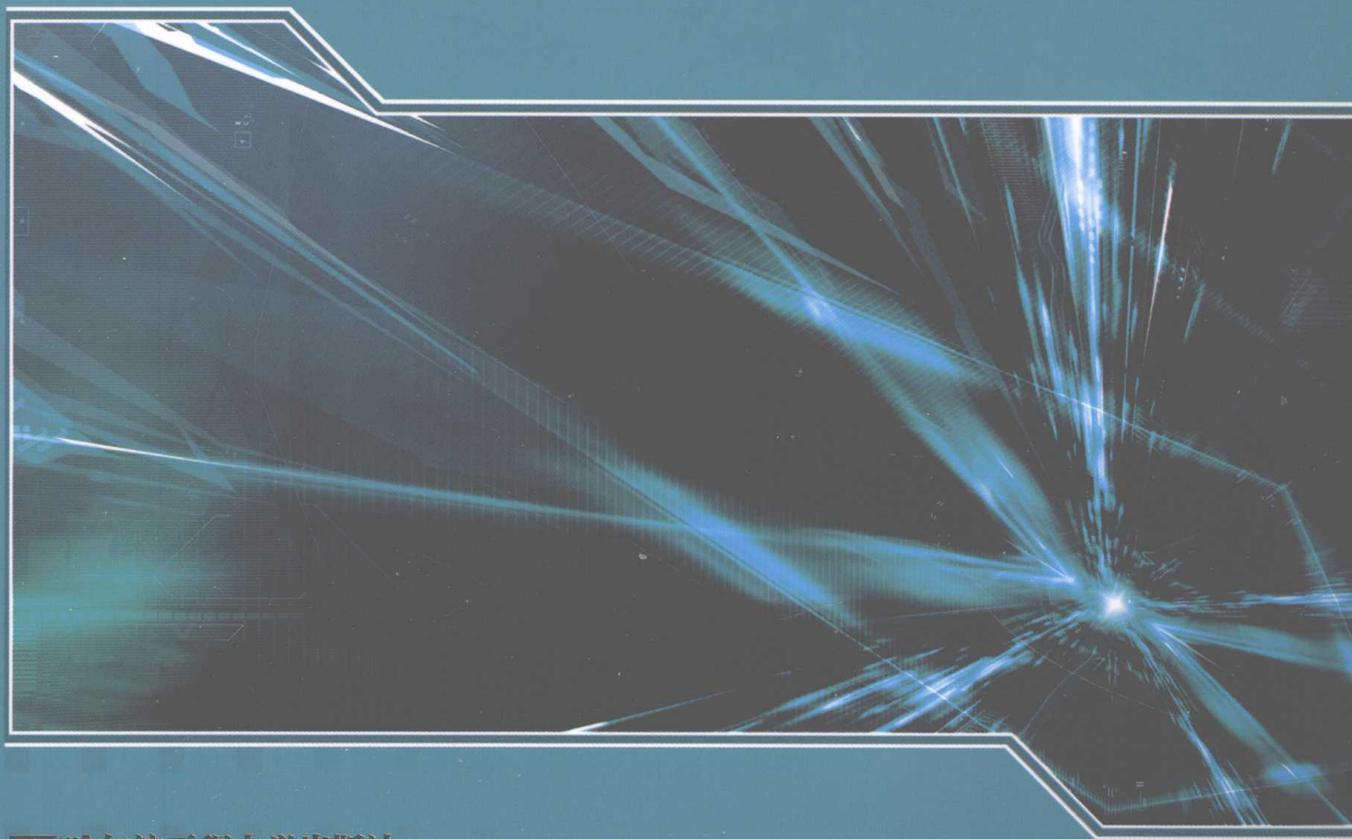




国防特色教材·核科学与技术

压水反应堆水化学

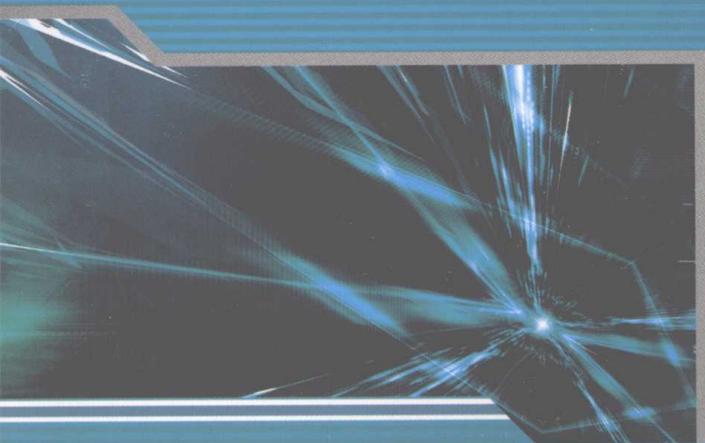
云桂春 成徐州 编著



 哈尔滨工程大学出版社
Harbin Engineering University Press

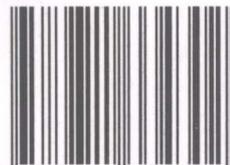
北京航空航天大学出版社 北京理工大学出版社
哈尔滨工业大学出版社 西北工业大学出版社

责任编辑/石 岭
封面设计/桉梓文化



上架建议：理工 核科学

ISBN 978-7-81133-430-2



9 787811 334302 >

定价：38.00元



国防特色教材·核科学与技术

压水反应堆水化学

云桂春 成徐州 编著

哈尔滨工程大学出版社

北京航空航天大学出版社 北京理工大学出版社
哈尔滨工业大学出版社 西北工业大学出版社

内容简介

本书基于水化学与反应堆系统各功能部件之间的相互关系,着重介绍了作为传热介质和慢化剂的水的化学、物理特性与核性质,放射性物质的来源,结构材料的腐蚀与腐蚀产物的行为,冷却剂水在辐射场下的辐解行为与注氢保持还原性化学环境,反应性的化学补偿与 pH 控制剂的效应。本书较详细地论述了压水堆电站的水化学管理与水化学和放射化学监测;讨论了降低辐射剂量的去污技术与其他强化措施(优化水化学管理、改进材质、注锌等);介绍了放射性废物的来源及放射性废液处理工艺的基本原理与使废物最小化的发展概况。最后简单介绍了反应堆事故条件下放射性核素的化学行为。

本书可作为核电站设计和运行各专业以及核反应堆工程专业的本科生、研究生教材,也可供从事反应堆设计、研究、运行的技术人员和大学生、研究生参考。

图书在版编目(CIP)数据

压水反应堆水化学/云桂春,成徐州编著. —哈尔滨:
哈尔滨工程大学出版社,2009.5

ISBN 978-7-81133-430-2

I. 压… II. ①云…②成… III. 压水型堆-水化学
IV. TL421.053

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2009)第 088890 号

压水反应堆水化学

云桂春 成徐州 编著

责任编辑 石岭

*

哈尔滨工程大学出版社出版发行

哈尔滨市南岗区东大直街 124 号 发行部电话:0451-82519328 传真:0451-82519699

<http://press.hrbeu.edu.cn> E-mail: heupress@hrbeu.edu.cn

哈尔滨工业大学印刷厂印刷 各地书店经销

*

开本:787×960 1/16 印张:18.5 字数:340千字
2009年7月第1版 2009年7月第1次印刷 印数:1000册

ISBN 978-7-81133-430-2 定价:38.00元

前 言

核能发电对经济发展和保护环境的重要性日益增加。截至 2005 年,全世界商业运行的核电站共有 441 座,发电量为 381 GWe,其中压水堆为 268 座,发电量 249 GWe,加压重水堆 40 座,发电量 22 GWe。迄今为止,对核能发电贡献最大的是以天然水作为中子慢化剂和冷却剂的轻水反应堆(包括压水堆与重水堆),尤以轻水压水堆居多,约占 61%;重水压水堆约为 9%。

电站运行过程中,由中子诱发的重核裂变能量生产电力的同时,在反应堆中积累大量由不同化学元素组成的放射性同位素,由周期表中最轻的元素、中等质量的裂变元素到超铀元素。这些放射性核素对电站工作人员和人类生存环境构成潜在的危险,在不同运行工况下都必须将其限制在安全范围内。为此,需了解压水堆在各种运行工况下可能发生的化学反应和产生的放射性核素的性质与行为。

作为核电站堆运行的重要组成部分,水化学与堆的固态核燃料、液相冷却剂和安全壳自由空间的放射化学反应之间有着不可分割的联系。水化学涉及电站主要设备的可靠性、燃料的完整性、辐射场管理和电站运行的经济持久性等,是整体核安全的重要组成部分。采用系统工程方法对电站水化学进行管理和优化,保持电站的总体经济性,已成为当今核电站水化学管理的重要战略目标。

本书参照美国核动力堆放射化学培训教材、轻水堆核电站放射化学专著、核反应堆系统水化学国际会议和国际水化学会议有关论文、大亚湾核电站的相关技术要求以及编者的授课讲稿,在清华大学核能与新能源技术研究院院长张作义教授鼓励和多位专家的大力支持下编写而成,可供核电站设计与运行人员、反应堆工程专业学生参考。

错误之处恳请指正。

编 者

2009 年 1 月

目 录

第 1 章 水的结构与特性	1
1.1 水在压水堆中的作用	1
1.1.1 冷却剂	1
1.1.2 慢化剂	2
1.2 水的组成与结构	3
1.3 水的物理、热力学性质与核性质	4
1.4 水的化学性质	8
1.4.1 水的离解与 pH	8
1.4.2 无机物、气体在水中的溶解	9
1.4.3 酸碱容量	12
1.5 水的电性质	12
1.5.1 电导率	12
1.5.2 氧化 - 还原电位	13
1.6 本章小结	13
复习思考题	13
第 2 章 压水堆放射性物质的来源	14
2.1 来自燃料中的裂变产物	14
2.1.1 裂变产物由燃料芯块逸出的途径	15
2.1.2 裂变产物释入燃料间隙中	16
2.1.3 裂变产物由燃料包壳缺陷向冷却剂的释放	17
2.2 来自燃料污染物的裂变产物	18
2.3 裂变产物释放方式的表征	19
2.3.1 活度释放率	20
2.3.2 一回路冷却剂中裂变产物稳态活度浓度	21
2.3.3 估算破损燃料棒数目	23
2.3.4 功率过渡期间裂变产物释放	24
2.4 压水堆的活化产物	28
2.4.1 活化腐蚀产物	28
2.4.2 水和杂质的活化产物	29
2.5 压水堆二回路冷却剂系统中的裂变产物	34

2.6 本章小结	36
复习思考题	36
第3章 压水堆冷却剂的辐射化学	37
3.1 水的辐射分解反应	38
3.1.1 辐解初级产额	41
3.1.2 影响水辐射分解的因素	41
3.1.3 氘化水的辐解	43
3.1.4 水的主要辐解产物	44
3.2 主冷却剂的辐射分解反应	47
3.2.1 纯水在反应堆中的分解与复合	47
3.2.2 硼酸水溶液的辐射分解	48
3.2.3 加氢抑制水的辐射分解	49
3.2.4 一回路冷却剂中氢与氧的行为	52
3.3 临界氢浓度	52
3.3.1 溶解氢浓度较低的优点	53
3.3.2 临界氢浓度的研究结果	54
3.4 辐解从破损燃料产生氢	55
3.5 本章小结	55
复习思考题	56
第4章 结构材料的腐蚀与腐蚀产物的行为	57
4.1 锆合金的腐蚀特点及影响因素	59
4.1.1 影响锆合金腐蚀的因素	60
4.1.2 锆合金的应力腐蚀	64
4.1.3 芯块与包壳的相互作用(PCI)	65
4.2 奥氏体不锈钢的腐蚀特点及影响因素	65
4.2.1 不锈钢的应力腐蚀	66
4.2.2 影响不锈钢应力腐蚀破裂的因素	67
4.2.3 不锈钢的晶间腐蚀	69
4.2.4 点腐蚀与缝隙腐蚀	70
4.2.5 辐射诱发的 304 型不锈钢的损伤	71
4.2.6 微生物诱发的腐蚀(MIC)	71
4.3 镍基合金的腐蚀特点及影响因素	73
4.3.1 苛性应力腐蚀与耗蚀	73
4.3.2 晶间腐蚀	74
4.4 锆铌合金	75

4.5 蒸汽发生器传热管束的腐蚀	76
4.5.1 凹陷	77
4.5.2 点腐蚀	77
4.5.3 耗蚀	78
4.5.4 晶间腐蚀	78
4.5.5 应力腐蚀	79
4.5.6 疲劳	79
4.5.7 微振磨损	79
4.5.8 侵蚀/腐蚀	79
4.6 腐蚀产物的溶解与沉积	81
4.6.1 压水堆中腐蚀污染物的积累	84
4.6.2 腐蚀产物的释放	87
4.6.3 腐蚀产物在堆芯的表观停留时间	89
4.7 本章小结	90
复习思考题	91
第5章 反应性的化学补偿和 pH 控制剂	92
5.1 引言	92
5.2 可溶性化学毒物的控制	94
5.3 硼酸及其水溶液的主要物理化学性质	96
5.3.1 硼酸及其溶液的组成	97
5.3.2 硼酸在水溶液中的电离	97
5.3.3 硼酸水溶液的物理化学性质	98
5.4 氢氧化锂	104
5.4.1 钠、钾、铷和铯的氢氧化物	104
5.4.2 氢氧化锂	105
5.5 氢氧化铵	110
5.5.1 冷却剂中铵的辐射合成与分解	110
5.5.2 氢氧化铵的物理化学性质	111
5.6 本章小结	112
复习思考题	114
第6章 压水堆核电站的水化学管理	115
6.1 前言	115
6.2 一回路的水化学管理	117
6.2.1 正常运行工况下的水化学管理:一回路冷却剂水质指标与限值	120
6.2.2 非正常化学工况	132

6.2.3	反应堆启动时的水化学管理	133
6.2.4	停堆时的放射化学管理	134
6.3	一回路侧水的化学与放射化学监测	140
6.3.1	取样程序	141
6.3.2	一回路冷却剂取样系统	141
6.3.3	实验室分析(过滤)	143
6.3.4	含有低放射性活度的高纯水在线过滤取样	144
6.3.5	放射性活度浓度测定	144
6.4	二回路的水化学管理	147
6.4.1	正常运行工况下的水化学管理	148
6.4.2	美国压水堆核电站二回路水化学控制进展	157
6.5	CANDU 重水堆的水化学管理	160
6.5.1	主冷却剂回路	160
6.5.2	慢化剂	162
6.5.3	腐蚀	163
6.5.4	二次侧水化学	165
6.6	WWER-1000 压水堆的水化学管理	168
6.6.1	反应堆冷却剂系统	168
6.6.2	二回路系统水化学	171
6.6.3	田湾核电站各系统的水质标准	172
6.6.4	蒸汽发生器给水与排污系统	172
6.6.5	放射性废液处理系统	173
6.6.6	放射性废液排放系统	174
6.7	欧洲压水堆(EPR)简介	174
6.8	AP1000 的水化学管理	176
6.9	本章小结	181
	复习思考题	182
第7章	反应堆去污技术	183
7.1	化学去污技术	184
7.1.1	化学去污的基本概念	184
7.1.2	化学去污需考虑的因素	187
7.1.3	核电站化学去污实例	189
7.2	超声波去污技术	193
7.2.1	先进的超声波燃料净化工艺	194
7.2.2	利用先进的超声波技术净化蒸汽发生器二次侧	194
7.3	电化学去污	195

