

УДК 669.018.8

**Уменьшение коррозионных повреждений металла первого контура  
путем непосредственного введения водорода  
Зменшення корозійних пошкоджень металу першого контуру шляхом  
безпосереднього введення водню  
Reduction of corrosion damage of metal of first circuit by direct introduction  
of hydrogen**

Научный руководитель – кафедра атомных электрических станций; доцент –  
Чулкин О. А., магистр – Чайковский Н. А.

Науковий керівник - кафедра атомних електричних станцій; доцент –  
Чулкін О. О., магістр – Чайковський Н. О.

Supervisor - department of nuclear power plant; associate professor –  
Chulkin O. O., master – Chaikovskiy N. O.

**Аннотация.** Объектом исследования статьи была оптимизация водно-химического режима теплоносителя первого контура.

Были рассмотрены сравнения водно-химического режима теплоносителя 1 контура на ОП ЗАЭС и АЭС Эмсланд.

Также в статье было проведено сравнение отрицательных и положительных сторон дозирования аммиака и водорода.

**Анотація.** Об'єктом дослідження статті була оптимізація водно-хімічного режиму теплоносія першого контуру.

Було розглянуто порівняння водно-хімічного режиму теплоносія 1 контуру на ВП ЗАЕС і АЕС Емсланд.

Також в статті було проведено порівняння негативних і позитивних сторін дозування аміаку і водню.

**Annotation.** The object of study of the article was the optimization of the water-chemical regime of the coolant of the primary circuit.

The comparison of the water-chemical regime of the coolant 1 circuit at ZNPP and Emsland NPP was considered.

The article also compared the negative and positive aspects of ammonia and hydrogen dosing.

На АЕС з ВВЕР використовується слаболужний відновний координований аміачно-калієвий ВХР з борним регулюванням.

На українських АЕС спостерігається стабільне ведення ВХР-1, яке забезпечує:

- придушення появи окислювальних продуктів радіолізу теплоносія при роботі енергоблоку на потужності;

- проектну корозійну стійкість конструкційних матеріалів ТВС;

- проектну корозійну стійкість конструкційних матеріалів обладнання та трубопроводів першого контуру протягом всього терміну експлуатації енергоблоку;

- мінімізацію відкладень на поверхнях ТВС і теплообмінної поверхні

парогенераторів;

- мінімізацію накопичення активованих продуктів корозії на поверхнях обладнання першого контуру;

Розглянуто такі основні питання, як ефективність, надійність, безпека і економічність роботи РУ багато в чому залежать від раціонального вирішення хіміко-

технологічних задач контурів, від правильної організації ВХР контурів, фізико-хімічного контролю якості води та пару.

Фізико-хімія внутрішньо контурного процесу РУ характеризується низкою принципових специфічних особливостей, обумовлено одночасним впливом на речовини високого тиску і температур, потужних радіаційних сильнодіючих гідродинамічних факторів. Всі ці фактори в сукупності не мають місця ні в жодній іншій системі і повністю не можуть бути відтворені в лабораторних або стендових умовах, і часто практичні рішення в ядерній енергетиці приймаються на основі систематизації, узагальнення та аналізу експлуатаційних даних діючих РУ.

Основною метою «Оптимізація водно-хімічного режиму теплоносія першого контуру» є:

- аналіз міжнародного досвіду в частині дотримання параметрів ВХР на західних АЕС;

- оцінка стану сучасних технологій і умов ВХР;

- розробка рекомендацій щодо модифікації ВХР для ВП АЕС «ДП» НАЕК «Енергоатом».

При цьому на майданчиках ВП АЕС передбачається досягти:

• зниження виробництва рідких відходів, і пов'язаних з ними витрат по їх переробці, кондиціонування та захоронення.

• зниження радіаційних викидів у навколишнє середовище.

