инертную форму, пригодную для длительного хранения.

**Фильтрационные методы уменьшения объема концентратов и пульп.** Один из наиболее распространенных и простейших способов уплотнения пульп — отстаивание осадков в емкостях временного хранения. Емкости-отстойники могут быть оборудованы фильтрующим дном (засыпкой из гранулированного материала) или сборником осветленного декантата. Естественное уплотнение осадка позволяет сократить объем пульпы почти в 10 раз. При использовании принудительных методов (например, центрифугирования или фильтрования) достигается гораздо больший эффект.

Эффективность очистки растворов от взвесей в процессе фильтрования зависит от формы частиц, pH, температуры, скорости, концентрации взвеси, размера и формы пор осадка и фильтровальной перегородки, толщины двойного электрического слоя на поверхности твердых частиц, степени их коагуляции или пептизации и др. Проницаемость осадка существенно улучшается при добавлении в фильтруемую суспензию вспомогательного фильтрующего материала.

Наибольшее распространение на АЭС получили намывные фильтры патронного или пластинчатого типа. Для улучшения фильтрования гидроксидных шламов и получения более сухого кека в ряде случаев используют технологию вымораживания (рис. 5.19). При этом возрастает концентрация электролита вокруг коллоидных частиц шлама, что способствует их коагуляции. В результате аморфные осадки кристаллизуются, за счет чего ускоряются процессы осаждения. После оттаивания шлам фильтруют на вакуум-фильтре.

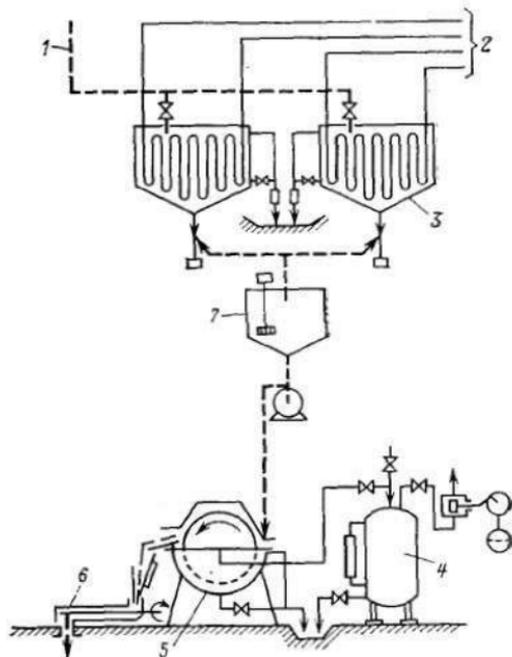
Вместо фильтрования для обезвоживания шламов могут быть использованы центрифуги. Если суспензия обладает хорошими фильтрационными характеристиками, то в процессе центрифугирования содержание твердого остатка удается повысить с 3 до 25—30 %.

Вышеперечисленные методы обезвоживания пульп относительно просты и обеспечивают сокращение объемов радиоактивных отходов в 10—30 раз. Однако следует учитывать, что получаемый кек химически неинертен, и для предотвращения выхода радионуклидов в окружающую среду требуются дополнительные инженерные барьеры. На практике это реализуется путем включения радиоактивных концентратов в инертные твердые материалы.

**Цементирование жидких радиоактивных концентратов.** При це-

Рис. 5.19. Принципиальная схема установки вымораживания и вакуумной дистилляции:

1 — исходный шлам; 2 — хладагент; 3 — емкость для вымораживания; 4 — вакуумный ресивер; 5 — вращающийся фильтр; 6 — питатель; 7 — промежуточный бак



ментирования жидкие солевые концентраты перемешиваются с цементом в соотношении 1 : 0,7 в аппаратах типа бетономешалок в течение 15—30 мин, а затем смесь выгружается в металлическую тару. При этом получают пригодные для перевозки блоки требуемых формы и размеров. При другом варианте жидкую цементную массу заливают непосредственно в отсеки хранилища твердых отходов.

Механическая прочность цементных блоков, как правило, составляет 3—12 МПа и в значительной мере зависит от солевого содержания отверждаемых отходов. При концентрации солей более 150 г/дм<sup>3</sup> прочный монолит не образуется. Другим фактором, ограничивающим использование цементирования для отверждения отходов, является высокая выщелачиваемость радионуклидов при контакте блоков с водой. Именно поэтому цементированию не подлежат концентраты с удельной активностью выше  $3,7 \cdot 10^6 + 3,7 \times 10^5$  Бк·дм<sup>-3</sup>. При хранении на воздухе цементные блоки подвержены эрозии. Наконец, следует учитывать, что при цементировании общий объем продукта возрастает.