7.4 核定去污经济效益的一般性考虑	196
7.4.1 去污费用的估算	197
7.4.2 人·Sv 费的估算	198
7.5 进一步降低辐射场的措施	199
7.5.1 注锌	199
7.5.2 职业照射剂量率	202
7.6 使用 ¹⁰ B 富集的硼酸减少腐蚀	203
7.7 本章小结	204
复习思考题	205
第 8 章 反应堆排水与放射性废物处理	206
8.1 反应堆排水	206
8.1.1 冷却剂循环净化系统(化学和容积控制系统)	206
8.1.2 硼回收系统	209
8.1.3 可复用的冷却剂	211
8.1.4 反应堆排水的来源	213
8.2 放射性废物处理	214
8.2.1 放射性废液处理系统	218
8.2.2 二回路放射性废水处理	223
8.2.3 反应堆和乏燃料水池冷却水处理系统	223
8.2.4 其他废液	224
8.3 放射性废液处理工艺的基本原理	225
8.3.1 过滤	225
8.3.2 蒸发	226
8.3.3 离子交换	227
8.4 废物小量化促进水处理技术的发展	236
8.4.1 膜技术	237
8.4.2 选择性无机离子交换剂	244
8.5 本章小结	247
复习思考题	249
第 9 章 反应堆事故条件下的放射化学	250
9.1 设计基准事故	250
9.1.1 失水事故	250
9.1.2 裂变产物从破损燃料释入一回路	252
9.1.3 裂变产物在安全壳中的行为	254
9.2 发生严重事故时放射性核素的化学与行为	258
9.2.1 从燃料释放的裂变产物	258
9.2.2 安全壳内放射性核素的化学行为	260

9.2.3 碘	262
9.3 本章小结	277
9.3.1 设计基准事故	277
9.3.2 严重事故	278
复习思考题	280
参考文献	281

第 1 章 水的结构与特性

1.1 水在压水堆中的作用

核能发电为人类开辟了一条重要的能源途径。工业规模应用的核电站有压水堆(Pressurized Water Reactor, 简称 PWR)、沸水堆(Boiling Water Reactor, 简称 BWR)、重水堆(Heavy Water Reactor, 简称 HWR)、高温气冷堆(High Temperature Gas-cooled Reactor, 简称 HTGR)和快中子增殖堆(Fast Breeder Reactor, 简称 FBR)等。商用核电站以压水堆和沸水堆为主。我国的核电发展技术路线在 20 世纪 80 年代确定走压水堆道路。我国正在运行的大亚湾核电站、广东岭澳核电站、秦山一期、二期、三期(PHWR)、田湾核电站,以及根据我国核电发展中长期规划,到 2020 年要建成核电装机容量 4 000 万 kW,加上 1 800 万 kW 的在建电站均为 PWR 型。各种类型反应堆无一例外地与水有着各种不可或缺的密切关系。在压水堆和重水堆中,水用作冷却剂和慢化剂;在换料和燃料储存过程中用作屏蔽材料;在安全注射和安全喷淋系统中确保反应堆事故下的安全以及配成水溶液可对设备进行化学去污等。

1.1.1 冷却剂

反应堆核裂变反应产生的裂变热,通常利用流体循环的方法进行适当冷却。这类流体除作为冷却剂之外,还兼有慢化剂的功能。

在反应堆中,大约有 90% 的堆芯发热量集中于燃料之内,所以冷却的着眼点在燃料上。除了燃料中的核裂变发热之外,其他部分也因吸收 γ 射线和中子慢化等原因而发热。因此,对慢化剂、控制棒、反射层以及热屏蔽等也应当给予适当的冷却。

在选择与评价反应堆所用的冷却剂时,必须把反应堆作为一个整体来考虑。判断冷却剂是否理想,通常以下述几点为基础。

1. 热交换与传热系数大

为了降低燃料和包壳的最高温度,要求冷却剂的热交换与传热系数大。这样燃料表面温度就能控制得较低。传热系数除了取决于冷却剂的导热系数等固有物理性质外,还随着流量、管道的形状及尺寸的不同有很大变化。

2. 在较低压力下获得高温

液体及其饱和蒸汽在系统内的压力和温度的关系受饱和压力曲线所制约,所以除了液态金属那样的高沸点液体外,若想获得高温,就不得不在高压下运行。

3. 化学稳定性好

要求冷却剂在高温下不变质,并且不腐蚀反应堆结构材料。冷却剂和材料的相容性取决于冷却剂纯度的控制情况、工作温度、压力和流速等条件。

4. 辐照稳定性好

冷却剂会因射线的照射而分解,特别是经过辐射分解后能产生氢、过氧化氢、氧和自由基等,所以应当在冷却剂内预先加入少量的氢,以抑制辐射分解。

5. 核性能良好

从中子经济上看,希望冷却剂的中子吸收截面要小。热堆(如轻水堆)要求冷却剂慢化能力要大些,快堆则相反,要求越小越好。慢化能力强,可以简化反应堆的结构。

6. 其他

冷却剂应该价格便宜,能确保供应量,并且操作处理方便。

水除了可以较好地满足上述要求外,还具有比热容大、高流速下压降较小的特点,成本低且易得,因此在反应堆工程中广泛用作传热介质、慢化剂和各类型反应堆的屏障。轻水($^1\text{H}_2\text{O}$)和重水($^2\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$)分别用作压水堆和重水堆的冷却剂和慢化剂。

1.1.2 慢化剂

降低中子速度的过程称为慢化。除前苏联设计的压水堆使用石墨作慢化剂外,其他国家设计的堆均用 H_2O 或重水 D_2O 作慢化剂。俄罗斯设计的压水堆也用水作为慢化剂。

中子与不稳定的铀核碰撞发生裂变,释放的中子一般能量在 1 MeV 左右。中子能量在 1 eV 左右时才接近室温下的热能(周围分子的平均能量),热堆裂变核发生裂变的概率最大使反应堆能有效地运行。为了维持自持式链式裂变反应,必须使裂变释放的中子减速或慢化。减速的中子称为热中子,使用慢化剂产生热中子的堆称为热堆。

水是一种良好的慢化剂,其中子俘获截面为 0.66 b,散射截面为 44.4 b。水分子中的氢原子质量与一个中子的质量十分接近,氢原子作为靶核与中子发生碰撞,将中子的动能传给慢化剂的原子,慢化剂被加热,慢化的中子则继续与铀核反应引起裂变。但是水对中子的吸收相当有效,使用轻水作慢化剂将吸收相当多的中子,只剩下很少的中子同燃料中少量 ^{235}U 反应,使

天然铀不可能达到临界。所以,轻水堆需使用浓缩铀(^{235}U 一般介于3%至5%之间)。

重水堆使用 D_2O 作慢化剂。氘是氢的稳定同位素,氘核中含有一个中子和一个质子,氢只含一个质子。重水与轻水相比在化学性质方面稍有改变,但在核性质上明显不同。例如,重水慢化中子量是轻水的1/8,但宏观吸收截面(即吸收概率)是轻水的1/600,使重水慢化比(散射截面与吸收截面的比值,可有效测量慢化剂的质量)比轻水高80倍。重水对中子的吸收截面很小,不易吸收中子,可能使核裂变释放的所有中子被慢化和与 ^{235}U 反应,使用天然铀即可维持临界。

压水堆一回路系统是一个封闭的系统。反应堆在启动运行、稳态运行、停堆过程中,由于裂变产物的释放、结构材料腐蚀产物和作为冷却剂和慢化剂的水本身及其中所含杂质与添加剂(硼酸、氢氧化锂、氢)在堆芯中子场作用下被活化,以及水吸收射线能量后形成的辐射分解链式反应,作为冷却剂的水构成一个十分复杂的既含痕量放射性核素又包含常量元素及其化合物与反应物的动态的化学体系。在此体系中,水的结构特性、物理特性、热力学特性、核特性和化学特性在压水堆一回路系统水化学与材料的兼容性和堆芯外辐射场的降低方面发挥重要的作用。

1.2 水的组成与结构

水的化学式为 H_2O ,水分子的形状大体可用一个四面体(有四个侧面的三角形锥体)表示,氧在中心,氢离子位于两个顶点处。氧和每个氢离子之间占据着一对电子,一个电子由氢提供,另一个由氧提供。由于氧原子的外电子壳层有6个电子,按此排布则剩下4个未共享电子,占据朝向四面体其他两个顶点的轨道(每个轨道上有两个电子),构成如图1.1所示的结构。

虽然形成氢-氧键的电子为两个原子共享,但并非均一的共享(氧对电子比氢更具吸引力)。水分子总体呈电中性(不是离子),但在局部范围内存在有限的电荷,即在靠近每一个氢原子处有一个约0.24 esu(静电单位,简称esu)的正电荷,与氢原子相对的氧原子侧有一个约0.48 esu的负电荷。由于电荷是分开的,所以水分子具有极性。

正负电荷的不均匀分布称为偶极。氢与相邻水分子中氧的静电吸引作用形成氢键。水分子之间形成的氢键是构成水分子四面体结构的主要原因,如图1.2和1.3所示。

极性水分子在外电场或离子的作用下会发生定向排列,即荷正电的一端(氢)指向电场的负极或阴离子;荷负电的一端(氧)指向电场正极或阳离子,从而减弱外电场或阴阳离子之间的作用力。

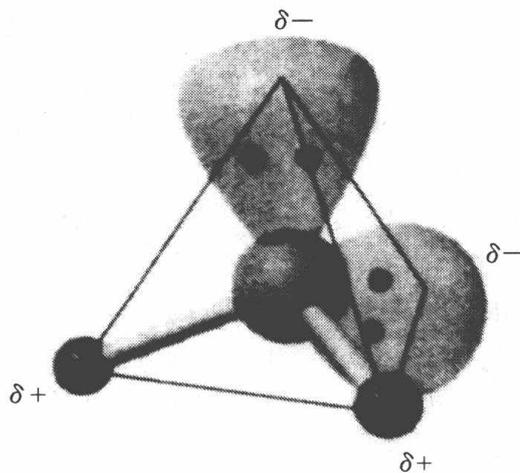


图1.1 水分子的典型结构和电荷分布

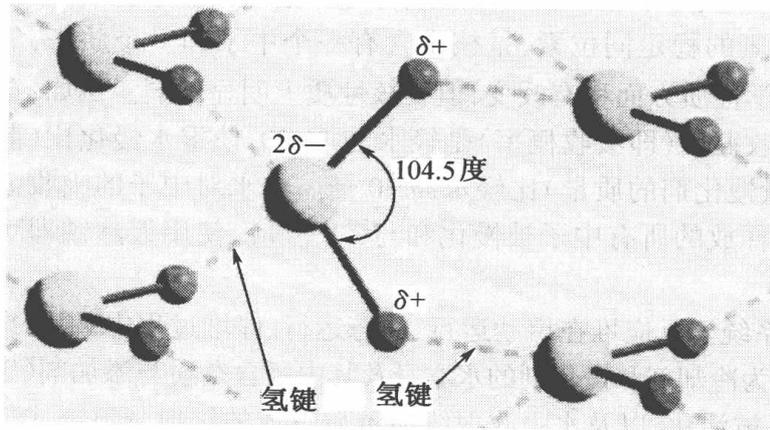


图 1.2 液态和固态水中荷正电的氢原子和荷负电的氧原子之间形成的氢键

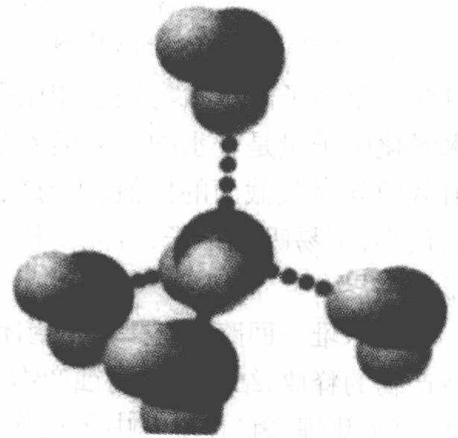


图 1.3 水分子间的氢键

由于极性水分子与其他分子或离子之间相互作用——水合作用,使水溶液中的分子或离子被水分子层层包围,即形成水合分子或水合离子,以aq表示,如离子型氯化钠溶解时,受极性水分子作用 Na^+ 变成水合钠离子 $\text{Na}^+(\text{aq})$, Cl^- 变成水合氯离子 $\text{Cl}^-(\text{aq})$ 。

离子型化合物在水中易以阴、阳离子形式存在;反之,阴阳离子在水中不易结合。所以,水是离子型化合物的良好溶剂。

在反应堆中,轻水主要用作冷却剂、慢化剂和屏蔽材料;重水用作冷却剂和慢化剂。由于水所特有的性质,其在溶解、腐蚀、化学反应以及射线辐射效应等方面将产生各种各样的现象。

1.3 水的物理、热力学性质与核性质

轻水($^1\text{H}_2\text{O}$)在常温常压下为无色、无味的液体; 1 cm^3 纯水在 $4\text{ }^\circ\text{C}$ 下的质量为 $1.000\ 0\ \text{g}$; $1\ \text{g}$ 纯水升高 $1\text{ }^\circ\text{C}$ 所需热量为 $4.184\ 0\ \text{J}(1.000\ 0\ \text{cal})$ ^①; 水的热稳定性好,生成热为 $-285.8\ \text{kJ/mol}$; 在 $2\ 000\ \text{K}$ 的高温下离解百分数仅为 0.588% ; 水的比热容为 $75.3\ \text{J}\cdot\text{mol}\cdot\text{K}^{-1}$; 在一个标准大气压下,水的沸点为 $100\text{ }^\circ\text{C}$,凝固点(冰的熔点)为 $0\text{ }^\circ\text{C}$; 温度变化时水分子发生相变(如液态变成气态),但水分子的结构不变,如图 1.4 所示。在 $1\sim 4\text{ }^\circ\text{C}$ 温度范围内,水表现出反膨胀性,且在 $4\text{ }^\circ\text{C}$ 时体积最小,密度最大,为 $1\ \text{g/cm}^3$ 。

水分子中氢和氧原子的质子是由同位素构成的,氢的同位素有 ^1H , $^2\text{H}(\text{D})$ 和 $^3\text{H}(\text{T})$, 氧的同位素包括 ^{16}O , ^{17}O 和 ^{18}O 等。普通水中氢(^1H)的原子质量为 1,而被质量为 2 的氘($^2\text{H}/\text{D}$)取代生成的水称为重水,一般用 $^2\text{H}_2\text{O}$ 或 D_2O (氧化氘)表示,密度为 $1.1\ \text{g/cm}^3$ 。表 1.1 列出 $^1\text{H}_2\text{O}$ 与 D_2O 的物理性质。

① $1\ \text{cal} = 4.186\ 8\ \text{J}$,下同

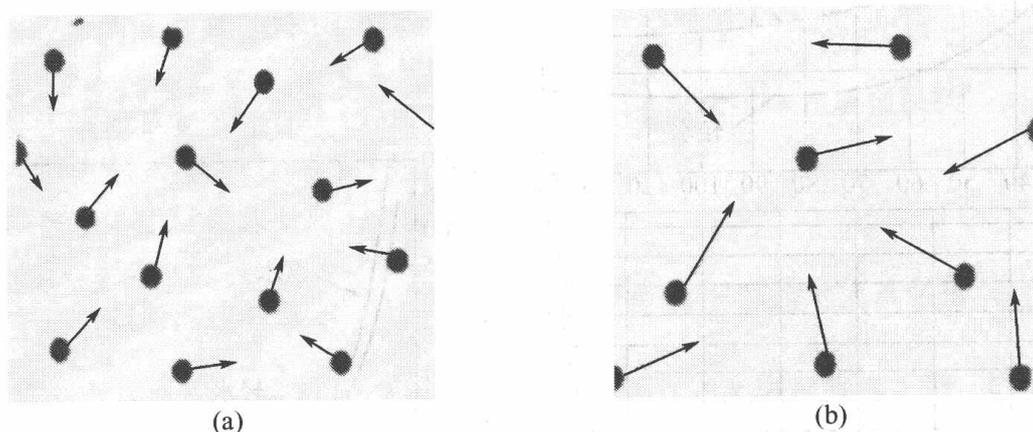


图 1.4 水由液态转化为气态的相变图

(a)液态颗粒;(b)气态颗粒

表 1.1 $^1\text{H}_2\text{O}$ 与 D_2O 的物理性质

物理性质	D_2O	H_2O
熔点/ $^{\circ}\text{C}$	3.82	0.0
沸点/ $^{\circ}\text{C}$	101.42	100.0
密度/(g/mL), 20 $^{\circ}\text{C}$	1.105 6	0.998 2
最大密度的温度/ $^{\circ}\text{C}$	11.6	4.0
55 $^{\circ}\text{C}$ 黏度/(mPa·s)	1.107	0.890 3
表面张力/(dyn/cm), 25 $^{\circ}\text{C}$	71.93	71.97
熔解热/(J/mol)	6.343	6.012
汽化热/(J/mol)	45.485	44.024
pH, 25 $^{\circ}\text{C}$	7.41	7.0
体积/(cm^3/mol)	55.3	55.0
临界常数温度/ $^{\circ}\text{C}$	374.1	371.1