• спрощення експлуатаційних процедур та скорочення тривалості їх виконання на етапі пуску і зупинки,

• зниження дозового навантаження на персонал станції, пов'язаної з виконанням цих робіт,

точніше відповідати цільовим установкам стратегії ALARA.

## **1. Порівняння вимог до якості ВХР першого контуру ВП ЗАЕС і АЕС Емсланд**

### **1.1 Вимоги до якості ВХР першого контуру ВП ЗАЕС**

У першому контурі енергоблоків ВП ЗАЕС реалізований слаболужний відновний аміачно-калієвий водно-хімічний режим з борним регулюванням реактивності реакторної установки. М'яке регулювання реактивності активної зони реактора здійснюється за рахунок підтримки в теплоносії змінної концентрації борної кислоти. Регулювання концентрації борної кислоти в теплоносії в енергетичному режимі протягом паливної кампанії, а також в перехідних режимах - зупинки, пуски визначається інструкцією по експлуатації реакторної установки для експлуатаційних режимів.

Основним конструкційним матеріалом обладнання і трубопроводів першого контуру, що знаходяться в контакті з теплоносієм, є аустенітна хромонікелева сталь.

Сумарна активність теплоносія визначається хімічним складом теплоносія і герметичністю тепловиділяючих елементів активної зони реактора. При роботі на потужності значний внесок у сумарну активність вносять розчинені в теплоносії натрій і калій, що утворюють радіоактивні продукти активації:  $^{24}\text{Na}$ ,  $^{42}\text{K}$  (80% - 90%, без урахування ІРГ).

Норми якості теплоносія першого контуру, включаючи діапазони допустимих значень і рівнів відхилень при роботі енергоблоку на енергетичних рівнях потужності викладені в СОУ-Н ЯЕК 1.013 до: 2014 «теплоносій першого контуру ядерних енергетичних реакторів типу ВВЕР-1000. Технічні вимоги I спосіб забезпечення якості », представлені в Таблиці 1.1.

Таблиця 1.1 - Якість теплоносія першого контуру при роботі РУ з ВВЕР-1000 на енергетичних рівнях потужності

Нормовані показники				
Найменування показників	Діапазон допустимих значень	Відхилення від допустимих значень		
		перший рівень	другий рівень	третій рівень
масова концентрація хлорид - іона, мг/дм <sup>3</sup>	не більше 0,1	-	більше 0,1 до 0,2	Більше 0,2
масова концентрація фторид - іона, мг/дм <sup>3</sup>	не більше 0,1	-	більше 0,1 до 0,2	Більше 0,2
Масова концентрація розчиненого кисню, мг/дм <sup>3</sup>	не більше 0,005	більше 0,005 до 0,02	більше 0,02 до 0,1	більше 0,1
масова концентрація розчиненого водню, мг/дм <sup>3</sup>	від 2,2 до 4,5	більше 4,5 до 7,2 або менше 2,2 до 1,3	більше 7,2 до 9,0 або менше 1,3 до 0,5	Більше 9,0 або менше 0,5
Сумарна молярна концентрація іонів щелочних металів (K, Li, Na) в залежності від поточної концентрації борної кислоти згідно з рисунком 2.1, ммоль/дм <sup>3</sup>	Зона А	Зона Б и В	Зона Г і Д	Зона Е
діагностичні показники				
Найменування показників		контрольні рівні		
Водневий показник рН, одиниць		від 5,8 до 10,3		
Масова концентрація аміаку, мг/дм <sup>3</sup>		не менше 5,0		
Масова концентрація заліза, мг/дм <sup>3</sup>		не більше 0,05		
Масова концентрація міді *), мг/дм <sup>3</sup>		не більше 0,02		
Масова концентрація нітрат - іонів, мг/дм <sup>3</sup>		не більше 0,2		
Масова концентрація сульфат - іонів, мг/дм <sup>3</sup>		не більше 0,2		
Масова концентрація загального органічного вуглецю **), мг/дм <sup>3</sup>		не більше 0,5		

Масова концентрація борної кислоти в теплоносії підтримується в залежності від запасу реактивності активної зони реактора і плавно зменшується протягом кампанії за рахунок водообміну.

