

Т. В. Мальцева, О. Н. Горпинченко,
Д. В. Гуменюк

Государственный научно-технический центр по ядерной
и радиационной безопасности, г. Киев, Украина

Влияние дозирования цинка на мощность дозы от петель первого контура для энергоблоков PWR и прогнозные оценки для ВВЭР-1000

Проанализирована целесообразность дозирования цинка в теплоноситель первого контура реакторов ВВЭР с целью уменьшения радиоактивных полей от оборудования. На западных АЭС с реакторами PWR дозирование цинка в теплоноситель приводит к постоянному уменьшению мощности доз, причиной которых является радиоактивный кобальт. Цинк внедряется в оксидную пленку на поверхностях оборудования первого контура с формированием термодинамически наиболее устойчивой цинковой шпинели, которая препятствует дальнейшему внедрению радиоактивного кобальта в оксидные пленки. Прогнозные оценки для реакторов ВВЭР-1000 показывают, что при концентрации цинка 5–15 мкг/дм³ в теплоносителе катионные вакансии в решетке шпинели будет занимать преимущественно цинк, препятствуя проникновению кобальта в шпинель и увеличению радиоактивных полей от оборудования.

Ключевые слова: водно-химический режим, мощность доз, радиоактивный кобальт, цинк, дозирование.

Т. В. Мальцева, О. М. Горпинченко, Д. В. Гуменюк

Вплив дозування цинку на потужність дози від петель першого контуру для енергоблоків PWR і прогнозні оцінки для ВВЕР-1000

Проаналізовано доцільність дозування цинку в теплоносії першого контуру реакторів ВВЕР з метою зменшення радіоактивних полів від обладнання. На західних АЕС з реакторами PWR дозування цинку в теплоносії сприяє постійному зменшенню потужності доз, причиною яких є радіоактивний кобальт. Цинк проникає в оксидну плівку на поверхнях обладнання першого контуру з формуванням термодинамічно найбільш стійкої цинкової шпінелі, яка перешкоджає подальшому проникненню радіоактивного кобальту в оксидні плівки. Прогнозні оцінки для реакторів ВВЕР-1000 показують, що за концентрації цинку 5–15 мкг/дм³ в теплоносії катіонні вакансії в ґратах шпінелі займатиме переважно цинк, перешкоджаючи проникненню кобальту в шпінель і збільшенню радіоактивних полів від обладнання.

Ключові слова: водно-хімічний режим, потужність доз, радіоактивний кобальт, цинк, дозування.

© Т. В. Мальцева, О. Н. Горпинченко, Д. В. Гуменюк, 2017

Исходя из опыта совершенствования водно-химического режима 1-го контура (ВХР-1) на западных АЭС с реакторами PWR, уменьшение количества радиоактивных отходов (РАО) и мощности дозы облучения от оборудования АЭС с реакторами ВВЭР может быть достигнуто оптимизацией ВХР-1:

переходом на дозирование газообразного водорода вместо аммиака для уменьшения количества неэффективно используемых ионообменных смол и регерационных растворов, образующих значительную часть РАО;

дозированием цинка в теплоноситель 1-го контура (ТПК) с целью сведения к минимуму радиационных полей от оборудования, связанных с радиоактивным кобальтом;

использованием в 1-м контуре в качестве щелочного агента LiOH вместо KOH;

применением обогащенной по изотопу ¹⁰B борной кислоты для снижения ее необходимого количества.

Внедрение этих направлений отдельно друг от друга для действующих (состарившихся) реакторов ВВЭР не даст значительного эффекта. Комплексный подход может заключаться в последовательном применении дозирования в 1-й контур газообразного водорода вместо аммиака, защиты емкостей от атмосферного воздуха и дозирования в ТПК микродобавок цинка. В перспективе при успешной реализации такого подхода возможен переход на использование обогащенной борной кислоты.

Комплексная оптимизация ВХР-1 позволит использовать штатные конструкционные материалы теплоделяющих сборок при переходе на более длительные топливные циклы и высокие глубины выгорания топлива.