由于水分子有很大的极性,同时分子间形成氢键,分子间的吸引力较强,因此水的熔点、沸点高,具有高汽化热和比热容,能吸收大量热能。重水比普通水的密度大 10.6%,同时具有较高的熔点与沸点、较高的黏度及较高的最大密度温度,表明重水比普通水有更独特的化学结构。重水形成氢键的范围更广泛,而且由 ^2H 形成的氢键比由 ^1H 形成的氢键作用力更强。图 1.5 给出了轻水和重水的比热容。

轻水与重水的某些物理特性分别示于图 1.6 ~ 图 1.12 中。表 1.2 列出了轻水和重水的核性质。

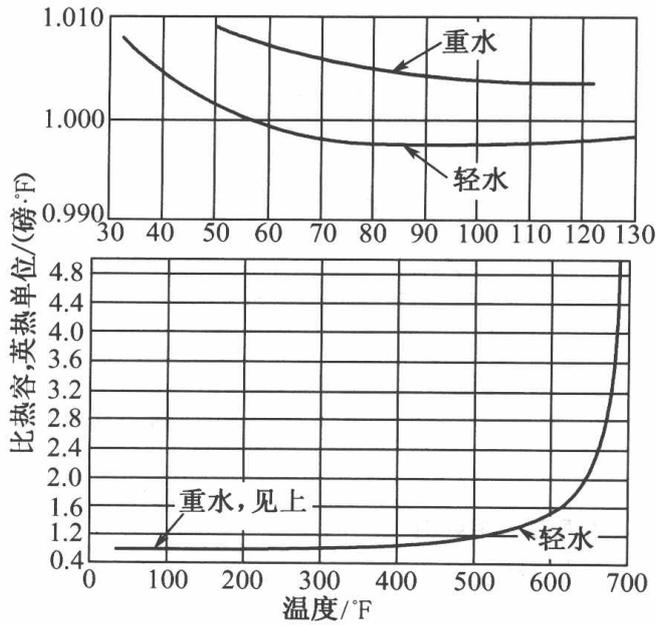
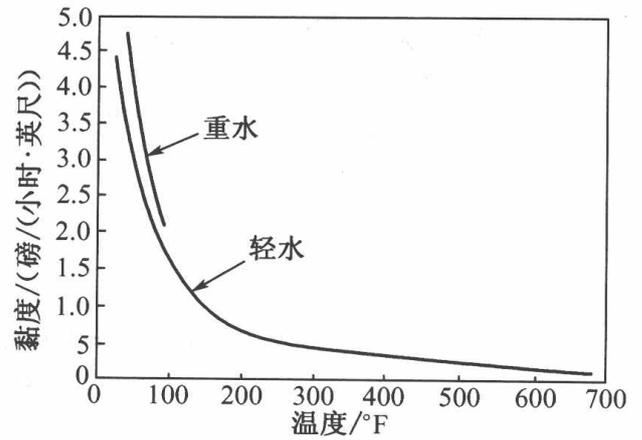
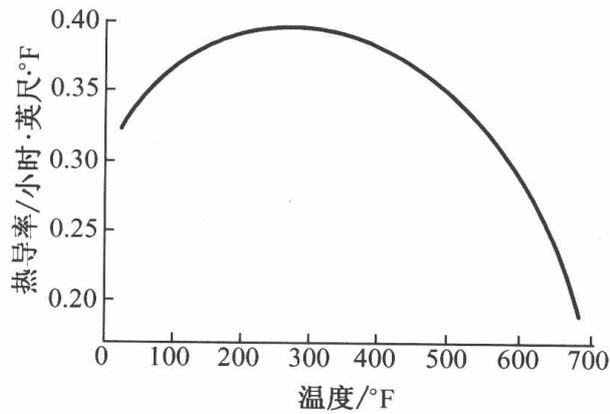
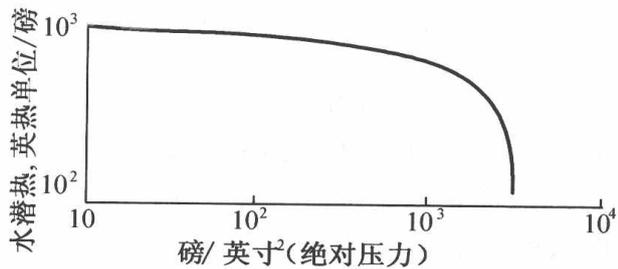
图 1.5 轻水和重水的比热容^①图 1.6 轻水和重水的黏度^②图 1.7 轻水(液体)的热导率^③

图 1.8 轻水的蒸发潜热

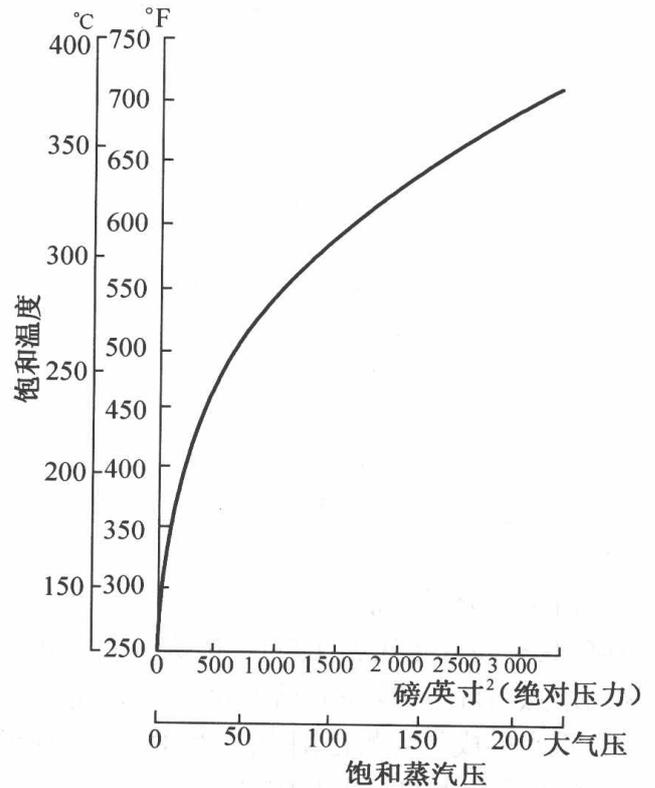


图 1.9 轻水的蒸汽压

① 比热容: 1 英热单位/磅·°F = $2.388 \times 10^{-4} \text{ J}/(\text{kg} \cdot \text{K})$; °F = 5/9 °C

② 黏度: 1 lb/(ft·h) = $4.13379 \times 10^{-4} \text{ Pa} \cdot \text{s}$

③ 1 英热单位 = 1.06 kJ

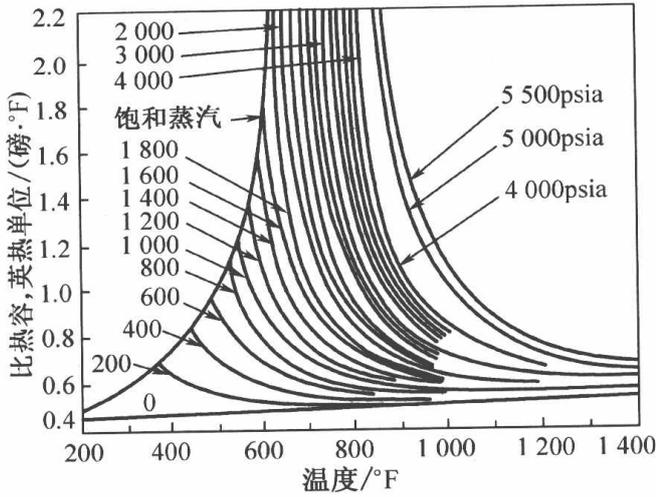


图 1.10 轻水蒸气的比热

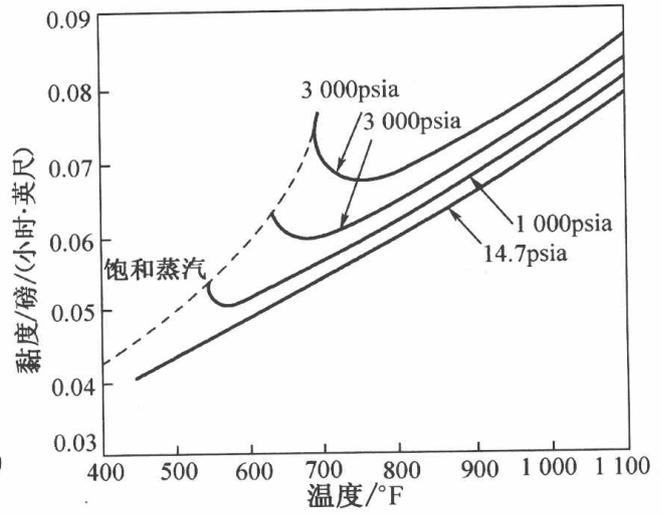


图 1.11 轻水蒸气的动态黏度

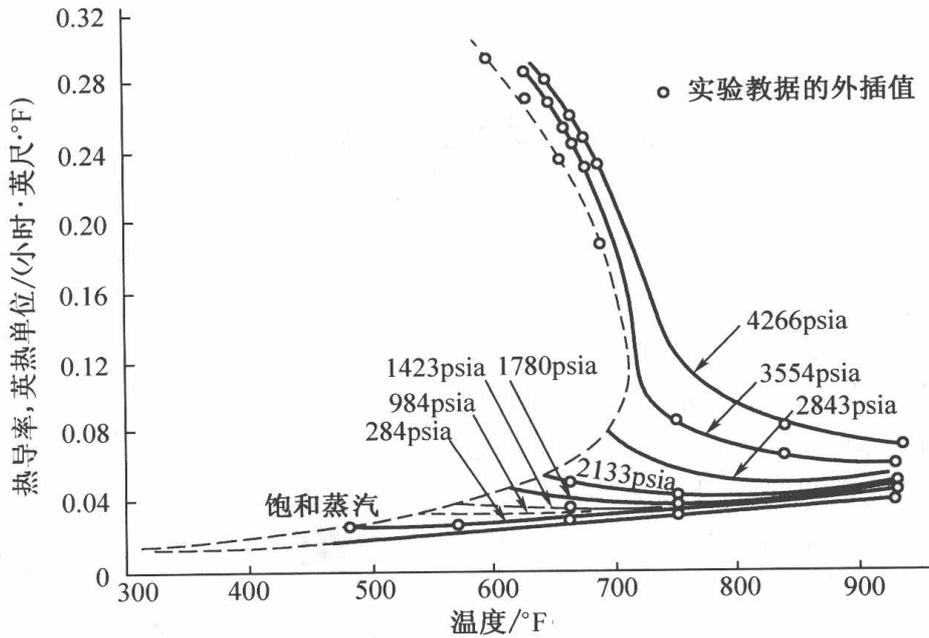


图 1.12 轻水蒸气的热导率

① psia = psi; 1 psi = 0.89 kPa

表 1.2 轻水与重水的核性质

	轻水	重水
丰度/%	99.984 9 ~ 99.986 1	99.984 9 ~ 99.986 1
分子量	18.016	18.016
20 °C 分子密度/cm ⁻³	0.334 × 10 ²⁴	0.334 × 10 ²⁴
2 200 m/s 中子宏观吸收截面, $\sum a/cm^{-1}$	0.022 0	0.000 040
热中子扩散面积, L ² /cm ²	8.12	
对于重水: 0.13% H ₂ O		13 500
水吸收校正		25 000
$L^2 = 2/3 \sqrt{\pi} \sum a \sum tr$		24 000
热中子宏观运移截面, $\sum tr/cm^{-1}$	2.10 $2/3 \sqrt{\pi} \sum a L^2$	0.395
中子散射角度的平均余弦/ μ	0.34	0.15
超热中子宏观散射截面, $\sum s/cm^{-1}$	1.49	0.349
超热中子宏观慢化截面, $\xi \sum a/cm^{-1}$	1.38	0.178

1.4 水的化学性质

1.4.1 水的离解与 pH

在纯水中有些水分子发生水解或离解反应生成 H⁺ 和 OH⁻ 离子。与所有的平衡反应一样, 水的离解是可逆的, 可用下式表示:



溶解的 H⁺ 离子极不稳定, 与单个水分子或水分子团结合, 形成 H₃O⁺, H₅O₂⁺ 或 H₇O₃⁺, 如图 1.13 所示。最常见的 H₃O⁺ 称为水合氢离子, 即



水解不完全是水分子分解, 也就是 H⁺ 离子从一个水分子转移到另一个水分子中, 即

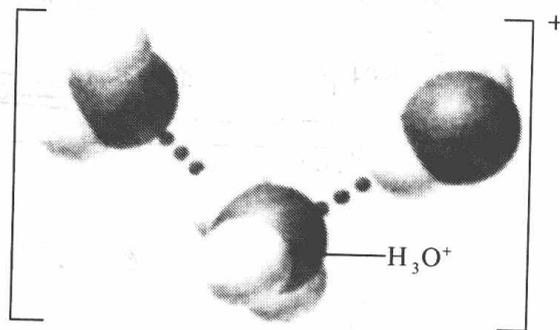


图 1.13 一个水合 H⁺ 通过氢键与其他两个水分子结合在一起



水的离解平衡式为

$$\frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]} = K \text{ 或 } [\text{H}^+][\text{OH}^-] = K[\text{H}_2\text{O}] \quad (1.4)$$

几乎在所有的溶液中, H_2O 的活度接近 1.0, 因此不考虑 H_2O 的平衡常数, 则 $K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-]$, 称为水的离子积。在 25 °C 下按纯水离解平衡中各物质的基本热力学数据可得出

$$K_w = 1.0 \times 10^{-14} \quad (1.5)$$

若水中溶有少量其他物质, 作为稀溶液来说仍可近似地按纯水考虑, 水的离子积也近似地与别的平衡常数一样, 不随平衡组成而变。例如, 往水中加入少量的 H^+ 或 OH^- , 尽管 H^+ 或 OH^- 浓度发生变化, 但达到平衡时二者的乘积不变, 即在室温左右的稀溶液满足离解平衡式:

$$K = \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]} = 1.0 \times 10^{-14} \quad (1.6)$$

在中性溶液中, H^+ 离子浓度与 OH^- 离子浓度均为 1×10^{-7} mol/L, 这意味着 10^7 L 水中含有 1 mol H^+ 离子和 OH^- 离子。pH 值以氢离子浓度的负常用对数值表示, 即

$$\text{pH} = -\lg(\text{H}^+) = \lg \frac{1}{(\text{H}^+)} \quad (1.7)$$

例如, 溶液中 $[\text{H}^+]$ 浓度为 4.8×10^{-8} mol/L, 溶液的 $\text{pH} = -\lg(4.8 \times 10^{-8}) = 7.32$ 。由于水的离解是个吸热(焓增)过程, 故水的离子积随温度升高而增大, 如表 1.3 所示。