### 1.2 Вимоги до ВХР першого контуру АЕС Емсланд

На АЕС Емсланд був реалізований оптимізований відновний водородо-літєвий ВХР, при якому реактивність реакторної установки регулюється борною кислотою, а значення рН в контурі регулюється за рахунок утворення <sup>7</sup>Li з ізотопу <sup>10</sup>B використовуваної борної кислоти, тобто режим є саморегульованим і не вимагає додаткового дозування реагентів в теплоносій, за винятком внесення 1 кг літію на початку кампанії. Регулювання вмісту літію в заданому діапазоні (див. Рис. 1.1) здійснюється при

необхідності за рахунок періодичного підключення ФСД системи очищення теплоносія з катионитом у водневій формі для видалення літію з теплоносія.

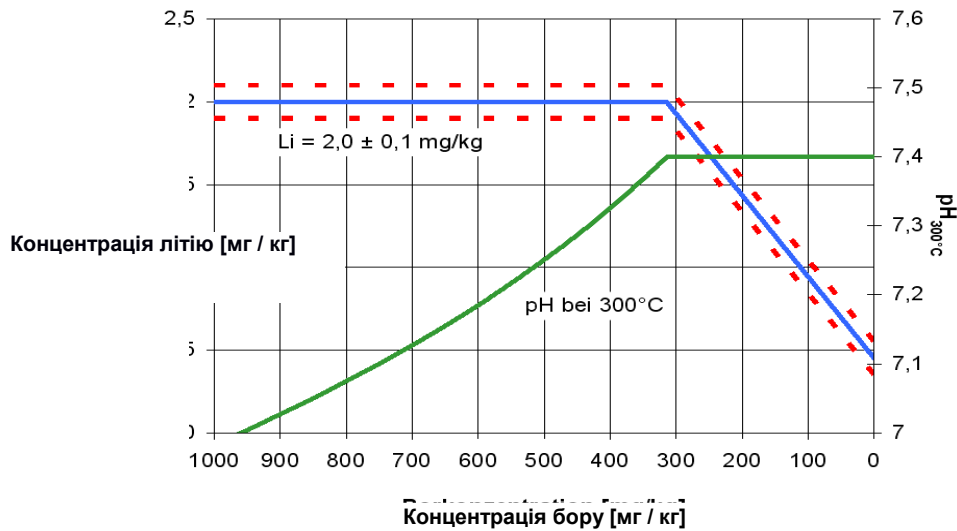


Рис. 1.1 Залежність концентрації Li від концентрації бору при 300 °С.

### Вимоги до теплоносія 1 контуру РУ Емсланд

Таблиця 1.2 Якість теплоносія 1 контуру РУ Емсланд при роботі на потужності.

контрольований параметр	значення нормальної експлуатації	відхилення рівень 1	Відхилення Рівень 2	Відхилення Рівень 3
літій <sup>1)</sup> [мг / кг]	> 0,22)	---	---	---
	<2,2			
водень [мг / кг]	> 1,5	<1,5	<1	<0,5
	<43)	---	> 4	> 5 4)
кисень в теплоносії [мг / кг]	<0,005	5)	5)	5)
хлорид [мг / кг]	<0,01	> 0,1	> 0,2	> 1,0
сульфат [мг / кг]	<0,01	> 0,1	> 0,2	> 1,0

Примітки:

- 1) в залежності від специфічного значення рН
- 2) при переході з режиму розбавлення до режиму потужного ефекту можливі занижені значення протягом декількох днів
- 3) потрібно прагнути до досягнення оптимального діапазону від 1,5 до 2,5 мг / кг
- 4) без зниження навантаження
- 5) при дотриманні запропонованого значення водню це значення в теплоносії набагато нижче.