Цель статьи — проанализировать целесообразность дозирования цинка в теплоноситель 1-го контура для реакторов ВВЭР.

Образование радиоактивных полей и накопление мощности доз от оборудования зависит, прежде всего, от наличия в нем радионуклида ⁶⁰Co. Поэтому, чтобы уменьшить мощность связанных с ⁶⁰Co доз, при ведении ВХР следует контролировать степень коррозии и высвобождение кобальта. Еще одним важным фактором, влияющим на образование радиационных полей, является наличие радионуклида ⁵⁸Co, который образуется из никеля при реакции *n-p* (когда нейтрон замещает протон в ядре). Так как никель является неотъемлемой составляющей почти всех конструктивных материалов 1-го контура, присутствие ⁵⁸Co нельзя исключить; при этом его активность увеличивается с повышением содержания никеля в сплаве [1].

Согласно данным [2], вклад радиоактивного кобальта в мощность дозы радионуклидов в отложениях на холодном и горячем коллекторах парогенератора составляет как минимум 43 %.

Распределение мощности дозы по оборудованию 1-го контура ВВЭР-440, а также среднегеометрические значения мощности дозы от горячего коллектора парогенераторов и среднегеометрические значения удельной активности ⁶⁰Co в теплоносителе за кампанию приведены на рис. 1 и 2, где видна четкая корреляция мощности дозы и активности ⁶⁰Co.

На подавляющем большинстве кипящих реакторов и части реакторов с водой под давлением зарубежных АЭС более 30 лет успешно применяется дозирование микродобавок цинка в водный теплоноситель. При этом происходит подавление процессов коррозии аустенитных сталей и никелевых сплавов, улучшение радиационной обстановки и снижение дозозатрат вследствие уменьшения

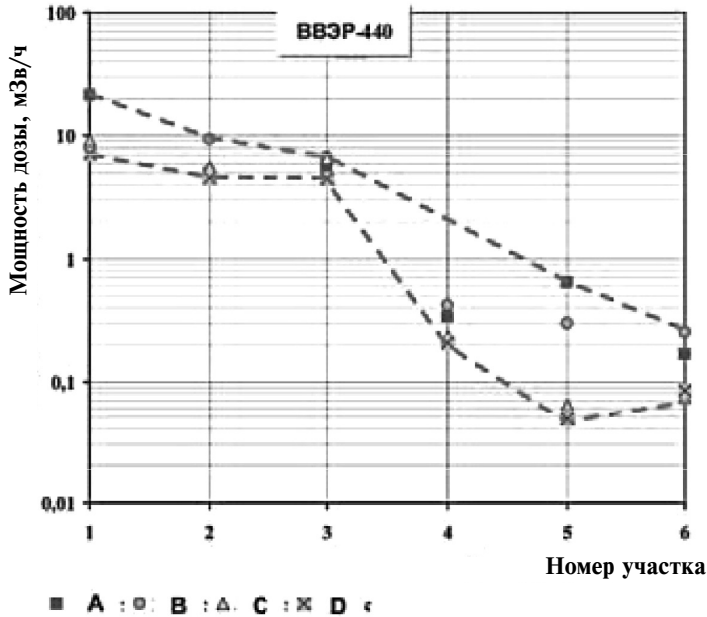


Рис. 1. Распределение мощности дозы по оборудованию 1-го контура четырех выбранных реакторов типа ВВЭР-440 (А, В, С, D):
 1 – холодный коллектор; 2 – горячий коллектор;
 3 – трубчатка парогенератора; 4 – трубопроводы; 5 – главный циркуляционный насос; 6 – крышка реактора до вскрытия