表 1.3 不同温度时水的离子积

$t/^\circ\text{C}$	18	25	60	100	150	250	300	350
$K_w/10^{-14}$	0.64	1.0	8.9	61	220	6 600	6 400	4 700
纯水 pH	7.10	7.00	6.54	6.10	5.83	5.59	5.60	5.66

纯水分子的离解随温度升高而增加, pH 值则随之降低, 如图 1.14 所示。

1.4.2 无机物、气体在水中的溶解

无机物是指单质和化合物。无机固体化合物大多数是离子型或强极性的化合物, 它们受极性水分子的作用, 或多或少发生溶解。任何物质进入水溶液时, 体系的能量都发生变化。以物质 A 为例, 当其进入溶液时, 水分子之间的氢键断开, 随着分子重排形成空穴, 使溶质 A 进入。固体物 A 分子与另一 A 分子结合的键在离解前也断开, 使 A 与 H_2O 形成 A - H_2O 键, 分子 A 则广泛地分散于溶液(稀溶液)中, A - A 键可略而不计。分子 A 的溶解趋势随生成很强的 A - H_2O 键而增强, 随未溶解固体中存在很强的 A - A 键而减少。因此, A - A 键与 A - H_2O

键能很好地显示出物质A的可溶性。一般认为溶解度小于 $0.01 \text{ g}(100 \text{ g H}_2\text{O})^{-1}$ 为难溶, 溶解度为 $0.01 \sim 0.1 \text{ g}(100 \text{ g H}_2\text{O})^{-1}$ 为微溶, 溶解度大于 $0.1 \text{ g}(100 \text{ g H}_2\text{O})^{-1}$ 为易溶。碱金属元素的多数化合物易溶于水, 如 NaCl 为易溶; 而碱土金属元素的某些化合物, 如 CaSO_4 为微溶, SrSO_4 , BaSO_4 为难溶。

大多数盐和金属氢氧化物的晶体是由阴离子和阳离子构成的, 溶于水后, 应全部以水合阴离子和水合阳离子的状态存在, 即 100% 离解。但由于阴离子和阳离子彼此吸引, 并在其周围形成荷异电离子的“离子氛”, 有时阳离子与阴离子还缔合成“离子对”, 从而使离子不能完全自由移动, 所以实验测得的离子浓度(称为有效离子浓度或活度)比理论上的离子浓度低。因此, 离解度定义为已离解的物质的量或浓度占起始的物质的量或浓度的百分数。离解度或电离度以 α 表示, 通常将浓度为 0.1 mol/L , 离解度大于 60% 的电解质称为强电解质, 离解度在 1% 左右的称为弱电解质, 离解度居中的称为中强电解质。绝大多数无机化合物在水溶液中的离解度小于 100%。

盐的水解实质上是盐的溶解阴离子所荷电荷通过静电反应与相邻水分子(正电荷面向负电荷)的结合, 如图 1.15 所示。

在任何情况下, 有利的静电反应数远超过不利的静电反应(正电荷对正电荷, 负电荷对负电荷)数, 因而溶解离子处于稳态, 使所有离子成为亲水性的, 也会使此类离子以高浓度存在于溶液中。

中性溶质也能以与离子相同的方式和相邻水分子结合, 但结合力较低。另外, 非极性分子一般只同水分子弱结合, 因此中性分子的亲水性随分子极性增强而增大。

有些离子与水接触后, 很可能与其结合的化合物断键被水分子包围处于非常稳定的状态, 不太可能参与任何反应。离子型化合物 NaCl 的钠离子与氯离子就具有这种行为。

离子在气相中极不稳定, 在正常环境条件下气体中的离子浓度极低, 所以离子在气体中以中性分子存在。而溶液呈中性是溶解阳离子的总正电荷与溶解阴离子的总负电荷完全平衡的结果。

水中含有气体氧、二氧化碳和氢气时, 它们在水中的溶解度与分压和温度有关。图 1.16, 1.17, 1.18 给出了氧气和氢气在水中的溶解度。图 1.19 给出了几种惰性气体在一个大气压和低于 $100 \text{ }^\circ\text{C}$ 的水中的溶解度。

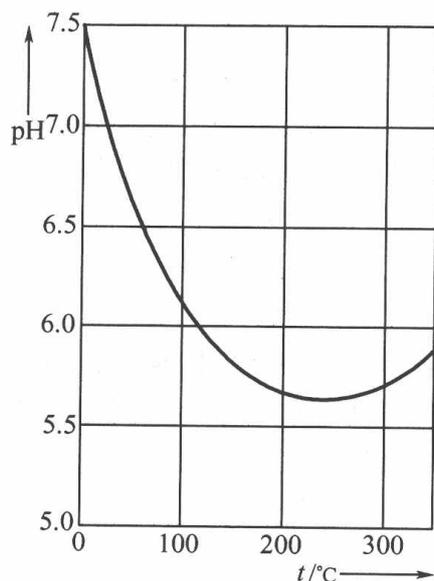


图 1.14 纯水 pH 与温度的关系

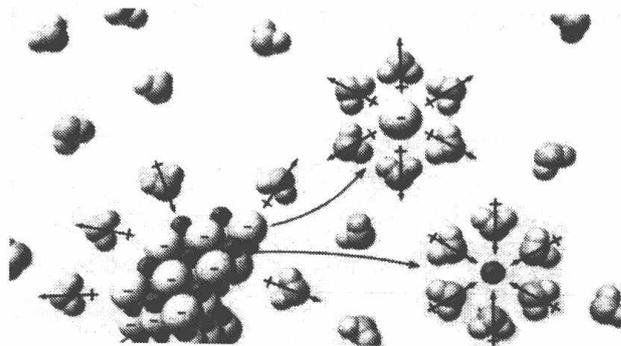


图 1.15 水分子分布在离子周围促进盐的溶解

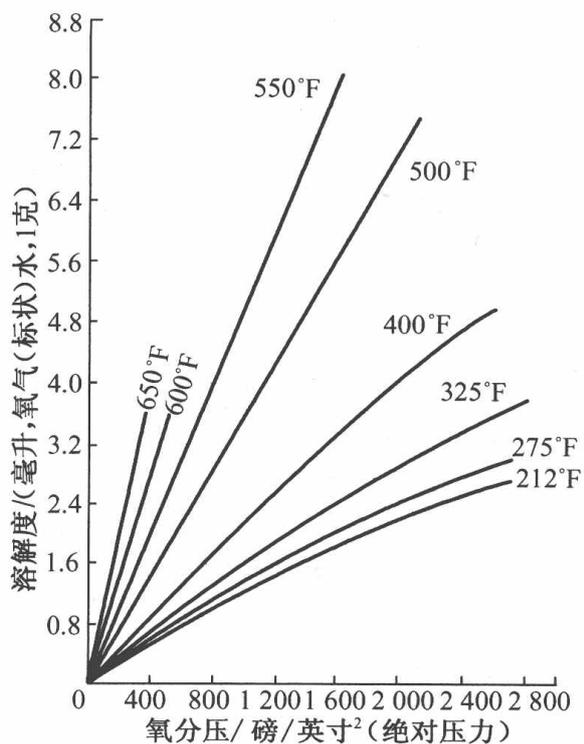


图 1.16 氧在水中的溶解度^①

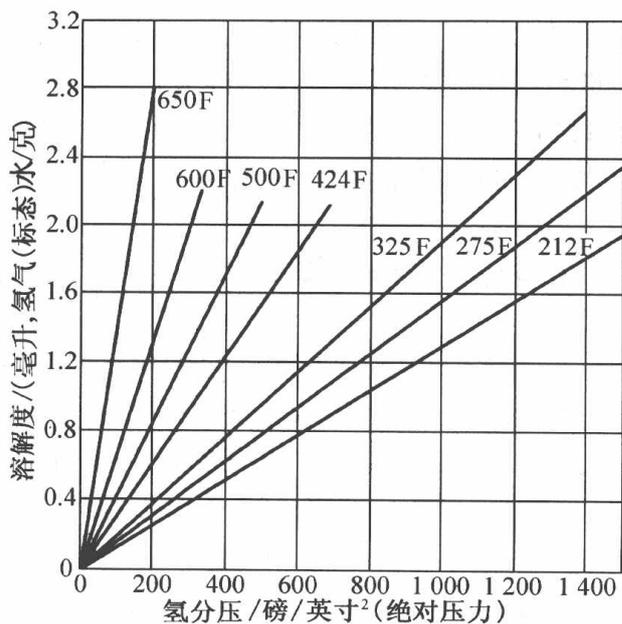


图 1.17 氢在水中的溶解度

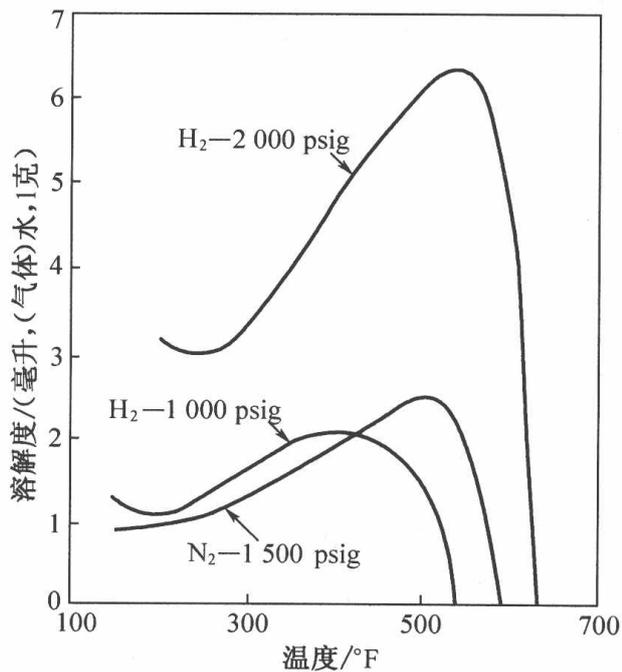


图 1.18 H₂ - 水系和 N₂ - 水系的溶解度^②

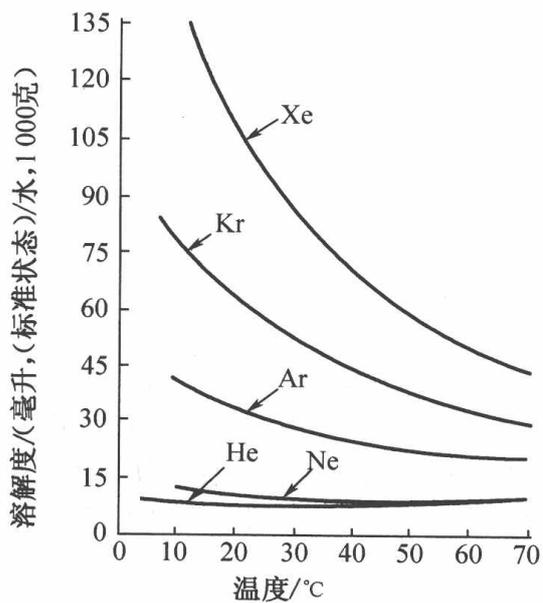


图 1.19 惰性气体在水中的溶解度

① 分压 1 lb/in² (1 磅/英寸²) = 6.894 76 × 10³ Pa

② psig = psi; psi = 0.89 kPa

金属和水反应生成氧化物、氢氧化物或水合氧化物,溶解度的数值即表示这类固态产物与水中溶解物之间的平衡关系。一般来说,金属在纯水中的溶解度非常低,约 1 ppm^①。在反应堆系统中应考虑的氧化物的生成自由能见图 1.20。图中还给出了在 3 000 磅/英寸² 压力下水(液体)和超临界蒸汽的曲线。

1.4.3 酸碱容量

采用常规酸/碱滴定法测定的酸碱容量是用酚酞试纸(P)或甲基橙试纸(M)作为滴定终点的指示剂,其颜色改变分别出现在 pH 8.2 和 pH 4.3。现已分别用 AC(AC 8.2 与 4.3)和 BC(BC 8.2 与 4.3)取代,单位为 mmol/L,可用于评价水的碱度。

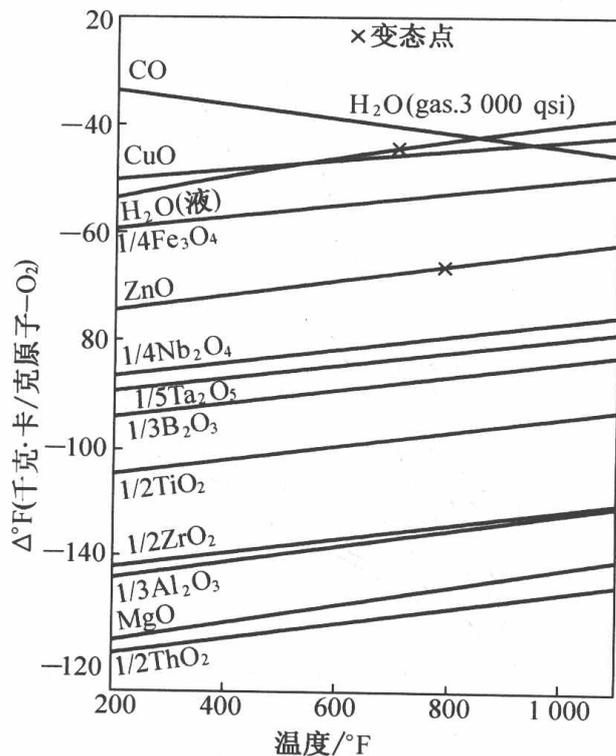


图 1.20 各种氧化物的生成自由能

1.5 水的电性质

1.5.1 电导率

电导率是物质传送电流的能力,在液体中常以电阻的倒数,即电导来衡量其导电能力的大小。电阻率的倒数称为电导率。电导率是评价水质的一个很重要的参数。它能反映出水中存在电解质的程度,与水中所含盐分的多少呈一定关系,含盐分越少,电导率越高。电导率的测定受离子浓度、单位电荷数(内聚力或价态)、离子迁移率、黏度、水的介电常数和水温等因素的影响。表 1-4 给出了一些离子在 25 °C 时的当量电导。

① ppm = 1×10^{-6} , 下同

表 1.4 一些离子在 25 °C 的当量电导

阳离子	$\lambda_0[(S/cm)/(mol/L)] \cdot 10^3$	阴离子	$\lambda_0[(S/cm)/(mol/L)] \cdot 10^3$
H ₂ O ⁺	349.8	OH ⁻	198
Li ⁺	38.7	Cl ⁻	76.3
Na ⁺	50.1	Br ⁻	78.4
K ⁺	73.5	I ⁻	76.8
NH ₄ ⁺	73.4	NO ₃ ⁻	71.4
Ag ⁺	61.9	CH ₃ COO ⁻	40.9
Mg ²⁺	53.1	SO ₄ ²⁻	79.8
Ca ²⁺	59.5	CO ₃ ²⁻	70.0
Ba ²⁺	63.6	HCO ₃ ⁻	44.5
Fe ³⁺	68.0		

1.5.2 氧化 - 还原电位

材料与水之间的氧化 - 还原电位对材料的腐蚀起一定作用,氧化与还原同时发生。氧化 - 还原电位会影响材料表面保护膜的形成。倘若已知系统中可能发生的氧化 - 还原反应,就可判断可能存在的腐蚀过程。据此可采用适当的水化学控制来减少腐蚀。

1.6 本章小结

由于水分子的结构特性,使其具有高汽化热和比热容,能吸收大量热能。作为压水堆/重水堆的冷却剂,可以有效地载出燃料棒产生的热量,在较高温度下将热能转化为电能。同时水作为传热介质能将冷停堆期间产生的热量传递给余热排出系统。

H₂O 与 D₂O 分子中的氢原子作为靶核吸收中子,用作中子慢化剂和反射层,维持铀核的自持式链式裂变反应。水分子具有很强的极性,用作溶剂能溶解大量的 H₃BO₃,并保持可溶中子毒物浓度的均匀性,用于堆反应性的化学补偿控制;溶解 LiOH 作为一回路冷却剂的 pH 控制剂,与硼配合减少腐蚀,使高温水化学与材料相容,保持燃料包壳与堆结构材料的完整性。

复习思考题

1. 水在压水堆中有什么作用?
2. 水分子的结构与特性如何?
3. 纯水的 pH 与水温之间的依附关系如何?
4. 为什么说水的电导是衡量水质的一个很重要的指标?