Через вищеписаних взаємозв'язків не потрібні ніякі заходи з регулювання значення рН в першому контурі, і пов'язані з цим концентрації продуктів корозії знаходяться на

технічно можливо низькому рівні. Таким чином, протягом всієї компанії не потрібно додаткового дозування окису літію ( $^7\text{Li}$ ), а тільки висновок його надлишку через ФСД, які підключаються за потребою. Концентрації активності корозійних продуктів контролюються замість вимірювання макромолекулярних концентрацій.

### **1.3 Результати порівняльного аналізу ВХР 1 контуру РУ в ВП ЗАЕС і в Емсландська АЕС**

Основні відмінності в організації ВХР першого контуру для розглянутих РУ полягають у наступному:

- Емсландська АЕС застосовується борна кислота, збагачена за ізотопом  $^{10}\text{B}$ , а в ВП ЗАЕС борна кислота з природним співвідношенням ізотопів бору.

- Емсландська АЕС для підтримки слаболужній середовища в якості лужної добавки застосовується гідроокис літію, яка утворюється з  $^{10}\text{B}$  в нейтронном поле реактора. Гідроокис літію в контурі не дозується, крім, як тільки на початку компанії для встановлення необхідного значення рН. Таким чином, водно-хімічний режим з дозуванням літію є саморегульованим, практично не вимагає корекційної обробки реагентами;

- в ВП ЗАЕС для підтримки слаболужній середовища застосовується дозування гідроксиду калію протягом практично всієї паливної кампанії. До того ж через ядерну реакцію з  $^{10}\text{B}$  утворюється ще додатково  $^7\text{Li}$ ;

- в Емсландська АЕС для придушення утворення окислювальних продуктів радіолізу в перший контур дозується газоподібний водень, в ВП ЗАЕС - розчин аміаку, який під дією радіоактивних випромінювань розкладається на водень і азот;

- в Емсландська АЕС для очищення теплоносія першого контуру в основному застосовуються фільтри змішаної дії, які не регенеруються. У ВП ЗАЕС все іонообмінні смоли установок СВО регенеровані, що призводить до утворення значної кількості РРВ.

## **2. Негативні і позитивні сторони дозування аміаку і водню.**

Використання аміаку в якості джерела водню призводить до наступних негативних факторів:

- підвищена нерівномірність ведення ВХР, за рахунок існуючих взаємозв'язків між концентрацією водню, потужністю реактора і іонною рівновагою на фільтрах системи очищення теплоносія першого контуру;

- складність вимірювань в системі автоматизованого контролю ВХР;

- періоди пуску і розхолодження реактора, в «гарячому» стані і при роботі на знижених рівнях потужності;

- зниження обмінної ємності іонообмінних фільтрів очищення по хлорид-іонів, при виведенні калію і літію, а також низькі коефіцієнти очищення;

- підвищене утворення активних технологічних відходів.

До переваг аміачно-калієвого ВХР слід віднести:

- підвищення вибухопожежобезпеки АЕС за рахунок відмови від дозування газоподібного водню;

- стабілізацію концентрації водню в зоні поверхневого кипіння теплоносія (мається в виду поверхність твелів) за рахунок низького коефіцієнта розподілу аміаку між водою і парою (1: 2). У відсутності аміаку при наявності поверхневого кипіння розчинений в теплоносії водень швидко віддаляється із зони кипіння з парової фазою. Це призводить до локального накопичення окислювальних продуктів радіолізу в області кипіння, і відповідно, збільшення швидкості корозії оболонки твелів.