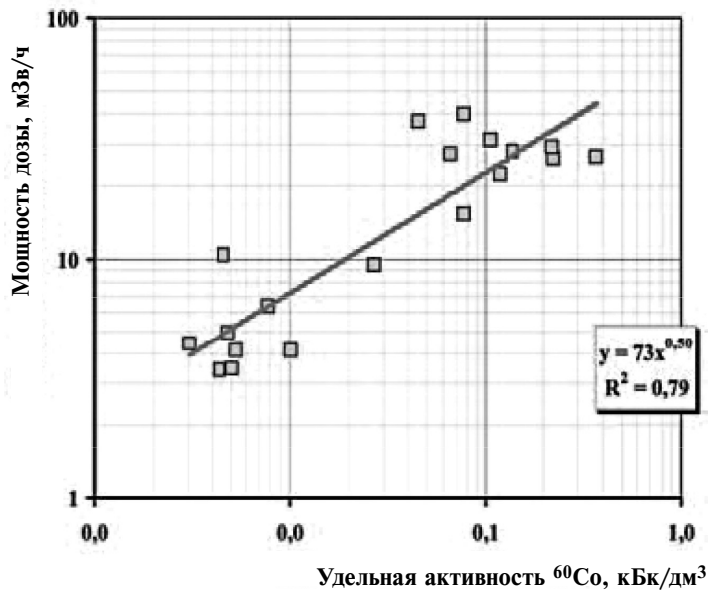


Рис. 2. Корреляция среднегеометрического значения мощности дозы от горячего коллектора парогенераторов и среднегеометрического значения удельной активности ^{60}Co в теплоносителе за кампанию [2]

радиоактивных полей, связанных с накоплением кобальта. При дозировании цинка в ТПК уже в начальный период наблюдается вынос в теплоноситель радиоактивных продуктов коррозии (РПК), вымываемых из поверхностных пленок, что сопровождается всплесками активности радионуклидов, в первую очередь кобальта. При этом в течение