的放射源。

放射性核素不断由裂变和中子活化产生,又不断因衰变而减少。在定期换料过程中,大量放射性物质随乏燃料从堆芯取出,经过几个换料周期后,堆芯放射性物质将程度不同地处于某种平衡状态。表 2.2 给出了一座 100 万 kW 水冷反应堆换料前堆芯放射性累积量。

表 2.2 堆芯放射性累积量

裂变产物		钢系元素	
放射性元素	累积量/MCi	放射性元素	累积量/MCi
^3H	0.30	U	1 816
Kr	325	Pu	34.9
Xe	680	Am	1.14
Cs	595	其他	1 761
Sr	526	合计	3 614
I	1 017	结构材料活化产物	
Zr, Nb, Mo, Te, Ru, Rb, Pb, Ag, Cd, In, Sn, Sb	1880	Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Zr, Nb, Sb	12.9
稀土元素	4 140	三项总计	≈ 15 600
其他	3 333		
合计	11 970		

2.1.1 裂变产物由燃料芯块逸出的途径

1. 裂变反冲

裂变赋予两个裂片以很大的动能(总动能为 167 MeV),使其能够在燃料基体中沿着相反的方向穿过一段距离(1 μm ~ 10 μm 之间)。它们在穿过基体中的反冲距离约 10 μm 后,一般静止于 UO_2 微晶内。95%的裂变碎片动能转化为电子阻止本领,只有极少部分引起晶格破损。如果裂变反应在燃料表面几微米深处发生,则裂变核有可能借助本身的反冲能量脱离燃料基体。同时,反冲核还会破坏燃料晶体,将途中遇到的 UO_2 分子击出。原来积累在这些分子晶格中的挥发性裂变产物就被夹带出来(称为击穿释放)。显然,无论是反冲核自身的释放,还是击穿释放,都与燃料温度无关,仅与裂变率、燃料及燃料的表面积成正比。当温度低于 600 ~ 800 $^{\circ}\text{C}$ 时,裂片核扩散十分缓慢,击穿释放是造成裂变产物逸出的主要原因。

2. 扩散

裂变主要是在燃料基体深部发生的,裂片核从反冲状态静止下来以后,其运动受扩散规律的支配。扩散是热运动过程,扩散系数随温度升高呈指数函数增加。许多裂变产物(特别是气体和挥发性裂变产物)不溶于 UO_2 ,而是在 UO_2 中处于一种饱和状态;此外,燃料本身也是由许多 UO_2 微晶烧结成的非均匀的具有很多间隙的多孔陶瓷体,故不能简单地用经典扩散理论描述。

核素的扩散逃逸过程较缓慢,只有稳定和长寿的裂变产物才有可能通过扩散全过程,短半衰期核素的逸出率与其半衰期有关,半衰期越短逸出率越低。

2.1.2 裂变产物释入燃料间隙中

正常运行时,即使在低燃耗水平下运行,由于中子辐照和热负荷,燃料的结构也会发生很大变化,最明显的是在燃料芯块的径向和轴向形成不规则的网状裂纹,从而导致热的芯块中心和冷的包壳之间形成温度梯度。裂纹的效应之一是使芯块的实际表面积增大,而表面积制约气体裂变产物逃逸到间隙。对标准轻水堆条件下运行的乏燃料棒所做的大量金相检验的统计结果发现,芯块的表面积为 $210 \sim 230 \text{ mm}^2/\text{gUO}_2$,而且与燃耗关系不大。新鲜的燃料芯块的表面积只有大约 $50 \text{ mm}^2/\text{g}$ 。图 2.1 给出了辐照燃料芯块形成的裂纹。

反应堆满负荷运行时,进入破损燃料棒的冷却剂由于间隙中的温度比冷却剂高而转化为蒸汽。挥发性裂变产物或裂变产物在间隙内经化学反应转化为挥发性核素时才有可能从间隙连续进入冷却剂。反之,蒸汽压很低的裂变产物在间隙环境下只有在满功率运行、液态冷却剂与燃料芯块直接接触发生反应时才能到达冷却剂中。

在堆负荷逐渐减少的过程中,燃料芯块的表面温度和间隙中的温度同时降低。停堆阶段一回路冷却剂运行压力维持在 16 MPa 左右。因此,在限定的功率水平以下时,间隙的蒸汽气氛瓦解,使液态水进入燃料棒。此时间隙中的沉积物被温度约为 $300 \text{ }^\circ\text{C}$ 的液态水浸出。溶解的裂变产物碘和其他可溶性裂变产物通过扩散作用经过破口直接进入冷却剂。

通常认为,挥发性裂变产物从氧化物燃料芯块释放的主要机制是扩散,根据 Booth 提出的等当量球形模型,Beck 给出了求解球形燃料中挥发性裂变产物扩散方程,其中考虑了裂变产物在球形燃料中的产生与裂变。在堆运行期间半衰期长的放射性裂变产物与球形(G)外未衰

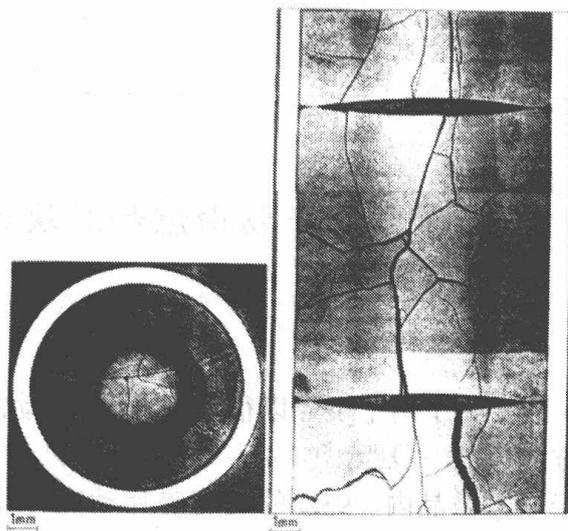


图 2.1 辐照燃料芯块形成的裂缝

变的原子份额达到平衡值,即

$$G = 3[1/\sqrt{\mu} \coth(\sqrt{\mu}) - 1/\mu] \quad (2.1)$$

式中 $G = \frac{\lambda N}{B}$ ——在燃料间隙中处于平衡状态下的未衰变的原子份额;

B ——在球形内裂变产物生成率,原子/s;

N ——在燃料间隙中累积的未衰变原子数;

λ ——衰变常数, s^{-1} ; 且 $\mu = \lambda a^2/D = \lambda/D'$;

a ——等当量球的半径, cm;

D ——扩散系数, cm^2/cm ; 且 $D' = D_0/a^2 \exp(-Q/RT) \cdot [100(\frac{MWd}{t})/28\ 000]$; 其中

D_0 ——扩散系数限值, cm^2/s ;

Q ——扩散活化能, $cal/(g \cdot mol)$;

R ——气体常数, $(cal/deg) \cdot (g \cdot mol)$;

T ——绝对温度, K;

MWd/t ——燃料的燃耗。

对于小 G 值($\approx 5\%$), 即 $\mu > 100$, 有

$$G = 3\left[\frac{D'}{\lambda_i}\right]^{1/2} \quad (2.2)$$

或

$$\frac{\lambda_i N_i}{B_i} = 3\left[\frac{D'}{\lambda_i}\right]^{1/2} \quad (2.3)$$

下标 i 表示在平衡状态下的核素 i , 核素 i 释入燃料间隙的释放率为

$$R_i^0 = \lambda_i N_i = 3B_i \left[\frac{D'}{\lambda_i}\right]^{1/2} \quad (2.4)$$

为方便起见, 用下式表达:

$$R_i^0 = F(p) Y_i \lambda_i^{-1/2} \quad (2.5)$$

式中, $F(p) Y_i = 3B_i D^{-1/2}$, 单位为原子/s; $F(p)$ 为裂变率, 与功率和扩散系数有关, 单位为裂变/s; Y_i 为核素 i 的裂变产额, 一般按 U-235 热中子裂变计算, 但在高燃耗燃料的情况下, 还应考虑 Pu-239 的贡献。

2.1.3 裂变产物由燃料包壳缺陷向冷却剂的释放

挥发性裂变产物由破损的燃料包壳释入堆冷却剂的释放率按下式求得:

$$\frac{dN_i}{dt} = R_i^0 - \lambda_i N_i - \nu_i N_i - \varphi \sigma_i N_i \quad (2.6)$$

式中 N_i ——在燃料间隙中核素的存量, 原子数;

ν_i ——逃逸时间常数, s^{-1} ;

$R_i = F(p) Y_i \lambda_i^{-1/2}$;

$\varphi\sigma_i$ ——燃耗率, s^{-1} 。

当 $t \rightarrow \infty$ 时, 对式(2.6)积分后得到:

$$N_i = \frac{F(p) Y_i \lambda_i^{-1/2}}{\lambda_i + \nu_i + \varphi\sigma_i} [1 - e^{-(\lambda_i + \nu_i + \varphi\sigma_i)t}] \quad (2.7)$$

$$N_i = F(p) Y_i \frac{\lambda_i^{-1/2}}{\lambda_i + \nu_i + \varphi\sigma_i} \quad (2.8)$$

$$N_i \nu_i = F(p) Y_i \frac{\nu_i \lambda_i^{-1/2}}{\lambda_i + \nu_i + \varphi\sigma_i} \quad (2.9)$$

$$A_i = N_i \nu_i \lambda_i = F(p) Y_i \frac{\nu_i \lambda_i^{-1/2}}{\lambda_i + \nu_i + \varphi\sigma_i} \quad (2.10)$$

除 Xe-135 外, 燃耗率中 $\varphi\sigma_i$ 一般都很小; Xe-135 的 $\varphi\sigma$ 值为 $8.9 \times 10^{-5} s^{-1}$, 比 Xe-135 的衰变常数 ($2.1 \times 10^{-5} s^{-1}$) 大。逃逸时间常数值取决于燃料破损大小和在燃料间隙中的连通情况, 两者均未有明确的界定。一般挥发性裂变产物的 ν 值范围为 $10^{-9} \sim 10^{-7} s^{-1}$ 。

若 $\nu \gg \lambda$, 则

$$A_i = F(p) Y_i \lambda_i^{1/2} \quad (2.11)$$

若 $\nu \ll \lambda$, 则

$$A_i = F(p) Y_i \nu_i \lambda_i^{-1/2} \quad (2.12)$$

应注意, 如果有一个以上的破损燃料棒, 并且破损大小不同, 则预示裂变产物释放的模型不能应用。

2.2 来自燃料污染物的裂变产物

即便堆芯内没有破损的燃料棒, 堆芯结构材料和锆合金包壳被天然铀污染和包壳外表面被浓缩铀污染, 在反应堆功率运行期间也会成为裂变产物的来源。裂变产物的反冲范围约在 $10 \mu m$ 以内, 因此只有在锆合金包壳外表面 $10 \mu m$ 以内发生的裂变, 才能使裂变产物进入到冷却剂中。偏保守的假定, 裂变核有一半经反冲逃逸到冷却剂中, 另一半隐藏在基体材料中, 于是可用下式计算释放到冷却剂中的活度:

$$A_i = \frac{1}{2} F(p)' Y_i \lambda_i \quad (2.13)$$

式中, A_i 为来自燃料污染物的活度释放率, 单位为 Bq/s; $F(p)'$ 为污染的可裂变物质(“外来的”燃料)的裂变率, 单位为裂变/s, 与功率呈函数关系。

2.3 裂变产物释放方式的表征

堆芯中有破损燃料棒存在时,一回路冷却剂中的惰性气体以 ^{133}Xe 和 ^{135}Xe 为主,尤其在冷却剂除气系统不运行的情况下如果堆芯中出现额外的破损燃料棒,则氙同位素的活度浓度迅速响应。因此,要求在较短的时间间隔内定期分析以便及时采取措施。除从破损燃料棒释放 ^{133}Xe 与 ^{135}Xe 外,由 ^{133}I 与 ^{135}I β -衰变构成冷却剂中 ^{133}Xe 与 ^{135}Xe 的第二个来源。对冷却剂总活度浓度的贡献取决于从燃料棒释放出的裂变产物惰性气体与裂变产物碘同位素的比值。

裂变产物氙同位素中寿命较短的 $^{85\text{m}}\text{Kr}$, ^{87}Kr 与 ^{89}Kr 的活度浓度在主冷却剂不除气运行时,其活度浓度一般比 ^{133}Xe 低1~2个数量级,非常短寿的Kr与Xe的重裂变产物(质量数>89和137)的活度浓度极低,对总的裂变惰性气体活度浓度贡献很小。长寿的 ^{85}Kr 在冷却剂中蜕变很少,其活度水平与若干因素有关,主要由破损燃料棒的燃耗所决定。由于 ^{85}Kr 的半衰期很长,在主冷却剂中 ^{133}Xe 与 ^{85}Kr 的比值在不同的PWR电站大不相同,一般介于50~200之间。裂变产物惰性气体同位素 $^{85\text{m}}\text{Kr}$, ^{87}Kr , ^{88}Kr , ^{133}Xe 和 ^{135}Xe 也可作为评价堆芯燃料棒破损数目和破损类型的指示剂。

一回路冷却剂中裂变产物碘同位素的活度浓度水平与堆芯燃料棒破损数目和开口大小有关。碘的活度主要由 ^{131}I 和 ^{133}I 贡献。短寿的 ^{132}I , ^{134}I 和 ^{135}I 处于较低的活度浓度水平, ^{132}I 的半寿期比其前体(^{132}Te)短,其释放行为很大程度上受Te的物理化学性质制约,质量数大于135的短寿碘同位素在冷却剂中的活度浓度很低,长寿的 ^{129}I 的活度浓度也极低,只在放射性废物处理中予以考虑。

PWR在稳态运行状态下积累在净化系统离子交换床上的碘活度在达到蜕变平衡后不随时间变化,于是一回路(核燃料外侧)中的碘浓度分配在时间和数量上不变。冷却剂中 ^{131}I 占3.5%,有96.5%持留在离子交换树脂上; ^{133}I 占25%,75%被离子交换树脂吸附; ^{135}I 占52%,有48%持留在树脂上。

此外,碘同位素中除 ^{129}I 外,主冷却剂中其他碘同位素用 γ 谱仪很容易测量,故在压水堆中一般通过测量一回路冷却剂中碘的活度来判断燃料的完整性。

堆芯中有燃料棒破损时,裂变产物Cs同位素也以较高的活度浓度出现在主冷却剂中,主要是 ^{137}Cs 伴随中子活化稳定的裂变产物 ^{133}Cs 生成的 ^{134}Cs 。由于 ^{134}Cs 活度随燃料元件照射量(燃耗)而增加(与燃料照射量的平方成正比)的速度比燃料中的 ^{137}Cs 快,故 ^{134}Cs 与 ^{137}Cs 的比值随燃料照射量增加而增大。测量冷却剂中 $^{137}\text{Cs}/^{134}\text{Cs}$ 的值也可用来估算破损燃料元件的燃耗。

其他裂变产物,如碱金属、碱土金属和稀土族元素以及新生成的超铀元素都非常紧密地结合到 UO_2 晶格上,处于低蒸汽压状态,在水中的溶解度很小,在任何情况下一回路冷却剂中这类裂变产物和活化产物都比碘和铯同位素的活度浓度低3~4个数量级。