Перечисленные недостатки частично устраняются при обработке цементной массы полимерными материалами (в качестве мономеров используют стирол или метилметакрилат). По этой технологии цементные блоки, полученные обычным способом, дегидратируются, затем пропитываются органическим мономером с добавкой катализатора и нагреваются для полимеризации (рис. 5.20). Полу-

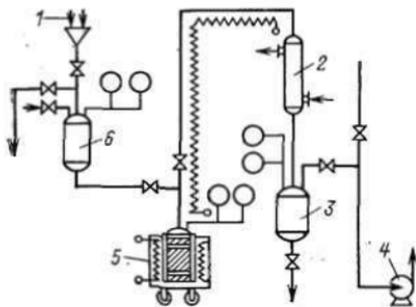


Рис. 5.20. Принципиальная схема установки цементирования с включением в полимеры:

1 — подача мономера; 2 — конденсатор; 3 — сборник конденсата; 4 — вакуум-насос; 5 — печь; 6 — бак с мономером

или концентрате, и получение высушенного порошка; 2) приготовление исходной битумной массы размягчением или расплавлением битума; 3) смешивание жидкой битумной массы и высушенного материала или концентрированного раствора до равномерного распределения твердых частиц в битуме; 4) очистку отводимых из битуматора газов и конденсацию паров жидкости; 5) разлив полученной битумной композиции в блоки и их охлаждение. При использовании роторных битуматоров вода испаряется из тонкой пленки смеси жидких отходов и битума, стекающих вниз по обогреваемой паром цилиндрической стенке аппарата (т. е. предварительного высушивания концентрата не требуется).

Основные достоинства битумирования — уменьшение объема блоков по сравнению с объемом исходного жидкого концентрата и возможность их хранения в простых и недорогих хранилищах. Скорость выщелачивания радионуклидов на два-три порядка ниже, чем при использовании цементирования, и составляет  $10^{-4}$ — $10^{-6}$  г × см<sup>-2</sup> · сут<sup>-1</sup>. Удельная активность отверждаемых битумированием отходов ограничивается радиационной стойкостью углеводородов — при поглощенных дозах более  $10^8$  Гр нарушается химическая структура материала, изменяется соотношение С/Н, повышается эластичность, уменьшается температура вспышки и за счет образования пузырьков газа на 14—30 % увеличивается объем массы. Поэтому битумированию подвергают концентраты с уровнем активности не более  $3,7 \cdot 10^{11}$  Бк.

Захоронение битумных блоков может проводиться в сухих хранилищах, в земле и на открытом воздухе. Блоки, содержащие  $3,7 \cdot 10^{12}$  +  $3,7 \cdot 10^{13}$  Бк · м<sup>3</sup>, можно захоранивать в землю без дополнительной гидронзоляции.

ченные цементные блоки обладают в 1,7—2 раза большей механической прочностью, на порядок более стойки к выщелачиванию, не воспламеняются.

**Битумирование жидких радиоактивных концентратов.** Битумирование — метод включения радиоактивных веществ в твердый инертный материал на основе асфальтитов и битумов, обеспечивающий длительное и безопасное хранение радиоактивных отходов. Основные стадии процесса включают в себя: 1) отгонку влаги, содержащейся в пульпе

Количество твердых радиоактивных отходов (к которым относят отработанные ионообменные смолы, фильтроматериалы, фильтры очистки воздуха от аэрозолей, средства индивидуальной защиты, ветошь, пластмассы, бумагу и т. п.) на ядерных энергоустановках невелико\*. Твердые отходы, содержащие короткоживущие радионуклиды с периодом полураспада не более 15 сут, выдерживают до достижения допустимых значений активности, а затем удаляют с обычным мусором на свалки. Общий  $\gamma$ -фон на территории таких свалок не должен превышать естественный фон данной местности более чем на  $0,01 \text{ мР} \cdot \text{ч}^{-1}$ .

Твердые отходы среднего и низкого уровней активности обычно сортируют на горючие и негорючие материалы, последние — на сжимаемые и несжимаемые и отправляют на переработку, основная цель которой заключается в снижении объема отходов и надежной их локализации.

Уменьшение объема твердых отходов ЯЭУ достигается прессованием или сжиганием. Прессование осуществляется с помощью гидравлических прессов. Обычно при давлении  $3 \div 4,5 \cdot 10^6 \text{ Па}$  получают удолетворительные результаты — сокращение объема в 3—10 раз. Сжигание твердых отходов позволяет уменьшить их объем в 50—100 раз, а массу в 10—20 раз. Основные характеристики печи сжигания, температура, скорость и полнота сгорания опре-

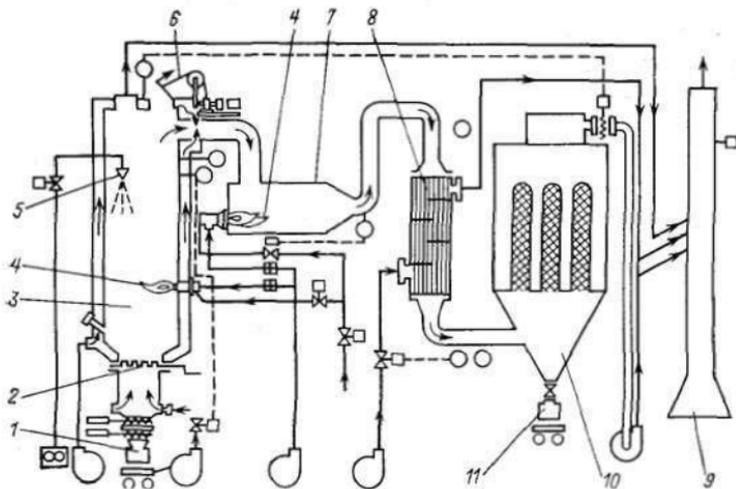


Рис. 5.21. Принципиальная схема установки сжигания:

1 — контейнер для жидких отходов; 2 — колосники; 3 — камера сгорания; 4 — горелки; 5 — подача органических жидких отходов; 6 — загрузка отходов; 7 — камера дожигания; 8 — теплообменник; 9 — труба; 10 — фильтр грубой очистки воздуха; 11 — выгрузка пепла из фильтра

\* Если не учитывать процесс снятия ЯЭУ с эксплуатации.