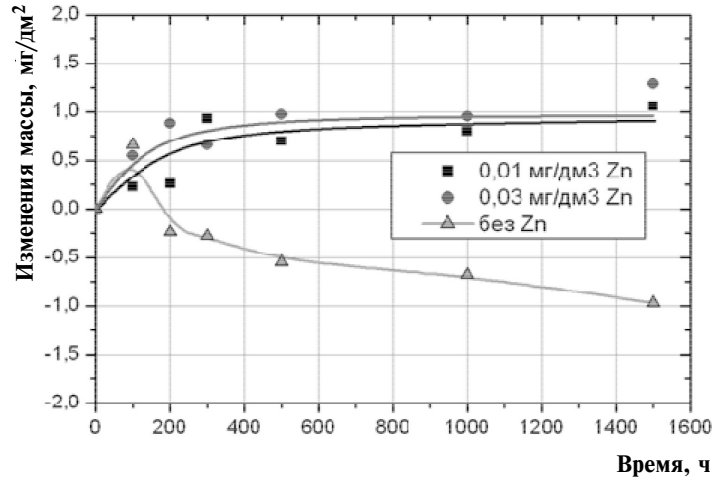


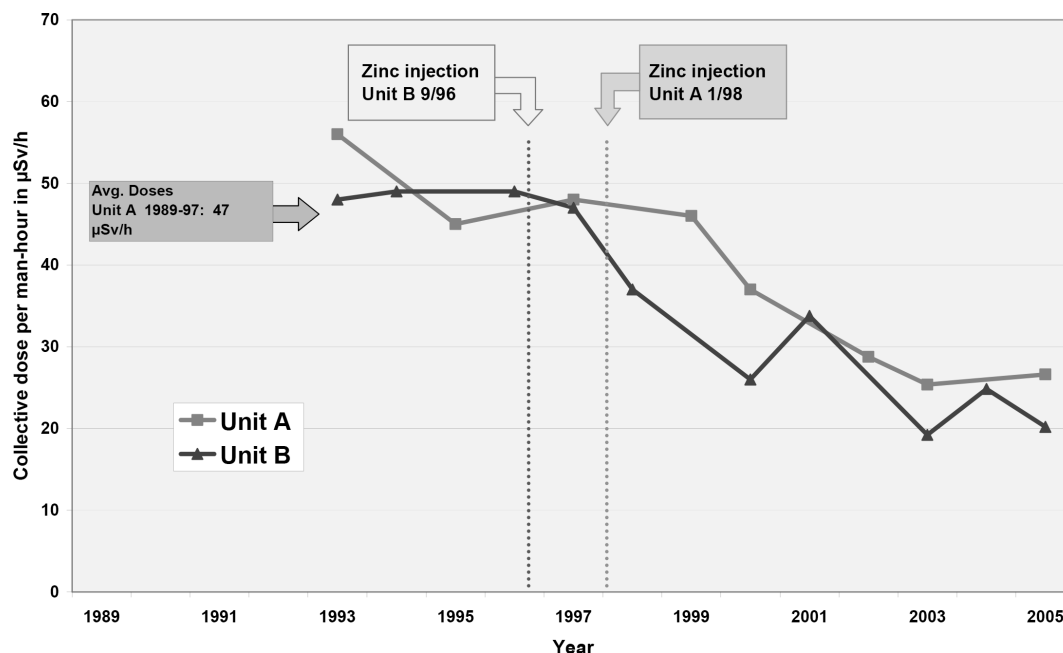
Рис. 3. Типичная кривая кинетики коррозии образцов труб стали 08X18N10T в коррозионной среде состава теплоносителя 1-го контура ВВЭР-1000 без цинка и с содержанием цинка 0,01 и 0,03 мг/дм³ [3]

первых нескольких недель дозируемый цинк в значительной степени поглощается оксидной пленкой. Прекращение всплесков и стабилизация активности РПК в теплоносителе на низком уровне соответствуют завершению рассматриваемого процесса замещения. Продолжительность данного процесса зависит от количества дозируемого цинка, а также от степени загрязненности поверхностей трубопроводов и оборудования РПК. При работе реактора на мощности во избежание генерации радионуклида ^{65}Zn целесообразно применять цинк, обедненный по изотопу ^{64}Zn . Использование дешевого цинка природного изотопного состава возможно после окончательного останова. Наиболее предпочтительный вариант применения обедненного или природного цинка может быть выбран на основе сравнительного анализа различных вариантов. Если при эксплуатации целесообразно дозировать обедненный цинк до концентрации 10 мкг/дм³, то после окончательного останова реактора и выгрузки топлива возможны более высокие концентрации природного цинка для сокращения продолжительности обработки. Дозирование реагента с ионами цинка в ТПК предусмотрено в российском проекте ВВЭР-ТОИ (типовой оптимизированный и информатизированный проект) [2].

Влияние добавок цинка на коррозионное поведение нержавеющей стали изучалось специалистами Научно-технического комплекса «Ядерный топливный цикл» ХФТИ. Проводились автоклавные коррозионные испытания образцов нержавеющей стали марок 06X18N10T, 08X18N10T, 12X18N10T в модельной среде теплоносителя 1-го контура реактора ВВЭР-1000 [3]. Из результатов исследований следует, что коррозионная стойкость нержавеющей сталей в модельной среде ТПК реактора ВВЭР-1000 повышается при добавлении цинка (рис. 3).

Механизм повышения коррозионной стойкости может быть представлен следующим образом. Коррозия нержавеющей стали при повышенных температурах приводит к образованию двухслойной коррозионной оксидной пленки. Оксид классифицирован как шпинель формулы AV_2O_4 , где А представляет собой двухвалентный катион, В – трехвалентный катион. Фазы других оксидов не обнаружены.

Рис. 4. Дозы на 1 чел.ч, отработанный в зоне контролируемого доступа во время планово-предупредительных ремонтов на блоках «А» и «Б» АЭС «Библис» [5]



В наружном слое главная составная часть — Fe(II), в то время как Cr(III) и Fe(III) присутствуют во внутреннем слое. Введение в теплоноситель цинка приводит к внедрению катионов Zn(II) в растущий обогащенный феррит, обогащенный хромит и в растворимые фазы, а также способствует уменьшению толщины коррозионной пленки. Скорость движения металлических ионов через внутренний оксидный слой вследствие внедрения ионов цинка снижается примерно в 3–4 раза, а рост внешнего оксидного слоя почти полностью прекращается, что особенно заметно при длительном времени окисления [3].