冷却剂中超铀元素Np与Pu的活度浓度极低,在锕系元素中 α 活度浓度以 ^{242}Cm 居首。分

析冷却剂中总 α 活度(除测量发射 γ 射线的 Ce 以外)也是跟踪破口较大的燃料棒破损进展情况的一种有效方法。

2.3.1 活度释放率

压水堆中燃料的性能一般通过分析一回路冷却剂中碘的活度来鉴别。测量 I-131 活度水平的目的是估算燃料棒破损数,而测量 I-131/I-133 的比值则是为了判断破损类型。从破损燃料释放的活度可用式(2.8)描述。根据逃逸时间常数 ν 的大小,该方程式可简化成下式:

对于 $\nu \gg \lambda$, 有

$$A_i = F(p) Y_i \lambda_i^{0.5} \quad (2.14)$$

对于 $\nu \ll \lambda$, 有

$$A_i = F(p) Y_i \nu \lambda_i^{-0.5} \quad (2.15)$$

从实际出发,假定所有碘同位素的值都是等同的,于是碘同位素释放率比值 I-131/I-133 可由下式估算:

对于 $\nu \gg \lambda$, 有

$$\frac{A_{131}}{A_{133}} = \left[\frac{Y_{131}}{Y_{133}} \right] \left[\frac{\lambda_{131}}{\lambda_{133}} \right]^{0.5} \quad (2.16)$$

对于 $\nu \ll \lambda$, 有

$$\frac{A_{131}}{A_{133}} = \left[\frac{Y_{131}}{Y_{133}} \right] \left[\frac{\lambda_{131}}{\lambda_{133}} \right]^{-0.5} \quad (2.17)$$

保守地假定从破损燃料释放出的碘活度,其活度释放率比值介于两个极限值之间。当释放的活度只来自外来燃料时,活度释放比值可用下式估算:

$$\frac{A_{131}}{A_{133}} = \left[\frac{Y_{131}}{Y_{133}} \right] \left[\frac{\lambda_{131}}{\lambda_{133}} \right] \quad (2.18)$$

在对某一反应堆的碘活度浓度与其他堆作比较时,一般先将下泄流系数归一化为共用值 $\beta = 2 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$,再根据公式 $A_i = C_i W(\lambda_i + \beta)$ 将在下泄流系数为 β 的反应堆中测得的碘浓度归一化为标准浓度 C_i^n 以便作比较,即

$$C_i^n W(\lambda_i + 2 \times 10^{-5}) = C_i W(\lambda_i + \beta) \quad (2.19)$$

或

$$C_i^n = C_i \frac{\lambda_i + \beta}{\lambda_i + 2 \times 10^{-5}} \quad (2.20)$$

同样,浓度也可归一化为同一座反应堆的冷却剂质量 W^n ,且

$$C_i^n = C_i \frac{W(\lambda_i + \beta)}{W^n(\lambda_i + 2 \times 10^{-5})} \quad (2.21)$$

除了用 I-131/I-133 的值判断燃料破损性质外,测量冷却剂中 Cs-137/Cs-134 的值也

可用来估算破损燃料元件的照射量(能耗)。Cs-137 直接从裂变产生,而 Cs-134 是由中子活化 Cs-133 生成的。由于 Cs-134 活度随燃料照射量而增加(与燃料照射量的平方成正比)的速度比燃料中的 Cs-137 快,故 Cs-134 与 Cs-137 的比值随燃料照射量增加而增大。

2.3.2 一回路冷却剂中裂变产物稳态活度浓度

燃料棒破损面积的尺寸相对于其总表面积来说非常小,燃料芯块的体积相对于裂变产物的反冲范围则非常大,裂变产物从其产生位置到达冷却剂需运移一段很长的距离。在运移路途的第一阶段,芯块内形成的裂变产物在热梯度下通过反冲、扩散或迁移到芯块的外部区和间隙,再运移到破损位置,然后进入冷却剂。

考虑到运移的不同阶段,冷却剂中累积的裂变产物活度浓度 A (以 Bq/ml 计)一般可用下式描述:

$$A = \frac{n \cdot f \cdot Y \cdot \gamma \cdot \lambda \cdot E}{(E + \lambda) \cdot (\beta + \lambda) \cdot V} \quad (2.22)$$

式中 n ——破损燃料棒数;

f ——破损燃料棒内平均裂变率, s^{-1} ;

Y ——同位素裂变产额均值;

γ ——芯块到间隙的逃逸率系数, s^{-1} ;

E ——间隙到冷却剂的逃逸率系数, s^{-1} ;

λ ——同位素衰变常数, s^{-1} ;

β ——下泄流系数, s^{-1} ;

V ——冷却剂体积, cm^3 。

整个运移过程需要一定的时间。在运移过程中,短寿放射性核素发生一定程度的衰变,所以进入一回路冷却剂的裂变产物混合物比在燃料芯块中生成的要“老”。某一裂变产物同位素的释放率 R 与其在燃料里的生成率(或出生率) B 的比值可用来度量运移到冷却剂所需的时间。另外,裂变产物的物理与化学性质也会影响运移时间。比较同一元素的两种同位素从破损燃料棒的释放行为时, $R:B$ 比值与它们的衰变常数 λ 有关。某商用电站测量的结果证明,裂变惰性气体同位素氦与氡遵从 $\lambda^{-1/2}$ 的关系。

如果裂变产物产生于冷却剂中细分散或溶解的痕量燃料,在反冲作用下将立即进入液相;当燃料颗粒与裂变产物反冲范围有可比性时,这种运移历程适用于各种情况。此时源强 R 等同于生成率 B ,而且不同裂变产物核素的 $R:B$ 值与其半衰期或衰变常数无关。如果燃料棒表面被制造过程的痕量燃料污染或运行期间被燃料污染,则以同样的作用机制对冷却剂中裂变产物活度水平有所贡献。但当小颗粒燃料沉积在固体表面上时,只有约 50% 生成的裂变产物通过反冲作用进入冷却剂,其余的则移植到基体材料或材料表面的腐蚀产物中。

以铯与其他裂变产物释放为例,研究结果表明,裂变产物从燃料棒间隙向冷却剂连续运移只有裂变产物呈挥发态或者能转化为挥发性的核素(破损尺寸大,液态冷却剂直接与芯块接触

除外)才有可能。

通过不同的堆芯扫气试验观测到从破损燃料棒向冷却剂稳态释放碘,其先决条件是非挥发性的沉积碘转化为挥发性的,蒸汽在有效转化反应中发挥实质性的作用。反应历程可能是在间隙温度 350 ~ 450 °C 下,蒸汽同沉积在间隙内的非挥发性碘反应水解生成 HI,重金属氧化物如 UO_2 , U_3O_8 , ZrO_2 可能起到催化作用。形成的 HI 随蒸汽挥发再经破损燃料棒以恒定的速率进入冷却剂。热力学计算结果表明,破损燃料棒间隙中的 I^- 被辐解产生的 O_2 氧化为 I_2 ,并随蒸汽挥发。放射性碘进入冷却剂后在冷却剂化学条件下立即转化为稳定的化学形态。根据功率过渡期间测量的碘释放量和稳态运行下的源强数据计算得出,压水堆堆芯 ^{131}I 的稳态释放率只有间隙中总量的 10^{-6} s^{-1} 。一回路冷却剂中裂变产物的稳态浓度与燃料棒破损的大小、堆芯中燃料棒破损的数目和下泄净化系统的处理容量有关。根据美国核学会标准委员会颁布的轻水堆主冷却剂中典型的放射性核素浓度,推荐用以下公式来评估压水堆冷却剂系统中预期的稳态 I-131 活度浓度:

$$(\text{I} - 131)(\mu\text{Ci/g}) = 0.003(P/L) \quad (2.23)$$

式中 P ——额定功率(MWt);

L ——下泄流量(GPM = 3.785 L/min)。

碘的活度释放率比值可用下式计算:

$$\frac{A_{131}}{A_{133}} = \frac{C_{131}(\lambda_{133} + \beta)}{C_{133}(\lambda_{131} + \beta)} \quad (2.24)$$

浓度比值则用下式计算:

$$\frac{C_{131}}{C_{133}} = \frac{A_{131}(\lambda_{131} + \beta)}{A_{133}(\lambda_{133} + \beta)} \quad (2.25)$$

置换(2.17)式中的 A_{131}/A_{133} 值,由外来燃料产生的反冲释放浓度比值按下式计算:

$$\frac{C_{131}}{C_{133}} = \left[\frac{Y_{131}}{Y_{133}} \right] \left[\frac{\lambda_{131}}{\lambda_{133}} \right] \left[\frac{\lambda_{133} + \beta}{\lambda_{131} + \beta} \right] \quad (2.26)$$

一般 β 值取 $2 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$,于是可估算来自反冲源的浓度比值,即

$$\left(\frac{C_{131}}{C_{133}} \right)_{\text{反冲}} = 0.065 \quad (2.27)$$

而来自破损燃料的浓度比值可用下式估算:

$$\frac{C_{131}}{C_{133}} = \left[\frac{Y_{131}}{Y_{133}} \right] \left[\frac{\lambda_{131}}{\lambda_{133}} \right]^{0.5} \left[\frac{\lambda_{133} + \beta}{\lambda_{131} + \beta} \right] \quad (2.28)$$

对于大量释放则按下式估算:

$$\frac{C_{131}}{C_{133}} = \left[\frac{Y_{131}}{Y_{133}} \right] \left[\frac{\lambda_{131}}{\lambda_{133}} \right]^{-0.5} \left[\frac{\lambda_{133} + \beta}{\lambda_{131} + \beta} \right] \quad (2.29)$$

对于小量释放,两种释放方式的比值分别为 0.2 和 1.85。可以看出,由于在燃料和燃料间隙中短寿同位素(I-133)衰变较快,活度浓度比值从反冲源的 0.065 到 0.2 或更大,取决于燃料破损的性质与破损大小。借助于测得的冷却剂中 I-131/I-133 浓度比值可判断燃料破损

性质,具体见表 2.3。

表 2.3 燃料破损性质

I-131/I-133 浓度比值	破损性质	说 明
≤0.1	可能无破损	来自外来燃料的释放或燃料污染释放
0.1~0.3	开孔或大裂缝	冷却剂与包壳中的燃料接触
0.3~0.5	小孔眼	扩散释放
≥0.5	针孔或密集的裂纹	活度释放与燃料包壳中的活度处于平衡状态

根据扩散与沉积模型给出的结果,碘和惰性气体释放行为有所不同。碘同位素的逃逸率系数与破损燃料棒的热功率无关,而惰性气体的逃逸率系数与破损燃料棒的热功率成对数相关, $(R:B) \cdot \lambda^{1/2}$ 与线性热功率成直线关系。

2.3.3 估算破损燃料棒数目

估算破损燃料棒数目最实用和准确的方法是将破损燃料归一化的 I-131 浓度(总浓度减去反冲浓度)与过去建立的经验数据进行比较。每根泄漏燃料棒的 I-131 活度浓度见表 2.4。

表 2.4 泄漏燃料棒的 I-131 活度浓度(单位:μCi/kg)

	密集破损 (I-131/I-133 ≥ 0.7)	开口破损 (I-131/I-133 = 0.2 ~ 0.5)
典型的范围	5 1 ~ 10	80 10 ~ 100

应修正外来燃料对 I-131 活度浓度的贡献。测得的 I-134 半衰期为 52.6 分钟,主要直接来自反冲源。I-134 活度可用来修正反冲对 I-131 的贡献。I-131 的反冲份额可按下式计算:

$$\left[\frac{C_{131}}{C_{134}} \right]_{\text{反冲}} = \left[\frac{Y_{131}}{Y_{134}} \right] \left[\frac{\lambda_{131}}{\lambda_{134}} \right] \left[\frac{\lambda_{134} + \beta}{\lambda_{131} + \beta} \right] \quad (2.30)$$

引进 $\beta = 2 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ 后,可知

$$\left[\frac{C_{131}}{C_{134}} \right]_{\text{反冲}} = 0.0194 \quad (2.31)$$

于是,由泄漏燃料产生的 I-131 浓度为

$$(C_{131})_{\text{反冲}} = (C_{131})_{\text{总}} - 0.0194 C_{134} \quad (2.32)$$

I-134 活度释放并非完全来自反冲源,在许多情况下,只有 1/4 ~ 1/2 的 I-134 来自反冲源。

堆芯表面存在的微量铀污染通过反冲释放裂变产物,表征裂变产物的 $R:B$ 值与蜕变常数 λ 无关,裂变产物混合物进入冷却剂以较高份额的短寿同位素为特征,因此很容易与燃料棒破损区别开来。此外,由铀污染释放的裂变产物碘在停堆时不会出现尖峰释放。

2.3.4 功率过渡期间裂变产物释放

从破损燃料棒逃逸出来的裂变产物惰性气体和碘,其源强是固定的,至少堆芯破损状态或个别破损燃料棒未发生明显的改变时,源强保持不变。在堆负荷发生主要变化过程中,发现冷却剂中碘与惰性气体活度浓度暂时升高(称之为尖峰释放),特别是在反应堆停堆时出现这种效应。

经测试此现象后发现,在堆功率瞬变期间不同裂变产物的时间行为大不相同。反应堆降功率时,压水堆一回路冷却剂中惰性气体的活度浓度呈现短期峰值,直接与堆负荷变化的时间有关,此峰值比稳态浓度略高,认为是陶瓷材料温度改变而导致燃料芯块产生裂纹形成峰值。导致积累在燃料芯块晶界处的裂变产物惰性气体不滞留在间隙中而释放出来的根本原因是扩大了破损的有效(开口)表面积。裂变产物从破损燃料棒释放的历程见图 2.2。

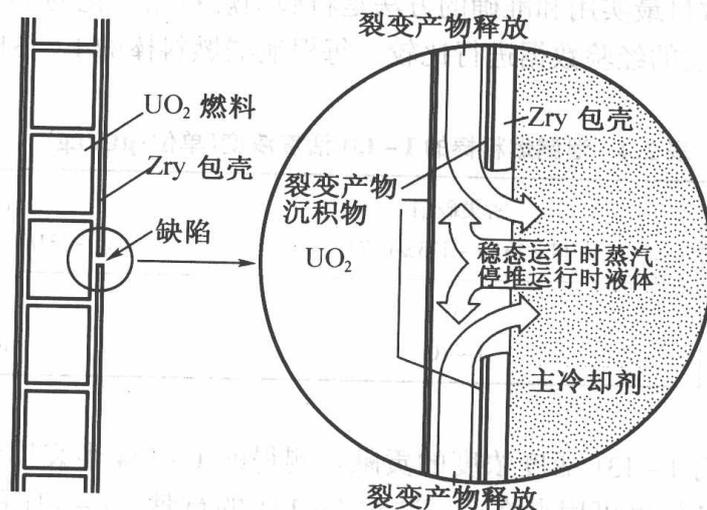


图 2.2 裂变产物从破损燃料棒的释放

堆功率瞬变期间,冷却剂中碘同位素活度浓度变化与惰性气体大不相同。在 Obrigheim 压水堆电站若干次停堆期间测得活度浓度时间行为的数据与 Seveon 等人在试验堆所做的辐照试验结果一致,即在停堆期间稳态释放与峰值的比值和燃料棒破损的大小与位置、破损燃料棒的热功率以及燃料棒内的气相组成有关。由试验结果得出结论,在停堆和随后的冷却剂由 15.5 MPa 卸压到 2.7 MPa 的过程中,存在于间隙中的碘只有 70% 释出。其原因可能是没有完

全将破损燃料棒中的水驱逐出去。

短寿 ^{133}I 活度浓度增加比 ^{131}I 少得多。尖峰释放时,冷却剂中 ^{133}I 的最大活度浓度只比稳态运行阶段高10~30倍。寿命较短的碘同位素,在冷却剂中其活度浓度随时间增加,其行为与 ^{133}I , ^{131}I 类似,但峰值高度比短寿同位素低。 ^{132}I 行为独特,表现在活度浓度增加几乎与其他的碘同位素平行进行,冷却剂卸压期间 ^{132}I 没有出现另外的峰值释放。

