



Исследование загрязнений водного теплоносителя Первой атомной электростанции

П. Н. Слюсарев, В. А. Иванов, Л. Н. Нестерова

Изучалась скорость вымывания продуктов коррозии стали 1Х18Н9Т водным теплоносителем Первой атомной электростанции. Установлена зависимость скорости вымывания продуктов коррозии от скорости продувки первого контура свежей водой и мощности реактора.

Под влиянием ионизирующего излучения ядерного реактора в водном теплоносителе происходит образование азотной кислоты за счет окисления растворенного азота. Исследована химическая природа и состав продуктов коррозии, для чего использовались методы ионного обмена, электролиза, ультрафильтрации, а также спектральный, радиометрический и химический анализы.

Показано, что все продукты коррозии стали 1Х18Н9Т, за исключением железа, находятся в ионном состоянии.

Водный теплоноситель нашел широкое применение в теплоэнергетике. Требования к чистоте теплоносителя, используемого на атомных энергетических установках, значительно повышаются в связи с активацией загрязнений нейтронами в реакторе.

Загрязнение теплоносителя происходит как за счет примесей, вносимых подпиточной водой, так и за счет продуктов, вымываемых с поверхностей трубопроводов и деталей первого контура.

Как показал опыт эксплуатации первой атомной электростанции, наибольшую опасность с точки зрения отложений солей и образования накипей представляют продукты вымывания из материалов первого контура. Так, в составе отложений солей найдены железо, хром, никель, марганец и другие элементы, являющиеся продуктами коррозии стали.

Нами были изучены причины коррозии конструкционных материалов первого контура и вымывания продуктов ее и исследован химический состав твердых загрязнений теплоносителя.

Под продуктами вымывания с поверхностей первого контура мы подразумеваем как продукты коррозии, так и продукты эрозии ввиду того, что отдельно эти процессы не изучались.

Скорость вымывания продуктов коррозии

В практике эксплуатации Первой атомной электростанции содержание сухого остатка в воде первого контура принято регулировать продувкой контура дистиллированной водой. Нами изучалась зависимость скорости вымывания продуктов коррозии от скорости продувки. Результаты представлены на рис. 1.

Из рис. 1 видно, что при постоянной мощности реактора с увеличением продувки скорость вымывания продуктов коррозии возрастает. Для выяснения такого неожиданного на первый взгляд явления был налажен постоянный контроль физико-химических показателей теплоносителя.

В подпиточной воде и в воде первого контура определялись концентрации Cl' -, SO_4' -, NO_3' - и CrO_4' -ионов, величина концентрации водородных ионов pH и сухой остаток. Из полученных результатов (табл. 1) видно, что в воде первого контура величина концентрации водородных ионов pH ниже, а концентрация NO_3' - и CrO_4' -ионов выше, чем в подпиточной воде. Поскольку концентрация Cl' - и SO_4' -ионов не изменяется, то понижение величины pH воды первого контура может быть объяснено лишь образова-

Таблица 1

Физико-химические показатели воды атомной электростанции

Подпиточная вода						Вода первого контура					
рН	содержание примесей, мг/л					рН	содержание примесей, мг/л				
	сухой остаток	NO ₃ '	Cl'	SO ₄ '	CrO ₄ '		сухой остаток	NO ₃ '	Cl'	SO ₄ '	CrO ₄ '
6,30	0,8	0,200	0,026	0,205	0,030	5,80	1,1	0,700	0,026	0,200	0,272
6,35	0,95	0,225	0,030	0,170	0,047	5,77	1,5	0,550	0,029	0,160	0,252
6,30	1,0	0,600	0,028	0,190	0,055	5,85	1,5	1,600	0,030	0,205	0,328
6,35	0,95	0,300	не определялись			5,55	1,41	1,300	не определялись		
6,30	0,96	0,250	»			5,80	1,49	1,150	»		
6,35	0,95	0,250	»			5,88	1,48	0,800	»		

нием в ней азотной кислоты, так как количество имеющейся в воде первого контура хромовой кислоты не может заметно изменить величины рН воды.