Согласно результатам исследований, цинк замещает кобальт и ряд других шпинелеобразующих металлов в оксидной пленке за счет его уникальных термодинамических свойств. Отмеченный эффект резкого уменьшения скорости реактивации обусловлен внедрением цинка в оксидную пленку на поверхностях 1-го контура с формированием термодинамически наиболее устойчивой цинковой шпинели, которая препятствует дальнейшему внедрению радиоактивного кобальта в оксидные пленки [4].

Время, затраченное персоналом на обслуживание, эксплуатацию и ремонт систем 1-го контура, играет ключевую роль в определении коллективной дозы, накопленной в зоне контролируемого доступа. Доза на 1 чел.ч, отработанный в зоне контролируемого доступа при перегрузке реактора, дает более чистую картину тренда облучения от систем 1-го контура, чем годовые коллективные дозы. Дозы на 1 чел.ч, отработанный в зоне контролируемого доступа, при останове блоков «А» и «В» немецкой АЭС «Библис» за 10 лет с начала дозирования отражены на рис. 4. На обоих блоках дозы при останове уменьшились вдвое с момента начала дозирования цинка.

Механизм снижения дозовых нагрузок от оборудования 1-го контура при дозировании цинка может быть представлен следующим образом:

в присутствии цинка в теплоносителе образуется оксидная защитная пленка меньшей толщины;

цинк и кобальт конкурируют при заполнении катионных вакансий в решетке шпинели. Поэтому при

концентрации цинка в теплоносителе 5–15 мкг/дм³ и концентрации кобальта менее 0,1 мкг/дм³ катионные вакансии преимущественно занимает цинк, что препятствует проникновению кобальта в шпинель.

Стали в составе элементов реакторов PWR по сравнению с ВВЭР имеют большее обогащение по никелю, а также содержат большее количество кобальта. В результате коррозии и высвобождения кобальта образуется ⁶⁰Co, который и определяет радиационную обстановку на PWR.

Прогноз уменьшения мощности доз от петель 1-го контура реактора ВВЭР-1000 при дозировании цинка в теплоноситель приведен в табл. 1.

Таблица 1. Прогнозные оценки уменьшения мощности дозы для ВВЭР-1000 при дозировании цинка (через год) [6]

Тип энергоблока	Среднее значение мощности дозы от петель 1-го контура, мкЗв/ч	Уменьшение мощности дозы от петель первого контура при дозировании цинка, мкЗв/ч
PWR-1	5000	270 для горячих петель 310 для холодных петель
PWR-2	7500	237 для горячих петель 396 для холодных петель
ВВЭР-1000*	200	До 9

*На примере энергоблока № 3 Запорожской АЭС.

Содержание кобальта в поверхностных пленках оборудования 1-го контура ВВЭР-1000 примерно в 45 раз меньше, чем на энергоблоках АЭС PWR-1, PWR-2. В соответствии с расчетами, концентрация цинка 5–15 мкг/дм³ обеспечит минимизацию радиационных полей от оборудования 1-го контура реактора ВВЭР-1000. С учетом различий в составе конструкционных материалов оборудования 1-го контура реакторов PWR и ВВЭР-1000 внедрение технологии дозирования цинка в теплоноситель 1-го контура приведет к значительному уменьшению мощности

дозы от петель 1-го контура. Следовательно, могут быть существенно улучшены такие показатели противорадиационной защиты персонала, как суммарная эффективная доза облучения и средняя индивидуальная доза облучения, которые оставались стабильными на протяжении 2011—2015 годов, а значит, действие применяемых в настоящий момент мероприятий не может существенно повлиять на эти показатели [6].