停堆后重新开堆时,出现新的碘峰值释放,其最大浓度一般比停堆峰值低得多。堆启动出现峰值可能由于停堆阶段残留在破损燃料棒内含有溶解裂变产物的水被逐出的缘故。由于短寿裂变产物的放射性衰变,启动时峰值释放量级与停堆时间长短有关。

如果一次停堆后电站运行几天接着第二次停堆,在第二次停堆期间出现的碘尖峰释放比第一次停堆要低得多。只有经历较长时间运行(10天以上)后停堆,新的最高尖峰释放才再次达到第一次的水平。

堆芯中存在破损燃料棒而冷却剂中的除气系统未投入运行时,一回路冷却剂中裂变产物惰性气体以Xe-133和Xe-135为主。其次,从破损燃料棒释出的I-133与I-135经 β 衰变构成冷却剂中Xe-133与Xe-135的第二个来源。

长寿的Kr-85惰性气体在冷却剂中不发生明显的衰变,其活度浓度与若干因素有关,特别受一回路水交换和水或气体泄漏的影响。

其他裂变产物核素,如铯、碱土与稀土元素同位素以及碲与铷系元素同位素在破损燃料棒间隙中蒸汽压极低,因此定负荷运行的堆释放到冷却剂中的量极少。常常在堆功率瞬变时观测到这类核素,特别是 ^{137}Cs 与 ^{134}Cs 。由于压水堆净化系统离子交换树脂对铯同位素的去污因子很低,释放出来的残余铯同位素在堆功率瞬变期间会较长时间保留在冷却剂中。

在多价裂变产物元素中,锆表现出某些奇特的释放行为。根据对轻水堆 ^{99m}Tc 的分析结果,锆的释放份额(释放到燃料棒总量)比铯高出10~100倍,而且是时间恒定的稳态释放。压水堆冷却剂中 ^{99m}Tc 的活度比 ^{137}Cs 明显低得多。

通过中子活化各种一回路材料组成中的钼再经 ^{99}Mo 衰变也产生 ^{99m}Tc ,故冷却剂中的 ^{99m}Tc 不一定都是由破损燃料棒释放出来的。停堆期间裂变产物 ^{99m}Tc 也显示出与碘和铯类似的尖峰释放行为。

冷却剂出现非挥发性裂变产物或铷系同位素说明存在燃料棒破损,使燃料与液态水直接接触。大尺寸破口时会出现这种情况。

据报道,燃料棒破损与燃料污染之间的差别可能是基于这样的事实,即外来铀的颗粒尺寸很小对超热中子没有自屏蔽,使 ^{239}Pu 积累比在燃料芯块中积累快。由于铀裂变和钚裂变的氡同位素产额明显不同,测量此产额原则上可以判断进入冷却剂的裂变产物来源。除此而外,计算结果给出外来铀的 α 比活度比在相同燃耗下的燃料芯块高3~4倍。

至于裂变产物同位素Zr, Nb, Ru, Ce, Pr, La, 它们并不是直接从破损燃料棒释出,而是通过浸渍燃料芯块释放;进入冷却剂的量与从破损燃料棒释放的量相等。锶与钡则以铯1/10左右的速率直接释放。

对于锕系元素从破损燃料棒向冷却剂的释放问题,由于锕系元素较低的 β -与 γ -反冲能量不能克服锕系元素的结合能,而牢固地与燃料基质结合,阻止了扩散。只有燃料被侵蚀或燃料被液态冷却剂溶解才有锕系元素释出。

总之,从破损燃料棒释放锕系同位素及其在一回路冷却剂中的行为与铯同位素类似。因此,可利用 γ 谱仪测量冷却剂中铯同位素的 γ 射线作为了解锕系同位素向冷却剂释放的指示剂。

一些金属裂变产物覆盖在燃料棒包壳外表面紧贴破损处,这说明其中只有很小一部分进入了冷却剂,铯尤其如此。可能由于在锆合金表面上发生电化学反应形成 SnTe ,较长寿的 ^{132}Te (半衰期 76.3 h)在此处蜕变成子体 ^{132}I 连续释入冷却剂。

有时观测到 ^{95}Zr 以很高的浓度(比离燃料棒更远距离处高出 100 倍)存在于临近包壳破损的沉积物中。这种不均匀的分布可能是从破损燃料棒释出的无载体裂变产物 ^{95}Zr 与燃料棒沉积物组成中的 ^{95}Zr 快速同位素交换的结果。

在正常运行工况下,破损的燃料间隙被蒸汽和/或与冷却剂压力平衡的水所填充,裂变产物释放率取决于包壳缺陷的大小。在功率降低和停堆期间,裂变产物释放机制完全不同,大多数情况下都能观测到活度的峰值。裂变产物的尖峰释放具有以下几个重要特点:

- (1)当反应堆按指令停堆时,一般至少能观测到两个尖峰释放峰,一个峰值出现在零功率时,另一个则在完全卸压后立即出现;
- (2)在两个主峰值释放中间常伴有一些较小的释放峰值;
- (3)如果反应堆功率降至热备用状态(未卸压)则只出现一个小的释放峰;
- (4)在尖峰释放期间到达峰值后,从燃料中释放出的放射性活度很小,水中的活度浓度降低与下泄流量有关;
- (5)除裂变产物碘的尖峰释放外, Cs , Sr 与其他可溶性裂变产物也有相似的释放行为;
- (6)堆启动期间也发生碘的尖峰释放,但峰值大小比停堆尖峰释放小得多;
- (7)功率运行期间,如果只是来自包壳表面污染物反冲释放裂变产物,预计不会出现裂变产物释放尖峰。

1. 释放机制

功率降低期间,部分燃料降温,迫使液态水进入破损的燃料间隙,此时衰变热仍然相当高,足以将水蒸发成水蒸气,有些裂变产物则随蒸汽泄漏出来。当反应堆停堆在零功率时,释放过程达到一个峰值。反应堆下行时,反应堆压力容器内的压力维持在高压下,裂变产物释放速率缓慢,水中裂变产物浓度随净化系统去除放射性活度而减少;压力开始下降时,燃料包壳内压力较高,开始推动水和蒸汽夹带裂变产物通过破损的小孔脱离包壳;当压降与水温降低到接近环境条件时,裂变产物释放达到峰值。因燃料间隙空间和燃料棒内腔室可能不会全都连通,在两个大的峰值之间可能观测到一些较小的尖峰释放。

2.1-131 尖峰信号大小

I-131 尖峰信号大小与包壳破损性质有关。对于燃料包壳大破口破损,尖峰释放量(尖峰释放量定义为停堆期间堆冷却剂中 I-131 峰值浓度与停堆前冷却剂中稳态 I-131 浓度的比值)比针孔破损燃料要小得多。原则上,停堆期间发生有效释放的破损燃料总量将由停堆期间尖峰释放量或总释放量来确定(I-131 释放总量可根据冷却剂中 I-131 浓度、冷却剂总质量和停堆期间冷却剂净化流量来估算)。在正常运行工况下,总释放量与平衡释放率之间不存在直接关系。

3. 碘释放率

从燃料释放到堆冷却剂系统中的 I-131 释放率可利用如下公式来估算:

$$R = \frac{L_t [A - A_0 \exp(-L_t t)]}{1 - \exp(-L_t t)} \quad (2.33)$$

式中 R ——瞬态碘释放率(Ci/h);

L_t ——碘的总去除率(h^{-1});

A ——最大瞬态堆冷却剂系统(RCS)总碘量(Ci);

A_0 ——稳态堆冷却剂系统总碘量(Ci);

t ——从碘的尖峰释放到最高碘浓度经历的时间(h),且

$$L_t = L_d + L_p \quad (2.34)$$

式中 L_d ——I-131 衰变常数,其值为 $3.59 \times 10^{-3} \text{h}^{-1}$;

L_p ——净化常数,且 $L_p = \frac{F(1 - 1/DF)}{M}$;

F ——净化系统流量(kg/h);

M ——堆冷却剂系统总质量(kg);

DF ——净化系统去污因子。

图 2.3 为停堆期间冷却剂中碘的活度浓度变化情况。

4. 可溶性裂变产物释放

停堆期间, Cs, Sr 和其他可溶性裂变产物一样也发生尖峰释放。

综上所述可以得出结论,冷却剂中裂变产物平衡放射性活度大小取决于三个因素:裂变产物从燃料中的释放率,核素的蜕变率以及净化系统的作用和裂变产物的沉积以及泄漏造成的冷却剂中裂变产物的损失。

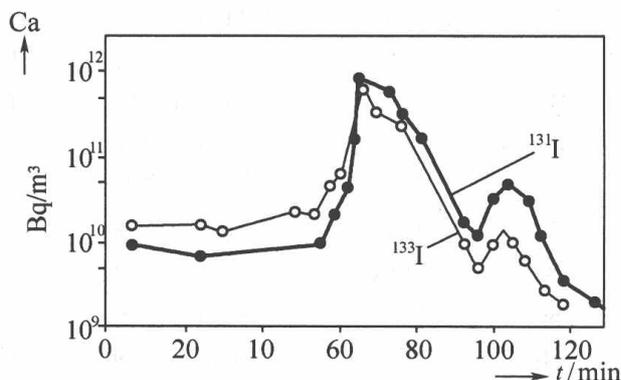


图 2.3 停堆期间压水堆一回路冷却剂中裂变产物活度浓度

2.4 压水堆的活化产物

2.4.1 活化腐蚀产物

活化腐蚀产物是由中子轰击沉积在燃料表面和堆芯结构材料上的腐蚀产物产生的。例如, Incoloy 800, Inconel 600, 690 腐蚀产物中的 ^{58}Ni 经 (n, p) 反应生成 ^{58}Co ; 不锈钢、钴合金的 ^{59}Co 经 (n, γ) 反应生成 ^{60}Co ; 不锈钢、碳钢中的 ^{58}Fe 在中子照射下形成 ^{59}Fe ; 含银密封材料吸收中子后形成 $^{110\text{m}}\text{Ag}$, 以及 Incoloy 800 的 ^{54}Fe 俘获中子生成 ^{54}Mn , 密封和轴承中的铟被中子活化后形成 ^{122}Sb 与 ^{124}Sb 等。活化腐蚀产物通过浸蚀和由水力剪切力引起的剥离以及溶解作用从燃料表面沉积物中释放出来。有些活化产物通过溶解与磨损从堆芯材料释放出来进入冷却剂。表 2.5 列出某些主要腐蚀产物的活化截面。

表 2.5 轻水堆中主要的活化腐蚀产物

核素	半寿期	生成反应	天然同位素 丰度/%	活化截面/barn		
				热中子	超热中子	快中子
^{51}Cr	27.7 d	$^{50}\text{Cr}(n, \gamma)^{51}\text{Cr}$	4.35	16.0	0.68	
^{54}Mn	312.2 d	$^{54}\text{Fe}(n, p)^{54}\text{Mn}$	5.8			0.11
^{56}Mn	2.58 h	$^{55}\text{Mn}(n, \gamma)^{56}\text{Mn}$	100	13.3	1.13	
^{55}Fe	2.73 y	$^{54}\text{Fe}(n, \gamma)^{55}\text{Fe}$	5.8	2.5	0.1	
^{59}Fe	44.51 d	$^{58}\text{Fe}(n, \gamma)^{59}\text{Fe}$	0.3	1.14	0.1	
^{58}Co	70.88 d	$^{58}\text{Ni}(n, p)^{58}\text{Co}$	68.3			0.146
^{60}Co	5.27 y	$^{59}\text{Co}(n, \gamma)^{60}\text{Co}$	100	37.5	6.05	
^{63}Ni	100 y	$^{62}\text{Ni}(n, \gamma)^{63}\text{Ni}$	3.6	14.6	0.77	
^{65}Ni	5.52 h	$^{64}\text{Ni}(n, \gamma)^{65}\text{Ni}$	0.9	1.50	0.07	
^{64}Cu	12.7 h	$^{63}\text{Cu}(n, \gamma)^{64}\text{Cu}$	69.2	4.4	0.40	
^{65}Zn	245.8 d	$^{64}\text{Zn}(n, \gamma)^{65}\text{Zn}$	48.6	0.82	0.13	
^{76}As	26.5 h	$^{75}\text{As}(n, \gamma)^{76}\text{As}$	100	4.4	5.08	
^{95}Zr	64.02 d	$^{94}\text{Zr}(n, \gamma)^{95}\text{Zr}$	17.4	0.075	0.031	
$^{110\text{m}}\text{Ag}$	249.8 d	$^{109}\text{Ag}(n, \gamma)^{110\text{m}}\text{Ag}$	48.17	4.7		
^{113}Sn	115.1 d	$^{112}\text{Sn}(n, \gamma)^{113}\text{Sn}$	1.01	0.71	2.2	
^{124}Sb	60.2 d	$^{123}\text{Sb}(n, \gamma)^{124}\text{Sb}$	42.7	4.0	9.7	
^{181}Hf	42.4 d	$^{180}\text{Hf}(n, \gamma)^{181}\text{Hf}$	35.2	12.6	2.26	
^{182}Ta	114.43 d	$^{181}\text{Ta}(n, \gamma)^{182}\text{Ta}$	100	22.0	56.4	
^{187}W	23.9 h	$^{186}\text{W}(n, \gamma)^{187}\text{W}$	28.6	37.2	35.9	

一般来说,堆水中活化产物的活度是由不溶解的产物、阳离子和阴离子态的产物构成的。在正常运行工况下,常见的活化腐蚀产物中只有 Fe-55 与 Fe-59 是真正不溶的;Cr-51 一般以 HCrO_4^- 或 CrO_4^{2-} 阴离子形态存在于冷却剂中;Cu-64 与 Zn-65 多半呈溶解的阴离子形态,只有极微量是难溶解的;Co-58, Co-60, Mn-54 和 Mn-56 以完全溶解的阳离子形态或难溶的形态存在于堆冷却剂中,这与堆水中铁的腐蚀积垢物浓度有关。Co-58 与 Co-60 活度的化学特征可能不同,特别是在溶解度方面,因为 Co-58 是 Ni-58(n, p)反应的产物,Co-60 则是 Co-59(n, γ)反应的产物。堆水中主要活化腐蚀产物的典型浓度参见表 2.6。

表 2.6 堆水中主要活化腐蚀产物浓度($\times 0.01 \mu\text{Ci}/\text{kg}$)

运行时 间/天	Co-60		Co-58		Mn-54		Fe-59		Cr-51	
	不溶	溶解	不溶	溶解	不溶	溶解	不溶	溶解	不溶	溶解
85	0.47	2.7	1.1	7.5	1.5	8.1	1.0	—	4.0	89
210	2.0	4.5	3.6	7.9	7.2	8.0	7.5	0.65	4.5	110
325	0.21	2.3	0.17	3.9	0.39	5.4	0.12	0.34	0.15	230
475	1.1	5.7	0.55	14	3.4	6.5	1.7	—	1.0	180
604	1.2	13	1.2	14	0.74	8.2	—	—	1.5	200
730	1.5	8.2	5.7	23	0.68	4.5	0.35	—	1.6	230
830	0.52	7.6	2.4	24	0.24	4.2	0.17	—	1.1	250
896	0.11	5.7	0.51	23	0.07	4.1	0.03	—	0.61	120
1 020	0.45	6.6	1.8	26	0.23	3.7	0.10	—	0.94	170
1 175	0.22	6.3	0.53	30	0.14	3.8	—	—	0.21	170
1 292	0.35	6.5	0.55	29	0.14	5.3	0.08	—	0.27	980
1 417	0.11	7.7	0.45	35	0.05	5.7	0.03	—	0.96	130