деляются теплотворной способностью материала. Золоудаление из печи осуществляется через шлюзы с двойными шиберами. Отходящие газы подвергаются очистке с помощью скрубберов Вентури, циклонов или колонн с насадками. Недостатками сухой газоочистки являются возможность появления в фильтрах отложений смолистых веществ и сажи и опасность их загорания, что требует гарантированной полноты сжигания и регулярной очистки фильтров. Мокрая газоочистка приводит, в свою очередь, к образованию жидких отходов со всеми вытекающими последствиями. Метод сжигания (рис. 5.21) относительно дорог как по капитальным, так и по эксплуатационным затратам, поскольку он требует применения ручного труда на многих стадиях процесса. Однако существенное сокращение объема отходов и возможность более надежного хранения концентратов после их включения в инертную матрицу (цемент, битум) создают предпосылки для широкого применения этого метода на ЯЭУ.

Твердые отходы низкого и среднего уровней активности обычно захораниваются в бетонные траншеи, частично или полностью заглубленные в землю. Загрузка отходов в могильники производится специальными подъемно-транспортными механизмами хранилища. Отсеки бетонной траншеи по мере их заполнения закрывают бетонными защитными крышками.

#### 5.4.7. ОЧИСТКА РАДИОАКТИВНЫХ ГАЗОВЫХ ВЫБРОСОВ

Наиболее распространенный метод борьбы с локальными радиоактивными загрязнениями воздуха состоит в их рассеивании с помощью высоких сбросных труб и разбавлении чистым атмосферным воздухом до допустимых концентраций. Расстояние от основания вытяжной трубы до места выпадения максимальной концентрации радиоактивных загрязнений на поверхности земли определяют с помощью зависимостей С. А. Ключина

$$X_m = \sqrt[m]{\frac{z^2}{s^2}} \quad (5.25)$$

или Саттона

$$X_m = \left( \frac{h_{эф}^2}{C_z^2} \right)^{(2-n)^{-1}}, \quad (5.26)$$

где  $m$  — коэффициент, определяющий влияние температуры атмосферного воздуха (обычно принимают  $m=2$ );  $z$  — расстояние от поверхности земли до потока, м;  $s$  — эмпирический коэффициент турбулентности атмосферы;  $h_{эф}$  — эффективная высота источника выброса, зависящая от геометрической высоты трубы и подъема струи за счет скоростного и теплового факторов;  $C_z$  — истинный коэффициент диффузии Саттона в вертикальном направлении,  $10^{-8}$  м;  $0 < n < 1$  — поправочный коэффициент, учитывающий стабильность слоя воздуха.

На основании большого числа практических измерений установлено, что максимальные концентрации загрязнений выпадают на расстоянии 10—30 высот трубы по направлению движения ветра. Для предотвращения возможного воздействия радиоактивных веществ на население вокруг ЯЭУ организуют санитарно-защитные зоны радиусом 3—7 км. Размер санитарно-защитных зон определяют на основании метеорологических наблюдений и расчетов.

Для очистки вентиляционного воздуха от аэрозольных загрязнений обычно применяют осадительные методы (гравитационный, центробежный, промывку и влажное осаждение, электростатический) или фильтрацию.

Гравитационное осаждение осуществляют в пылеулавливателях, представляющих собой большеобъемные камеры, в которых обеспечивается ламинарное движение газового потока. Эффективность улавливания частиц при этом определяется как

$$\varepsilon = \frac{100U_i L}{Hv}, \quad (5.27)$$

где  $U_i$  — скорость оседания частиц,  $\text{м} \cdot \text{с}^{-1}$ ;  $L$  — длина камеры,  $\text{м}$ ;  $H$  — высота камеры,  $\text{м}$ ;  $v$  — скорость газа,  $\text{м} \cdot \text{с}^{-1}$ .

Центробежное сухое выделение частиц из газового потока осуществляется в циклонах: при вращательном движении газа, тангенциально поступающего в верхнюю часть циклона, частицы пыли центробежной силой отбрасываются к стенкам, вдоль которых они оседают в сборный бункер в нижней части аппарата. На практике обычно применяют батарейные циклоны (рис. 5.22), отличающиеся высокой эффективностью и экономичностью.

Влажная очистка газовых потоков осуществляется с помощью барботажных скрубберов с решетками, форсуночных скрубберов, скрубберов Вентури, насадочных колонн, фильтров из стекловолкна, омываемых жидкостью, и т. п. Эффективность, например, скрубберов Вентури при очистке газовых потоков от частиц диаметром более 2  $\mu\text{м}$  достигает 100%. Недостатками мокрых пылеуловителей являются: образование ЖРО, вызывающих коррозию в системах фильтрации и способных из-за капельного уноса забивать фильтры тонкой очистки; выход из строя аппаратов при отключении воды и электроэнергии.