Выводы

1. Существует четкая корреляция мощности дозы от оборудования 1-го контура и активности радиоактивного кобальта в теплоносителе 1-го контура.

2. Исследования показали, что в присутствии цинка в теплоносителе образуется оксидная защитная пленка меньшей толщины, и катионные вакансии в оксиде преимущественно занимает цинк, что препятствует проникновению кобальта в шпинель.

3. Прогнозные оценки для реакторов ВВЭР позволяют предположить значительное уменьшение мощности доз от оборудования в течение года при дозировании цинка в теплоноситель 1-го контура и соответствующее улучшение показателей противорадиационной защиты персонала.

Список использованной литературы

1. Программа по водно-химическому режиму для атомных электростанций с водоохлаждаемыми реакторами. Специальное руководство по безопасности № SSG-13. Вена : МАГАТЭ, 2014. 46 с.

2. Крицкий В. Г., Родионов Ю. А., Березина И. Г., Зеленина Е. В., Гаврилов А. В., Шукин А. П., Федоров А. И., Щедрин М. Г., Галанин А. В. Формирование и удаление отложений в 1-м контуре АЭС с ВВЭР. С.-Пб : ООО «Береста», 2011. 308 с.

3. Betova I., Bojinov M., Kinnunen P., Lundgren K., Saario T., Research Report VTT-R-05511-11, 2011, VTT, Espoo, Finland, p. 39.

4. Lister, D. Activity transport and corrosion processes in PWRs. *Nuclear Energy*, 32, 1993. P. 103—114.

5. Stellwag B., Haag J., Markgraf B., Preiksche D., Wolter D. Short-term and Long-term Effects of Zinc Injection on RCS Chemistry and Dose Rates at Siemens PWR Plants, in Proc. Int. Conf. Water Chemistry of Nuclear Reactor Systems, Oct. 2004, San Francisco, EPRI, Paper 2.

6. Звіт про науково-дослідну роботу: розрахунок показників безпеки за 2015 рік, в рамках підтримки інтегральної системи нагляду / ДНТЦ ЯРБ. К., 2016. 108 с.

References

1. Chemistry Programme for Water Cooled Nuclear Power Plants, Specific Safety Guide No. SSG-13 [Programma po vodno-khimicheskomu rezhimu dlia atomnykh elektrostantsii s vodookhlazhdaiemyimi reaktorami. Spetsialnoie rukovodstvo po bezopasnosti No. SSG-13], Vienna, IAEA, 2014, 46 p.

2. Krytskiy, V. G., Rodionov, Yu. A., Berezina, I. G., Zelenina, Ye. V., Gavrilov, A. V., Shchukin, A. P., Fiodorov, A. I., Shchedrin, M. G., Galanin, A. V. (2011), “Forming and Removal of Sediments in the Primary System of NPP with VVER” [Formirovaniie i udaleniie otlozhenii v 1-m konture AES s VVER], Saint Petersburg, Beresta, 308 p. (Rus)

3. Betova, I., Bojinov, M., Kinnunen, P., Lundgren, K., Saario, T., (2011), “Research Report VTT-R-05511-11”, VTT, Espoo, Finland, p. 39.

4. Lister, D. (1993), “Activity Transport and Corrosion Processes in PWRs”, *Nuclear Energy*, 32, pp. 103—114.

5. Stellwag, B., Haag, J., Markgraf, B., Preiksche, D., Wolter, D. (2016), “Short-Term and Long-Term Effects of Zinc Injection on RCS Chemistry and Dose Rates at Siemens PWR Plants”, Proc. Int. Conf. Water Chemistry of Nuclear Reactor Systems, San Francisco, EPRI, Paper 2.

6. Research and Development Report, Calculation of Safety Performance Indicators for 2015 Within the Integrated Oversight System [Zvit pro naukovo-doslidnu roboty: rozrakhunok pokaznykiv bezpeky za 2015 rik, v ramkakh pidtrymky intehralnoi systemy nahliadu], SSTC NRS, 2016, 108 p. (Ukr)

Получено 27.12.2016.