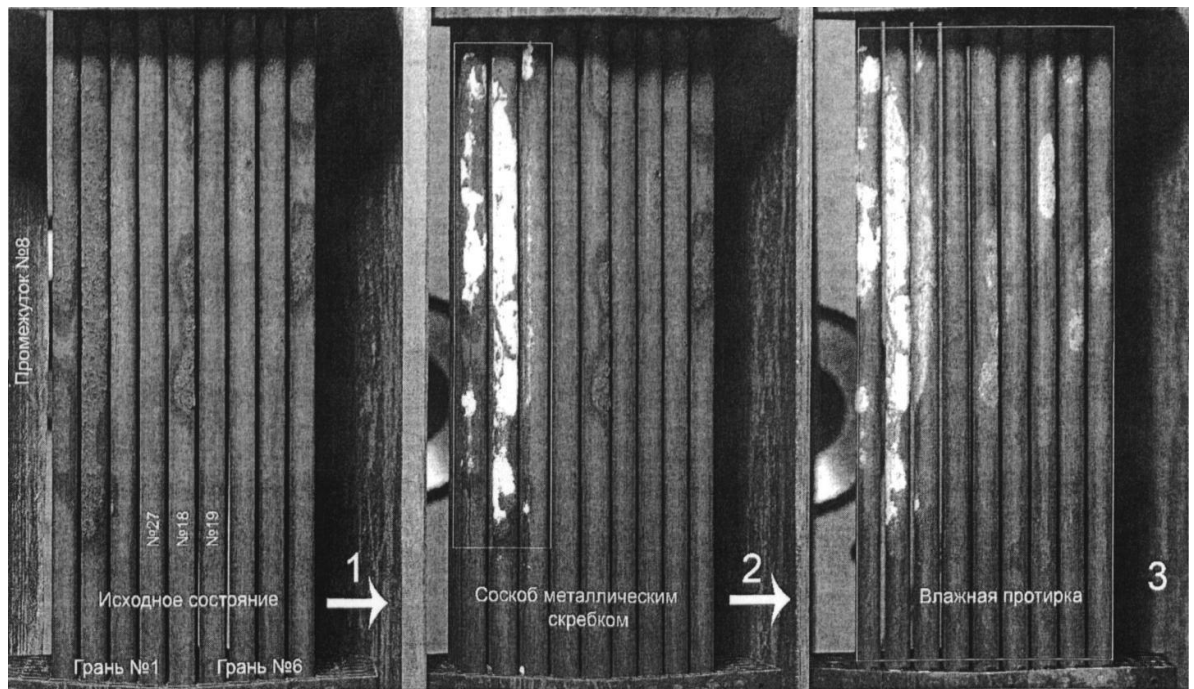


Рисунок 2.1 - Корозія оболонок ТВЕЛ під товстим шаром твердих відкладень при поверхневому кипінні в умовах аміачно-калієвого ВХР

Експериментальні результати не підтверджують механізм захисту від окислення оболонок ТВС в присутності аміаку в зонах поверхневого кипіння. Так за даними реакторних досліджень ТВС НВАЕС у верхній частині твельного пучка виявлені великі області окислення оболонок твелів до  $ZrO_2$  під шаром щільних відкладень товщиною близько 60 мкм з явними ознаками поверхневого кипіння.

У той же час результати досліджень корозійної стійкості сплаву  $Zr-1\% Nb$  в умовах експериментальної реакторної петлі, де підтримувався літій-водневий режим з кипінням теплоносія на поверхні імітатора ТВС, не виявили закономірності по локальному накопиченню окислювальних продуктів радіолізу в області кипіння і, відповідно, збільшення швидкості корозії оболонок імітатора твелів.

На АЕС з PWR зазначені вище проблеми, пов'язані з підтриманням водню за рахунок дозування аміаку, відсутні. При пуску реактора PWR нормована концентрація водню встановлюється протягом доби після початку дозування газоподібного водню в теплоносій контуру і залишається майже незмінною у всіх штатних станах роботи реактора, включаючи «гарячий» стан, «стан» МКУ, перехідні, а також маневрені режими. Відповідно до цього, реактори PWR мають мінімальну кількість технологічних відходів, знижені габаритів і обсягів іонних завантажень іонообмінних фільтрів системи очищення теплоносія першого контуру.