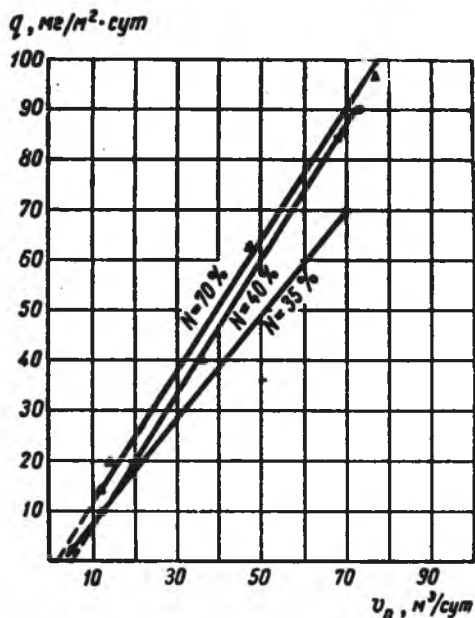


Рис. 1. Зависимость скорости вымывания продуктов коррозии от скорости продувки первого контура для разных мощностей реактора.

Азотная кислота образуется в теплоносителе под действием ионизирующего излучения реактора из азота и кислорода, растворенных в подпиточной воде. Реакции образования азотной кислоты описаны в работах [1—6].

То, что азотная кислота образуется только под действием ионизирующего излучения ядерного реактора, доказано специальными опытами на стенде (с электрическим обогревом), который представлял собой петлю, выполненную из тех же материалов и с теми же параметрами, что и первый контур атомной электростанции. В этом случае величина рН и концентрация нитрат-ионов остаются практически постоянными (табл. 2).

Таблица 2

Некоторые показатели воды стенда с электрическим обогревом

Исследовавшийся показатель	Подпиточная вода	Вода контура стенда
рН	6,5	6,5
NO ₃ ', мг/л	0,15	0,15
O ₂ ', мг/л	8,4	1,8
Сухой остаток, мг/л	5,8	6,0

При нулевой мощности реактора величина рН и концентрация нитрат-ионов также остаются неизменными.

Следует отметить, что для образования в воде первого контура азотной кислоты достаточно присутствия лишь азота, поскольку сама вода в условиях работающего реактора содержит кислород [7].

При взаимодействии кислоты с материалами контура образуются нитраты [4]; последние легко вымываются и уносятся потоком циркулирующей воды, а на обнаженной поверхности металла под воздействием азотной кислоты вновь образуются нитраты.

Чем больше скорость подпитки первого контура свежей водой, тем больше вносится растворенного азота и кислорода и, следовательно, больше образуется азотной кислоты, а затем нитратов, вымываемых с поверхностей контура. Часть кислоты, не успевшей прореагировать с металлом, остается в воде в свободном виде, снижая величину pH. Это подтверждается экспериментальными данными, приведенными в табл. 1. Если бы образовавшаяся азотная кислота не расходовалась на растворение материалов первого контура, то концентрация водородных ионов в воде была бы выше, чем наблюдается в действительности. Это видно из табл. 3, где приведены экспериментальные величины pH воды первого контура и рассчитанные по содержанию в ней нитрат-ионов.

Таблица 3

Величина pH воды атомной электростанции

Подпиточная вода		Вода первого контура		
NO ₃ , мг/л	pH	NO ₃ , мг/л	pH (экспериментальное)	pH (расчетное)
0,200	6,30	1,600	5,00	4,60
0,250	6,30	1,200	5,65	4,72
0,300	6,35	1,300	5,55	4,74
0,250	6,30	1,150	5,98	4,73

Из сказанного ясно, что продувка недеаэрированной водой в процессах накопления солей в воде первого контура играет двоякую роль: с одной стороны, загрязнения частично выводятся за счет разбавления подпиточной водой с меньшим сухим остатком, а с другой стороны, и это главное, значительно возрастает скорость вымывания и, следовательно, увеличивается количество примесей в теплоносителе.