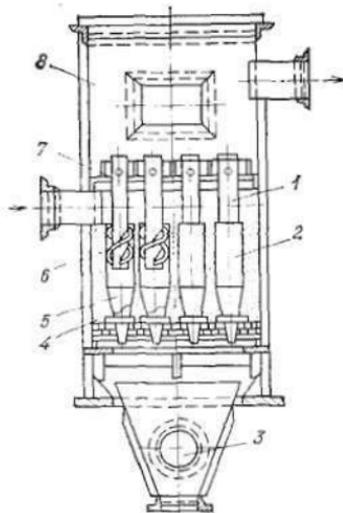


Рис. 5.22. Принципиальная схема устройства батарейного циклона:  
1 — выходная труба; 2 — циклонный элемент; 3 — бункер для пыли; 4 — просеянный шлак; 5 — корпус элемента; 6 — завихритель; 7 — газораспределительная камера; 8 — камера очищенных газов

Электростатическое осаждение достигается электризацией частиц с последующим их сбором на заземленных осадительных электродах. Собранная пыль удаляется механическим встряхиванием или смыванием. Основной недостаток электрофильтров — нестабильность работы.

Фильтрация производится с помощью фильтрующих материалов, представляющих собой полимерные смолы, нанесенные на марлевую подложку (ткани типа ФПП, ФСП и др.). Они влагостойки, инертны к действию кислот, щелочей, растворов солей и органических растворителей.

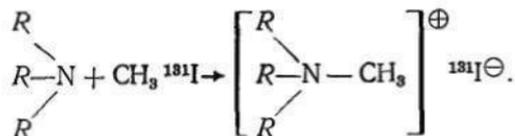
Наряду с аэрозольными примесями воздушные выбросы АЭС могут содержать известные концентрации радиоактивных паров и газов. Значительную опасность представляют пары радиоактивного элементарного йода ( $^{131}\text{I}$  и  $^{133}\text{I}$ ) и его соединений, (в основном  $\text{CH}_3^{131}\text{I}$ ), а также радиоактивные инертные газы (короткоживущие изотопы криптона и ксенона и долгоживущий  $^{85}\text{Kr}$ ).

При очистке воздушных выбросов от радиоактивных газовых и парообразных загрязнений используются различные методы: сорбция, криогенная дистилляция, экстракция углеводородами, осаждение в форме клатратов или фторидов и разделение на проницаемых мембранах селективного действия.

Адсорбционные фильтры из тонкопористого активированного угля широко используются для поглощения паров элементарного йода даже из влажного воздуха. Йодистый метил, напротив, отличается столь высокой упругостью паров, что удовлетворительная очистка адсорбцией невозможна, особенно в аварийных случаях, когда относительная влажность воздуха достигает 99—100 %.

Для этих целей рекомендуются способы изотопного обмена или химического связывания на пропитанных активных углях. В первом случае используется активный уголь, пропитанный нелетучими неорганическими соединениями йода (например, KI). За короткое время пребывания в угольном слое длиной до 20 см происходит обмен изотопов йода. Способ обеспечивает степень очистки до 99 % в условиях относительной влажности воздушного потока, равной 99—100 %. За угольным фильтром устанавливается противозольный фильтр для предотвращения выброса радиоактивной угольной пыли.

Химическое связывание  $\text{CH}_3^{131}\text{I}$  производится на активных углях, пропитанных третичными аминами. При этом образуются четвертичные аммониевые соли



Особенно эффективен циклический амин 1,4-дiazобизцикло[2.2.2] — октан (триэтилендиамин, ТЭДА), отличающийся сравнительно низкой летучестью и высокой основностью. Однако амины довольно ле-

тучи и снижают точку воспламенения активного угля. Поэтому эти пропитывающие составы пока не нашли применения.

Адсорбционные фильтры, снаряженные формованным тонкопористым активным углем, используются также и для очистки вентиляционных выбросов от РБГ. Следует, однако, заметить, что длительное удерживание больших концентраций РБГ на таких фильтрах не представляется возможным. Тем не менее система из нескольких адсорберов обеспечивает время удерживания РБГ в слое, достаточное для распада короткоживущих изотопов криптона и ксенона. Использование таких фильтров требует предварительной тщательной осушки отходящего воздуха осушителями или конденсацией для предотвращения отрицательного влияния влаги на адсорбцию РБГ, отличающихся плохой адсорбируемостью. Срок службы активных углей в этих системах практически неограниченный.

Долгоживущий  $^{85}\text{Kг}$ , содержащийся в отходящем воздухе в очень малых концентрациях, не улавливается в современных очистных системах. Для этой цели разработан специальный процесс с использованием активного кокса, обладающего молекулярно-ситовыми свойствами. Процесс осуществляется в системе последовательно переключающихся адсорберов. В соответствии со схемой процесса поток отходящего воздуха, содержащего  $^{85}\text{Kг}$ , направляется в первый адсорбер и незадолго до проскока (появления определенной концентрации за слоем) переключается на второй аппарат. Объем  $^{85}\text{Kг}$ , удерживаемый в первом слое, откачивается (или вытесняется небольшим количеством воды) и направляется в линию, параллельную линии основного воздушного потока. Чередование циклов адсорбции и откачивания позволяет концентрировать довольно значительные количества  $^{85}\text{Kг}$  из отходящего воздуха.

При криогенной дистилляции отводимый воздух сначала сжигают, РБГ отделяют от основной массы газа и концентрируют фракционной дистилляцией. Криптон и ксенон концентрируют в  $2 \times 10^5$  раз. Эту жидкость удаляют из колонны и направляют на хранение в цилиндрические баки высокого давления.