З огляду на велику кількість негативних факторів, пов'язаних з використанням аміаку, пропонується замінити дозування розчину аміаку на введення газоподібного водню в теплоносій першого контуру з метою швидкого досягнення і стабільної підтримки необхідної концентрації водню в періоди пуску, роботи на потужності і в перехідних режимах. Це дозволить стабілізувати підтримку ВХР, мінімізувати утворення окисних продуктів радіолізу теплоносія в «гарячому» стані, в стані на МКУ, а також при роботі в режимах добового маневрування. Підвищення стабільності ведення ВХР матиме

позитивний вплив на мінімізацію корозійних процесів, процесів масопереносу стабільних і активних продуктів корозії і істотно скоротити утворювання радіоактивних технологічних відходів.

### **Висновок**

1. Реконструкція, пов'язана з заміною дозування розчинів аміаку в теплоносій 1 контуру на дозування газоподібного водню на енергоблоках АЕС ВВЕР-1000 проекту В-320 технічно можлива. При цьому практично не буде потрібно вносити зміни в чинну нормативну документацію щодо ведення ВХР теплоносія 1 контуру, оскільки параметри ВХР-1 не змінюються, змінюється лише спосіб їх підтримки.

2. Оптимізація ВХР-1 з використанням технології дозування в теплоносій газоподібного водню:

- створить умови для використання в системах очистки не регенеруючих іонообмінних смол, що безпосередньо впливає на джерела утворення відходів і потенційно може скоротити до 50% появу РРВ на ЗАЕС;

- призведе до зниження викидів ізотопу вуглецю-14 в навколишнє середовище, що відповідає цільовим установкам стратегії АГАВА;

- спростить експлуатаційні процедури приведення параметрів ВХР-1 до встановлених значень і скоротить тривалість їх виконання на етапі пуску і зупинки, що, відповідно, підвищить надійність експлуатації блоку.

3. При очевидних перевагах заміни технології дозування аміаку в теплоносій 1 контуру на дозування водню істотними недоліками є:

- відсутність досвіду проектування подібних систем у генерального проектувальника енергоблоків російського проекту АЕС з ВВЗР, в тому числі енергоблоків ЗАЕС;

- відсутність в Україні ліцензованого конструктора і виробника устаткування для системи дозування водню в теплоносій 1 контуру.

### **Література**

1. В. М. Бяков, Є. П. Калязін «Про механізм радіолізу води». ІТЕФ. №132. М. - 1981. - 24 с.

2. Дослідження можливості використання на АЕС-2006 систем прямого дозування газоподібного водню в теплоносій першого контуру: звіт про НДР / РНЦ «Курчатовський інститут» ; керівник К. Б. Косоуров, Н. В. Задонський, О. С. Бистрова; Інв. № 32 / 1-70-409. - М., 2009. - 41 с.

3. Узгодження проектних рішень і конструкційних характеристик обладнання системи КВА при роботі в умовах воднево-калієвого ВХР. 5.1.4: звіт про НДР / НДЦ «Курчатовський інститут» ; керівник К. Б. Косоуров, Н. В. Задонський, О. С. Бистрова; Інв. № 32 / 1-172-410. М., 2010. - 21 с.

4. Обґрунтування можливості переходу енергоблоків з ВВЕР на калій-водневий водно-хімічний режим першого контуру. Задонський Н.В., Бистрова О.С. МНТК-2012 «Безпека, ефективність і економіка атомної енергетики АЕС з ВВЕР», М., 23-25 травня 2012 р.

Чулкин Олег Александрович,  
Чулкін Олег Александрович,  
Chulkin Oleg,  
Чайковский Назар Александрович,  
Чайковський Назарій Александрович,  
Chaikovskiy Nazariy