Чтобы подпитка выполняла свое прямое назначение—улучшать качества теплоносителя,—подпиточная вода на атомных энергетических установках должна подвергаться тщательной очистке от азота. Схема контура должна быть выполнена так, чтобы предотвратить попадание воздуха как в подпиточную воду, так и в воду первого контура.

Источником загрязнений теплоносителя может явиться компенсатор объема при за-

полнении его азотом или воздухом. Однако при его надлежащей конструкции загрязнение теплоносителя азотом может быть резко снижено.

Зависимость скорости вымывания продуктов коррозии от мощности реактора изучалась при скоростях подпитки 4,8; 12; 50 и 71,3 м³/сутки. Результаты представлены на рис. 2.

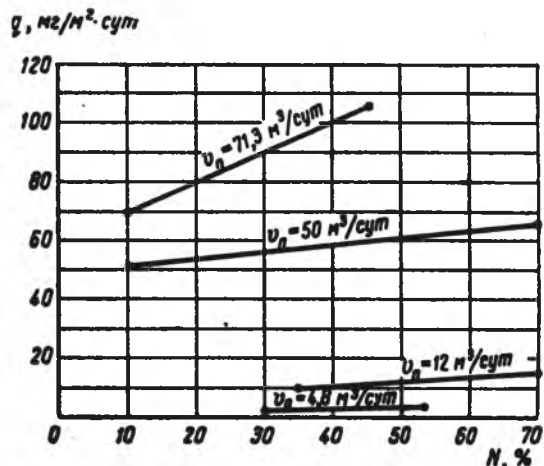


Рис. 2. Зависимость скорости вымывания продуктов коррозии от мощности реактора.

Как и следовало ожидать, с увеличением мощности реактора скорость вымывания продуктов коррозии возрастает и тем больше, чем больше скорость подпитки. Это объясняется повышением выхода связанного азота с ростом интенсивности нейтронного и γ -излучения.

Таким образом, было установлено, что скорость вымывания продуктов коррозии из материалов первого контура резко возрастает с повышением скорости продувки свежей водой. Повышение мощности реактора также приводит к увеличению скорости вымывания.

Химическая природа загрязнений водного теплоносителя

В воде первого контура атомной электростанции спектральным, химико-аналитическим и радиохимическим анализами обнаружены следующие химические элементы: натрий, кальций, магний, алюминий, железо, медь, никель, кобальт, хром, марганец и кремний. Из них продуктами корро-

зии материалов контура являются железо, хром, никель, кобальт и марганец.

Рассмотренный выше механизм вымывания продуктов коррозии позволяет предположить, что большинство загрязнений находится в воде первого контура в виде ионов.

Во время циркуляции воды первого контура через активную зону реактора часть примесей, находящихся в воде, активируется и превращается в радиоактивные вещества; наблюдая за их поведением при различных реакциях и процессах, удается получить представление о химической природе загрязнений.

Для изучения химической природы загрязнений нами использовались методы: ионообменный, химико-аналитический, электродиализа и ультрафильтрации в сочетании с радиохимическими методами.

Изучение сорбции загрязнений водного теплоносителя ионообменными смолами дает первое представление о их химической природе. С этой целью в течение нескольких месяцев проводились опыты. Из первого контура каждый месяц отбиралось по несколько литров воды, которая фильтровалась через катионит, а затем через анионит.

От воды первого контура и от фильтратов отбирались пробы для измерения β -распада. Последующим радиометрическим анализом кривых распада определялись компоненты, находящиеся в воде первого контура и сорбирующиеся на катионите и анионите. Суммарное значение β -активности примесей воды первого контура атомной электростанции составляет $\sim 5 \cdot 10^{-5}$ *кюри/л*.

Радиометрический анализ показал, что исходная вода имеет шесть радиоактивных компонентов со следующими средними значениями периодов полураспада: 2,5 и 15 ч; 26,5; 42, больше 100 дней и ~ 5 лет; фильтрат после катионита имеет три радиоактивных компонента с периодами полураспада 2,5 ч, 26,5 и 42 дня, а фильтрат после анионита имеет один радиоактивный компонент с периодом полураспада 42 дня. Измерение энергии β - или γ -излучения радиоактивных компонентов в пробах воды (исходной и полученной после катионита и анионита), а также радиохимический, химико-аналитический и спектральный анализы¹ раство-

ров, полученных после регенерации катионита и анионита, показали, что в исходной воде первого контура содержатся натрий, кальций, железо, медь, никель, кобальт, марганец, хром и кремний.