Селективная сорбция РБГ органическими растворителями осуществляется, как правило, методом противотока газа и абсорбентов, в качестве которых используются  $\text{CCl}_4$  и  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$ . Абсорбент, насыщенный криптоном и ксеноном, поступает через теплообменник в промежуточную емкость, в которой происходит дегазация, а затем через насадочную колонну и кипятильник — во вторую насадочную колонну, где освобождается от РБГ, направляемых совместно с парами абсорбента в конденсаторы. На выходе из конденсаторов криптон и ксенон представляют собой конечный продукт, направляемый на хранение.

Использование селективно проницаемых мембран — перспективный, но еще недостаточно разработанный метод концентрирования РБГ. Наиболее высокие коэффициенты разделения достигаются при использовании силиконовых каучуков.

## Глава 1

1. Жаворонков Н. М. Д. И. Менделеев и современные проблемы химической технологии и промышленности. — В кн.: Пленарные доклады XI Менделеевского съезда. М.: Наука, 1977, с. 133—157.
2. Седов В. М., Крутиков П. Г., Ягодин Г. А., Чекмарев А. М. Химико-технологическое обеспечение ядерно-энергетических установок. — Журн. прикл. химии, 1982, № 12, с. 2698—2703.
3. Новаковский В. М. К стандартной научной системе коррозионно-электрохимических понятий и терминов. I. Общие понятия. — Защита металлов, 1980, т. 16, № 3, с. 250—265.
4. Новаковский В. М. К стандартной научной системе коррозионно-электрохимических понятий и терминов. II. Электрохимическая коррозия, базовые электрохимические понятия. — Там же, 1983, т. 19, № 1, с. 3—17.
5. Энергия — некоторые сведения. Вена: МАГАТЭ, 1982. 40 с.
6. Топливо-энергетический комплекс страны: вклад ленинградцев/Под общ. ред. И. А. Глебова и Н. М. Маркова. Л.: Лениздат, 1982. 224 с.
7. Александров А. П. Атомная энергетика и научно-технический прогресс. М.: Наука, 1978. 269 с.
8. Нечаев А. Ф., Седов В. М. Ядерная энергетика: опыт прошедших лет и современные тенденции развития. — В кн.: Исследования по химической технологии и применению радиоактивных веществ. Л.: ЛТИ, 1983, с. 3—21.
9. Nuclear power reactors in the world. Vienna: IAEA, 1985.
10. Седов В. М., Нечаев А. Ф., Завадский М. И. Низкотемпературное «атомное» тепло: потребности, методы получения и перспективы использования. — В кн.: Исследования по химической технологии и применению радиоактивных веществ. Л.: ЛТИ, 1979, с. 3—27.
11. Nuclear power, the environment and man. Vienna: IAEA, 1982. 195 p.
12. Ядерная энергетика в СССР/А. П. Александров, А. С. Коченов, Е. В. Кулов и др. — Атомная энергия, 1983, т. 54, вып. 4, с. 243—249.

## Глава 2

1. Пикаев А. К., Кабакчи С. А. Реакционная способность первичных продуктов радиолитиза воды. М.: Энергоиздат, 1982. 201 с.
2. Anbar M., Bembenek K. M., Ross A. B. Selected specific rates of reactions of transients from water in aqueous solution I. Hydrated electron. — NSRDS—NBS43. Washington, 1973. 46 p.
3. Аллен А. О. Радиационная химия воды и водных растворов. М.: Госатомиздат, 1973. 203 с.
4. Шубин В. Н., Кабакчи С. А. Теория и методы радиационной химии воды. М.: Наука, 1969. 213 с.
5. Герасимов В. В., Касперович А. И., Мартынова О. И. Водный режим атомных электростанций. М.: Атомиздат, 1976. 398 с.
6. О возможности существования перекиси водорода в водном теплоносителе АЭС/Н. Г. Рассохин, А. К. Пикаев, П. Я. Глазунов и др. — Изв. АН СССР. Сер. энергетика и транспорт, 1978, № 1, с. 168—171.
7. Семенов Н. Н. О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности. М.: Изд-во АН СССР, 1958. 55 с.
8. Шницман М. Е., Мидлер Л. С. Коррозия и пассивация стали при нейтраль-

ном и нейтрально-кислородном водных режимах. — Энергетика, 1982, 6 3, с. 10—12.

9. Седов В. М. Перспективы развития радиохимической технологии ядерной энергетики. — В кн.: Исслед. по хим., технолог. и примен. радиоактивн. веществ. Л.: ЛТИ, 1978, с. 3—27.

10. Седов В. М., Ампелогова Н. И., Брусаков В. П., Нечаев А. Ф. Актуальные химико-технологические проблемы ядерной энергетики. I. Состояние и поведение радионуклидов в водном теплоносителе. — В кн.: Исслед. по хим., технолог. и примен. радиоактивн. веществ. Л.: ЛТИ, 1981, с. 3—16.

11. Шведов В. П., Седов В. М., Рыбальченко И. Л., Власов И. Н. Ядерная технология. М.: Атомиздат, 1979. 336 с.

12. Кульский Л. А., Страхов Э. Б., Волошинова А. М., Близиюкова В. А. Очистка вод атомных электростанций. Киев: Наукова думка, 1979. 207 с.

13. Крутиков П. Г., Седов В. М. Водно-химические режимы в период пуска АЭС. М.: Энергоиздат, 1981. 96 с.

14. Седов В. М., Рыбальченко И. Л., Доильницын В. А. Водно-химический режим атомных электростанций: Учеб. пособие. Л.: ЛТИ, 1979. 41 с.

### Глава 3

1. Очистка вод атомных электростанций/Л. А. Кульский, Э. Б. Страхов, А. М. Волошинова и др. Киев: Наукова думка, 1979. 209 с.

2. Вода в атомной энергетике/Кульский Л. А., Страхов Э. Б., Волошинова А. М. и др.; Под общ. ред. Л. А. Кульского. Киев: Наукова думка, 1983. 256 с.

3. Коростелев Д. П. Водный режим и обработка радиоактивных вод атомных электростанций: Учеб. пособие для техникумов. М.: Энергоатомиздат, 1983. 240 с.

4. Мартынова О. И. Водоподготовка. Процессы и аппараты. М.: Атомиздат, 1977. 352 с.

5. Химический контроль на тепловых и атомных электростанциях/Под ред. О. И. Мартыновой. М.: Энергия, 1980. 320 с.

6. Эксплуатационные режимы водо-водяных энергетических реакторов/Ф. Я. Овчинников, Л. И. Голубев, В. Д. Добрынин и др. 2-е изд. М.: Атомиздат, 1979. 228 с.

7. Cohen P. Water coolant technology of power reactors, American Nuclear Society, 1980.

8. Principles of industrial water treatment, Drew Chemical Corporation, 1983, p. 223.

9. Carlson A. B. Contamination mechanisms. Decontamination of nuclear reactors and equipment/J. A. Ayres, Ed., Ronald Press Company, New York, 1970.

10. Water chemistry and corrosion problems in nuclear power plants.— Proc. Intern. Symp., Vienna, 22—26 Nov. 1982, Vienna: IAEA, 1983. 514 p.

### Глава 4

1. Ульбин С. А. Теплоносители энергетических ядерных установок. М.—Л.: Энергия, 1966. 271 с.

2. Бескоровайный Н. М., Иолтуховский А. Г. Конструкционные материалы и жидкометаллические теплоносители. М.: Энергоатомиздат, 1983. 168 с.

3. Поляков В. И., Краснояров Н. В. Очистка натриевого теплоносителя реакторов на быстрых нейтронах от радиоактивных примесей: Обзор информации. Димитровград: НИИАР, 1982. 108 с.

4. Козлов Ф. А., Волчков Л. Г., Кузнецов Э. К., Матюхин В. В. Жидкометаллические теплоносители ЯЭУ: очистка от примесей и их контроль. М.: Энергоатомиздат, 1983. 128 с.

5. Четекин Ю. В., Кузин В. Д., Поляков В. И. Радиационная безопасность АЭС с быстрым реактором и натриевым теплоносителем. М.: Энергоатомиздат, 1983. 128 с.

6. Бабиков Ю. М., Рассказов Д. С. Органические и кремнийорганические теплоносители. М.: Энергия, 1975. 272 с.

7. Бурукин В. П., Гатауллин Н. Г., Кабанов Ю. А., Сарычев О. В. Канад-

- ская программа научения и развития реакторов с органическим теплоносителем: Обзор. Димитровград: НИИАР, 1981. 155 с.
8. Бурукин В. П., Кабанов Ю. А. Применение циркониевых сплавов в реакторах с органическим теплоносителем: Обзор. Димитровград: НИИАР, 1982. 58 с.
9. Сборник докладов семинара «Перспективы использования ядерных реакторов для теплоснабжения городов и промышленных предприятий. Димитровград, 12—15 сентября 1977 г. Димитровград: НИИАР, 1978. 300 с.
10. Ратников Е. Д., Тетельбаум С. Д. Газы как теплоносители и рабочие тела ядерных энергетических установок. М.: Атомиздат, 1978. 192 с.
11. Бединг Д. Газоохлаждаемые высокотемпературные реакторы. М.: Атомиздат, 1975. 224 с.
12. Проектирование энергетических установок с высокотемпературными газоохлаждаемыми реакторами/В. П. Сметанников, И. Х. Ганев, В. Д. Колганов и др.; Под ред. И. Я. Емелянова. М.: Энергоиздат, 1981. 232 с.
13. Нестеренко В. Б. Физико-химические основы применения диссоциирующих газов как теплоносителей и рабочих тел атомных электростанций. Минск: Наука и техника, 1971. 312 с.
14. Физико-химические и теплофизические свойства химической диссоциирующей системы  $N_2O_4 \rightleftharpoons 2NO_2 \rightleftharpoons 2NO + O_2$ /В. Б. Нестеренко, В. П. Бубнов, Ю. Г. Котельевский и др. Минск: Наука и техника, 1976. 334 с.
15. Гольцев В. П., Каменев А. Я., Рытвинский А. И., Федюшин Е. Е. Конструкционные материалы АЭС на диссоциирующем теплоносителе  $N_2O_4$ . Минск: Наука и техника, 1976. 136 с.