Из них положительно заряженными ионами (сорбируются на катионите) являются натрий, кальций, никель, медь, кобальт и частично хром, отрицательно заряженными ионами (сорбируются на анионите) являются кремний и хром, в виде коллоидных частиц присутствует железо.

Необходимо отметить, что значительная часть железа (80—90%) была задержана катионитом, так как он представлял собой своеобразный механический фильтр.

Более точные результаты определения химической природы загрязнений воды дает метод электродиализа, с помощью которого можно не только полностью отделить коллоиды от ионов, но и определить знак их заряда.

Нами применялся обычный трехкамерный электродиализатор с коллоидными мембранами. Радиус пор мембран 1,1—4,2 *мкм*, коэффициент протекания $1,0 \cdot 10^{-1}$ — $1,4 \times 10^{-1}$, толщина 0,011—0,052 *см*. Методом электродиализа удалось определить лишь элементы, имеющие сравнительно долгоживущие радиоизотопы, так как для проведения электродиализа требовалось два-три дня.

Радиометрическим анализом католита, анолита и остатка в средней ячейке установлено, что кальций и кобальт находятся в воде первого контура в виде катионов, хром—в виде анионов и железо—в виде коллоидных частиц.

Методом ультрафильтрации доказано, что натрий, никель, марганец и кремний присутствуют в воде первого контура также в виде ионов. Использовались ультрафильтры с радиусом пор 1,4—4,2 *мкм* (диаметр коллоидных частиц 10—100 *мкм*).

В виде коллоидов обнаружены лишь железо и медь, причем они составляют 1—5% от суммарной активности.

Методом сорбции на ионитовых смолах истинную природу меди не удалось установить, вероятно, потому, что в результате ионного обмена на катионите в H^+ -форме снижается pH среды; коллоид меди в этих условиях, очевидно, растворяется и задерживается в нижележащих слоях катионита.

¹ Спектральные анализы проводились под руководством Ш. И. Пейзаулаева.

Таким образом, установлено, что в воде первого контура в виде ионов находятся натрий, кальций, марганец, никель, кобальт, хром и кремний, а в виде коллоидов — железо и медь.

На основании изложенного выше можно сделать вывод о том, что существующее в настоящее время среди специалистов, занимающихся водным режимом теплосиловых установок, мнение о том, что продукты коррозии находятся в воде в виде коллоидов,

не может быть распространено на атомные энергетические установки, в воде первого контура которых имеется растворенный воздух.

В заключение приносим глубокую благодарность А. К. Красину за большое внимание к работе, В. В. Фомину за ценные консультации, Г. Н. Ушакову и коллективу сотрудников Первой атомной электростанции за помощь в проведении исследований.

Поступила в Редакцию 4/IX 1958 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. С. Я. Пшежецкий, М. Т. Дмитриев. Атомная энергия, III, № 10, 350 (1957).
2. J. Wright. Atomic Energy Research Establishment. Harwell, 1955, p. 157.
3. J. Wright, J. Linacre, W. Marshi, T. Bates. Proc. Intern. Conf. on the Peaceful Uses of Atomic Energy (Geneva, 1955). U. N., N-Y, Vol. 8, p. 445.
4. W. Primac, L. Fuchs. Nucleonics, 13, No. 3, 38 (1955).
5. K. Hartec, S. Dondes. Nucleonics, 14, No. 7, 22 (1956).
6. J. Welinsky, P. Cohen, J. Seamon. Proc. Amer. Power Conf., Vol. 18, 559 (1956).
7. Т. Роквелл, П. Коев. Атомная энергетика. Доклады иностранных ученых на Международной конференции по мирному использованию атомной энергии (Женева, 1955). Госэнергоиздат, 1956, стр. 488.