## Глава 6

1. Амелогова Н. И., Симановский Ю. М., Трапезников А. А. Дезактивация в ядерной энергетике/Под ред. В. М. Седова. М.: Энергоиздат, 1982. 258 с.
2. Городянский С. М., Гольдштейн Д. С. Дезактивация полимерных материалов. М.: Атомиздат, 1981.
3. Влияние переработки отходов на стоимость ядерной энергии/В. М. Седов, А. С. Никифоров, А. Ф. Печав и др. — Proc. int. conf. on radioact. waste management (Seattle, Wash., USA, 16—20 May, 1983). Vienna: IAEA, 1983, IAEA-CN-43/432. 15 p.
4. Воробин Л. М. Особенности эксплуатации и ремонта АЭС. М.: Энергоиздат, 1981.
5. Насонов П. М., Титова К. И. Кинетика десорбции ионов с металлов. — В кн.: Адсорбция и двойной слой в электрохимии. М.: Наука, 1972. с. 255—264.
6. Седов В. М. Технология переработки жидких радиоактивных отходов: Конспект лекций. Л.: ЛТИ, 1978.
7. Decontamination of nuclear reactors and equipment/Ed. J. A. Ayers. N. Y.: Ronald Press Co., 1970.
8. Seifers R. M. The radiation chemistry of nuclear reactor decontaminating reagents. — Radiat. Phys. and Chem., 1983, vol. 21, № 3, p. 295—305.
9. Calvin J. C., Jarrenton H., Kermarrec J. Rapsodia — a comprehensive tool for the study of contamination in fast reactors. — In: Proc. of the second int. conf. on liquid metal technology in energy production. Richland, USA: ERDA, CONF-800401, 1980, vol. 1, p. 6—32.
10. Shallow ground disposal of radioactive wastes/A guide-book. Vienna: IAEA, 1981. 52 p.
11. Studies of reactor waste conditioning and disposal at CRNR/N. V. Beamer, W. T. Bouras e. a. — AECL-7551, 1981. 36 p.

|   |            |
|---|------------|
| Предисловие . . . . .   | 3          |
| Введение . . . . .  | 5          |
| <b>Глава 1. Цели, задачи и основные понятия химической технологии теплоносителей ЯЭУ . . . . .</b>                        | <b>12</b>  |
| 1.1. Обоснование ключевого понятия . . . . .  | 13         |
| 1.2. Основные понятия и термины химической технологии теплоносителей ЯЭУ . . . . .  | 17         |
| 1.3. Требования к теплоносителям ЯЭУ, их физико-химические свойства и особенности применения . . . . .                    | 21         |
| <b>Глава 2. Физико-химические основы внутриконтурных процессов в ЯЭУ . . . . .</b>  | <b>25</b>  |
| 2.1. Радиационная физикохимия внутриконтурных процессов . . . . .   | 25         |
| 2.1.1. Основные понятия радиационной физикохимии . . . . .  | 26         |
| 2.1.2. Принципы взаимодействия ионизирующего излучения с веществом . . . . .  | 28         |
| 2.1.3. Радиоллиз водного теплоносителя . . . . .  | 35         |
| 2.1.4. Радиационно-химические процессы в газовых теплоносителях . . . . .   | 45         |
| 2.1.5. Закономерности радиоллиза органических теплоносителей . . . . .  | 54         |
| 2.1.6. Особенности радиоллиза твердых тел. Фоторадиационные эффекты . . . . .   | 56         |
| 2.1.7. Радиоактивность, ядерные реакции и их закономерности . . . . .   | 60         |
| 2.2. Процессы коррозии и внутриконтурного массопереноса . . . . .   | 64         |
| 2.2.1. Химическая коррозия . . . . .  | 65         |
| 2.2.2. Межфазные электрохимические процессы на границе раздела металл—раствор . . . . .                                   | 67         |
| 2.2.3. Состав и структура продуктов коррозии в контурах ЯЭУ . . . . .   | 72         |
| 2.2.4. Электрофоретическая модель массопереноса в контурах ЯЭУ . . . . .  | 74         |
| 2.2.5. Другие формы описания процесса образования коррозионных отложений . . . . .  | 82         |
| 2.2.6. Активация продуктов коррозии . . . . .   | 85         |
| 2.3. Растворение твердых тел: кинетические закономерности, влияние различных факторов на эффективность процесса . . . . . | 89         |
| 2.3.1. Общие сведения о кинетике растворения твердых тел . . . . .  | 89         |
| 2.3.2. Современные представления о кинетике и механизмах растворения оксидных фаз . . . . .                               | 93         |
| 2.3.3. Влияние ионизирующего излучения на кинетику растворения твердых тел . . . . .                                      | 100        |
| <b>Глава 3. Химическая технология водных теплоносителей ЯЭУ . . . . .</b>   | <b>109</b> |
| 3.1. Химико-технологический режим одноконтурных АЭС с реакторами кипящего типа (РБМК) . . . . .                           | 110        |
| 3.2. Химико-технологический режим двухконтурных АЭС с реакторами, охлаждаемыми водой под давлением (ВВЭР) . . . . .       | 112        |
| 3.3. Химико-технологические режимы контуров АЭС в периоды стоянок . . . . .   | 116        |
| 3.4. Химико-технологические режимы контуров АЭС в периоды пуска . . . . .   | 117        |

|                 |   |            |
|-----------------|---|------------|
| 3.5.            | Химико-технологические режимы систем, сопутствующих реактору                                    | 121        |
| 3.6.            | Очистка теплоносителя ЯЭУ   | 128        |
| 3.6.1.          | Расчет производительности водоочистной установки  | 128        |
| 3.6.2.          | Методы и системы очистки реакторной воды  | 130        |
| 3.6.3.          | Очистка турбинного конденсата   | 137        |
| 3.6.4.          | Назначение установок спецводоочистки и химический контроль                                      | 141        |
| <b>Глава 4.</b> | <b>Химическая технология неводных теплоносителей ЯЭУ</b>  | <b>145</b> |
| 4.1.            | Жидкометаллические теплоносители  | 145        |
| 4.1.1.          | Свойства жидкометаллических теплоносителей  | 148        |
| 4.1.2.          | Коррозия конструкционных материалов и массоперенос в контурах с натриевым теплоносителем        | 152        |
| 4.1.3.          | Примеси и их растворимость в натриевом теплоносителе  | 156        |
| 4.1.4.          | Нормирование качества теплоносителя   | 159        |
| 4.1.5.          | Радионуклиды и их поведение в контурах с жидкометаллическим теплоносителем                      | 160        |
| 4.1.6.          | Методы очистки натриевого теплоносителя   | 168        |
| 4.1.7.          | Очистка защитного газа  | 174        |
| 4.1.8.          | Контроль чистоты натриевого теплоносителя и защитного газа                                      | 175        |
| 4.1.9.          | Обеспечение безопасности эксплуатации реакторов с натриевым теплоносителем                      | 180        |
| 4.2.            | Органические теплоносители  | 183        |
| 4.2.1.          | Физико-химические свойства органических теплоносителей, применяемых в ядерной энергетике        | 188        |
| 4.2.2.          | Термическое и радиационное разложение органического теплоносителя                               | 191        |
| 4.2.3.          | Коррозия конструкционных материалов. Поведение продуктов коррозии                               | 192        |
| 4.2.4.          | Проблема фаулинга   | 194        |
| 4.2.5.          | Нормирование качества и методы очистки органического теплоносителя                              | 197        |
| 4.2.6.          | Радиационная обстановка на ЯЭУ с органическим теплоносителем                                    | 201        |
| 4.2.7.          | Контроль качества теплоносителя   | 204        |
| 4.3.            | Газовые теплоносители   | 205        |
| 4.3.1.          | Общая характеристика газовых теплоносителей   | 207        |
| 4.3.2.          | Технология гелиевого теплоносителя  | 209        |
| 4.3.3.          | Технология диссоциирующего газового теплоносителя   | 228        |
| <b>Глава 5.</b> | <b>Дезактивация контуров ЯЭУ и локализация радиоактивных отходов</b>                            | <b>240</b> |
| 5.1.            | Физико-химические основы процессов дезактивации   | 241        |
| 5.1.1.          | Удаление слабофиксированных загрязнений   | 242        |
| 5.1.2.          | Десорбция ионов с металлических поверхностей  | 243        |
| 5.1.3.          | Растворение радиоактивных продуктов коррозии и оксидных пленок металлов                         | 244        |
| 5.2.            | Дезактивирующие рецептуры   | 250        |
| 5.2.1.          | Радиационно-химическая стойкость дезактивирующих рецептур                                       | 255        |
| 5.3.            | Технология и технические средства дезактивации контурных систем и демонтированного оборудования | 259        |
| 5.3.1.          | Технология дезактивации основных циркуляционных контуров АЭС с водным теплоносителем            | 260        |
| 5.3.2.          | Технология и технические средства дезактивации съемного контурного и емкостного оборудования    | 269        |
| 5.3.3.          | Дезактивация оборудования контуров с жидкометаллическим теплоносителем                          | 277        |
| 5.3.4.          | Дезактивация оборудования контуров газоохлаждаемых высокотемпературных реакторов                | 281        |

|  |     |
|--|-----|
| 5.4. Технология обращения с радиоактивными отходами ЯЭУ . . .  | 283 |
| 5.4.1. Основные источники образования радиоактивных отходов при эксплуатации ЯЭУ . . . . .             | 285 |
| 5.4.2. Принципы сбора радиоактивных отходов . . . . .  | 286 |
| 5.4.3. Транспортирование радиоактивных отходов . . . . .   | 289 |
| 5.4.4. Очистка жидких отходов низкого и среднего уровня активности . . . . .                           | 290 |
| 5.4.5. Переработка и отверждение концентратов и пульпы среднего и низкого уровней активности . . . . . | 298 |
| 5.4.6. Обращение с твердыми радиоактивными отходами . . . . .  | 301 |
| 5.4.7. Очистка радиоактивных газовых выбросов . . . . .  | 302 |
| Список литературы . . . . .  | 306 |

**Вячеслав Михайлович Седов**  
**Александр Федорович Нечаев**  
**Валерий Афанасьевич Доильницын**  
**Павел Георгиевич Крутиков**

**Химическая технология теплоносителей  
ядерных энергетических установок**

Редактор **В. Л. Лебедев**  
Редактор издательства **Г. Б. Казьмина**  
Художественный редактор **Б. Н. Тумин**  
Технический редактор **В. В. Хапаева**  
Корректор **З. Б. Драновская**  
ИБ № 25

Сдано в набор 26.03.85 Подписано в печать 27.08.85 Т-19017. Формат  
60×90<sup>1/8</sup> Бумага типографская № 1 Гарнитура литературная Печать  
высокая Усл. печ. л. 19,5 Усл. кр.-отт. 19,5 Уч.-изд. л. 22,05. Тираж  
2200 экз. Заказ 230 Цена 1 р. 10 к.

Энергоатомиздат, 113114, Москва, М-114, Шлюзовая наб., 10

Московская типография № 6 Союзполиграфпрома при Государственном  
комитете СССР по делам издательств, полиграфии и книжной  
торговли.  
109088, Москва, Ж-88, Южнопортовая ул., 21.

**Электронную версию книги выполнил Прояев В.В.**  
**май 2010**