注:不溶解的是指经 $0.45 \mu\text{m}$ 膜过滤不溶解的活度,溶解的是指经 $0.45 \mu\text{m}$ 膜过滤溶解的活度。

2.4.2 水和杂质的活化产物

一回路冷却剂循环期间,每个体积元的冷却剂暴露在堆压力容器内侧的中子场时间约为循环时间的 10%(即辐射照射时间约 2 秒,继而在堆芯外停留约 18 秒)。在此时间间隔内冷却剂本身、水中杂质与添加剂可发生许多核反应。对反应堆运行具有放射学意义的核反应见表 2.7。

1. 氚

氚的半衰期为 12.3 年,随着冷却剂循环以氚水形态长期积累在电站系统中,可能以液态、水蒸气或气体氚形式释放。压水堆冷却剂系统中氚的来源主要有三个方面:①重核三元裂变产生氚, ^{238}U 裂变氚的产额约为 0.01%,氚首先由燃料基体扩散到燃料芯块与包壳的间隙中,而后扩散穿透锆合金包壳或由包壳缺陷处逸出;②中子活化可燃毒物棒中的硼,作为主要吸收

中子的 ^{10}B ,发生一系列伴随生成氚的中子反应,产生的氚随后扩散穿透不锈钢包壳释出;③中子活化堆冷却剂中的氚与 ^6Li 生成氚。对一回路冷却剂贡献 H-3 活度浓度的核反应分述如下。

(1) $^2\text{H}(n,\gamma)^3\text{H}$

天然水中 ^2H 同位素丰度为 0.015%。堆运行期间由核反应 $^1\text{H}(n,\gamma)^2\text{H}$ 生成的 ^2H 因反应的中子俘获截面很小可略而不计。此外,在电站一次燃料循环期间由水交换增加的天然 ^2H 浓度也只有 0.002%~0.0035%,如此微量的 ^2H 对 ^3H 的生成不足以达到可测量的程度(由 ^2H 生成 ^3H 的热中子俘获截面约为 $3.6 \times 10^{-28} \text{ cm}^2$)。在压水堆一回路冷却剂中每次燃料循环通过 $^2\text{H}(n,\gamma)^3\text{H}$ 反应生成的 ^3H 介于 40~150 GBq 之间,取决于一回路冷却剂量、堆芯活性区的水量和其他参数。表 2.8 列出一座典型压水堆各部位的氚存量。在堆水中积累的氚活度典型示例示于图 2.4 中。

表 2.7 水及其添加剂与杂质的活化产物

核反应	放射性核素半衰期
$^{16}\text{O}(n,p)^{16}\text{N}$	7.13 s
$^{16}\text{O}(p,\alpha)^{13}\text{N}$	9.96 min
$^{18}\text{O}(p,n)^{18}\text{F}$	109.7 min
$^{10}\text{B}(n,\alpha)^7\text{Li}(n,n\alpha)^3\text{H}$	12.3 a
$^{10}\text{B}(n,2\alpha)^3\text{H}$	12.3 a
$^6\text{Li}(n,\alpha)^3\text{H}$	12.3 a
$^7\text{Li}(n,n\alpha)^3\text{H}$	12.3 a
$^{14}\text{N}(n,p)^{14}\text{C}$	5 730 a
$^{17}\text{O}(n,\alpha)^{14}\text{C}$	5 730 a
$^{40}\text{Ar}(n,\gamma)^{41}\text{Ar}$	1.83 h
$^{35}\text{Cl}(n,p)^{35}\text{S}$	87.5 d
$^{35}\text{Cl}(n,\alpha)^{32}\text{P}$	14.3 d
$^{32}\text{S}(n,p)^{32}\text{P}$	14.3 d
$^{31}\text{P}(n,\gamma)^{32}\text{P}$	14.3 d

表 2.8 典型压水堆电站各部位的氚存量

部位	水量/g	氚浓度/($\mu\text{Ci/g}$)	氚存量/Ci
堆冷却剂	1.17×10^8	0.416	48.7
化学容积控制系统贮存槽	9.5×10^7	0.315	33.3
一回路水贮槽	2.84×10^8	0.194	55.0
设备冷却系统	1.1×10^7	0.240	2.6
换料水贮槽	9.6×10^8	0.11	106.0
乏燃料贮存水池	2.26×10^9	0.09	204
硼酸贮槽	7.56×10^6	0.184	1.4
废物贮槽	1.09×10^7	0.132	1.4

(2) $^6\text{Li}(n,\alpha)^3\text{H}$

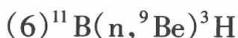
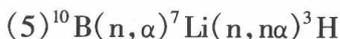
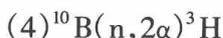
核反应(2)主要为热中子(截面为 $6 \times 10^{-22} \text{ cm}^2$)反应。对压水堆一次燃料循环计算得到氚生成量为 120~680 GBq。

(3) $^7\text{Li}(n,n\alpha)^3\text{H}$

多数运行的电站均使用 LiOH 补偿硼酸的酸度以便获得最佳冷却剂 pH。LiOH 化合物中

^7Li 同位素丰度大于 99.99% 可使 ^3H 生成量最少。一回路冷却剂中, 总 Li 浓度根据当前的硼酸浓度与化学规范介于 0.5×10^{-6} 和 2×10^{-6} 之间。

核反应(3)是由有效阈能 2.4 MeV 的快中子诱发的, 在中子通量能量范围内(不包括此阈值 2.4 MeV)平均截面约为 $8.5 \times 10^{-26} \text{ cm}^2$ 。利用该数据并假定 Li 浓度(99.99% Li)在整个燃料循环中保持固定值 2×10^{-6} 。根据反应(3)对压水堆一次燃料循环计算得到 ^3H 生成量为 100 ~ 400 GBq。



除中子诱发的与溶解于冷却剂中硼酸的核反应外, 其他这类反应来自控制棒中含硼硅酸盐玻璃或碳化硼。在一次燃料循环期间考虑循环开始(取决于设计与堆芯的燃耗状态)和在循环过程中冷却剂

的硼酸浓度不同, 反应(4)会产生 4 000 ~ 16 000 GBq 的 ^3H 。在不锈钢可燃毒物棒中由反应(5)生成的 ^3H 大约有 10% 进入冷却剂中。与反应(4)生成的 ^3H 量相比, 反应(6)生成的 ^3H 可忽略不计。

(7) 从燃料棒与控制棒渗出的 ^3H

根据 Langecke 和 Graupe(1972)在 PWR 和 BWR 冷却剂中测量的 ^3H 平衡浓度得出结论, 在锆合金包壳燃料棒内部生成的 ^3H 只有很小一部分能穿透完整的包壳, 只占燃料中产生的 ^3H 量的 0.1% ~ 1%。大量的 ^3H 能穿透钢包壳。

2.C-14

在轻水堆冷却剂中生成 C-14 的主要核反应为 $^{17}\text{O}(n, \alpha)^{14}\text{C}$ 。 ^{17}O 是天然氧的同位素, 丰度为 0.037%, 反应的中子截面为 $2.4 \times 10^{-25} \text{ cm}^2$ 。可能生成 ^{14}C 的另一种核反应为 $^{14}\text{N}(n, p)^{14}\text{C}$ 。天然氮同位素中 ^{14}N 的丰度为 99.64%, 反应截面约为 $1.8 \times 10^{-24} \text{ cm}^2$ 。通常冷却剂中溶解氮的浓度很低, 除电站核燃料外, ^{17}O 的中子俘获反应在多数情况下占 ^{14}C 生成总量的 90% 左右。以 CO_2 和有机物化合物形态存在于冷却剂中的 ^{13}C 由 $^{13}\text{C}(n, \gamma)^{14}\text{C}$ 反应生成的 ^{14}C 比前者低几个数量级。堆冷却剂中以 ^{17}O 反应产生的 ^{14}C 占主导地位。

由于冷却剂中 C-14 主要由 ^{17}O 核反应产生, C-14 的生成率几乎与中子通量无关, 即与堆功率无关。C-14 的半衰期很长, 为 5 730 年。从核电站排放的 C-14 会长期积累在环境中。C-14 辐射 0.16 MeV 的低能 β^- 只具有中等的放射学相关性。Bleier 研究结果表明, 压水堆一回路中 C-14 活度浓度介于 200 ~ 800 kBq/mg 之间, 其中 60% ~ 70% 以溶解的 CO_2 或碳酸盐形态存在; 最多有 0.1% ~ 0.5% 是 CO 和/或甲烷形态; 其余 30% ~ 40% 附着在颗粒物上, 从而冷

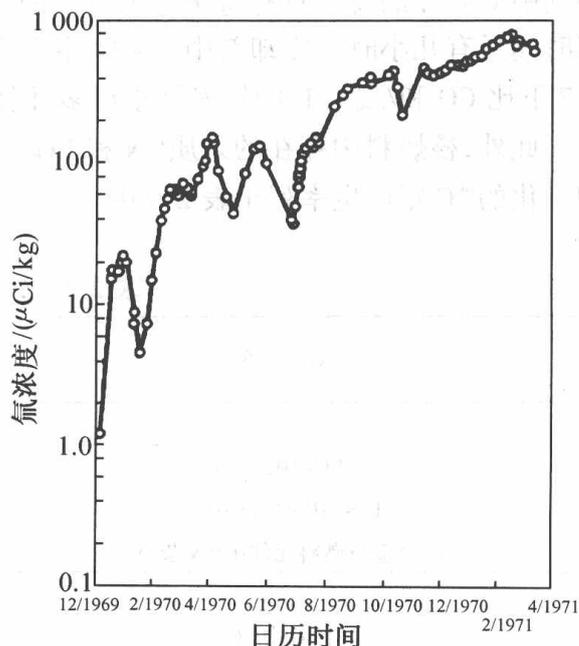


图 2.4 在堆水中积累的氚活度

却剂中 C-14 的总量只有每年总生成量的 0.01% ~ 0.06%, 相当于冷却剂中 C-14 的平均停留时间只有几小时。冷却剂中 C-14 主要富集成 CO₂ 形态。由于 CO₂ 与碳酸盐在冷却剂 pH = 7 下比 CO 和/或 CH₄ 的挥发性小得多, 因此它将缓慢地释入气相中。

此外, 核燃料中存在的杂质¹⁴N 和 UO₂ 基质中含有的¹⁷O 在中子通量下也产生¹⁴C。压水堆归一化的¹⁴C 年产生率列于表 2.9 中。

表 2.9 归一化的¹⁴C 年生成率

对 象	压水堆 ¹⁴ C 生成率	
	Ci/GWe - a	TBq/GWe - a
燃 料		
UO ₂ 中的 ¹⁷ O	3.9	0.14
UO ₂ 中的 ¹⁴ N 杂质 ^①	15.4	0.57
锆合金与燃料元件中 ¹⁴ N 杂质 ^②	10.3	0.38
冷却剂 ^③		
H ₂ O 中 ¹⁷ O	6.0	0.22
化学结合的溶解 N ₂ (10 ppm ~ 40 ppm)	1.2 ~ 5.0	0.04 ~ 0.19
¹⁴ C 总量	36 ~ 40	1.3 ~ 1.5

①燃料中按¹⁴N 杂质平均值归一化为 20 ppm;

②Van Konyenburg(1994)基于¹⁴N 杂质为 25 ppm 的计算值;

③根据 1995 年 Vance 等人报道的数据。

CANDU 型重水堆有两个重水回路通过堆芯、燃料通道和排管容器。重水慢化剂主要存在于排管容器中, 而重水传热系统则位于堆芯外。由于重水中¹⁷O 靶子物的数量较多, 因此慢化剂中¹⁴C 生成率也较高。除此之外, 这种类型反应堆在排管容器管和压力管之间有一个环形空间, 其中充满了 CO₂ 气体。表 2.10 列出了重水堆每台主要设备的¹⁴C 生成率。

表 2.10 CANDU-6 型重水堆归一化的¹⁴C 年生成率

对象	90%容量因子生成率 ^①		归一化生成率 ^②		主要反应历程
	Ci/a	TBq/a	Ci/(GWe·a)	TBq/(GWe·a)	
燃料 UO ₂ 中的 ¹⁷ O	16	0.59	26	0.96	¹⁷ O(n, γ) ¹⁴ C
¹⁴ N 杂质 ^③	64	2.4	100	3.8	¹⁴ N(n, p) ¹⁴ C
冷却剂	8.6	0.3	10	0.38	¹⁷ O(n, α) ¹⁴ C
慢化剂	486	18	680	27	¹⁷ O(n, γ) ¹⁴ C
年气体生成率	1.4	0.05	1.0	0.038	¹⁴ N(n, p) ¹⁴ C

①Boss 与 Allsop, 1995; Rao 1997 的数据;

②ACRP 1995 归一化到 100% 容量;

③假定燃料中含有 20 ppm N 杂质。

由表 2.10 可见,慢化剂是重水堆¹⁴C 的主要产生源,计算中假定重水中浓集 55% 的¹⁷O。不同的堆因运行要求不同,重水需考虑浓缩和补水量不同¹⁷O 的浓集程度而有所不同。由 UO₂ 生成的¹⁴C 可与轻水堆进行比较,但是通过¹⁴N(n,p)¹⁴C 反应生成多少¹⁴C 尚不知。Bush 等人(1984 年)的计算结果认为,由¹⁴N 杂质生成的¹⁴C 比由¹⁷O 产生的¹⁴C 高出 3~4 倍是合理的。

Man - Sung Yim 等人基于 N₂ 杂质的实际水平的估算值似乎代表着重水堆的上限。目前尚没有更准确的估算值。Rao 1997 年利用 5 000 ppm N₂ 杂质的运行上限值计算出以¹⁴N(n,p)¹⁴C 反应为主产生的年 CO₂ 气体量,用于反应性控制的 Gd(NO₃)₃ 的硝酸盐添加剂对¹⁴C 的贡献很小。

3. 磷 - 32 与硫 - 35

P - 32 与 S - 35 两种放射性核素均为 β 辐射体伴有极弱的 γ 辐射。它们在冷却剂中的活度浓度极低,对运行电站无任何意义,这里主要关注它们的行为。它们中的一部分会通过废水进入环境富集在食物链中,可能会对公众造成一定的辐射负担。冷却剂中硼酸所含杂质是 P - 32 的主要来源,而杂质 Cl⁻ 则主要生成 S - 35。测量得到六座压水堆电站一回路冷却剂中 P - 32 的活度浓度介于 4~50 MBq/Mg 之间,而 S - 35 活度浓度为 0.07~2 MBq/Mg。通过观测发现,冷却剂中大部分磷杂质是不溶性的,附着在颗粒物上。不同电站冷却剂中溶解态与悬浮态 P - 32 活度分配有很大差别,而冷却剂中杂质 Cl⁻ 不存在不溶解态。

4. ¹⁶N, ¹³N

快中子与水分子中的¹⁶O 经(n,p)反应生成¹⁶N。它是一种 β, γ 辐射体,半衰期为 7.1 s,同时由快中子诱发的反冲质子使之发生(p, α)反应生成¹³N,发射 β⁺,半衰期为 9.96 min。堆运行期间¹⁶N 为冷却剂中的主要核素。由于¹⁶N 的活度浓度很高而且发射高能 γ 辐射(5~7 MeV),使人们在反应堆运行期间接近一回路设备和设备部件受到限制,必须通过适当的屏蔽设计进行屏蔽。

经核反应生成的氮原子热化后立即同水相附近的自由基、离子和分子发生反应。在堆芯的强辐射场下参与反应的主要是水的辐解产物。由实验室研究结果得出在纯水中氮的化学形态分布见表 2.10。

表 2.11 纯水中氮的化学形态分布

N ₂	NO	NO ₂ ⁻	NO ₃ ⁻	NH ₄ ⁺	NH ₂ OH
1%	9%	25%	10%	30%	16%

研究结果证明,氮原子被热化后,¹⁶N 与¹³N 两种放射性核素的化学反应完全相似。此外,¹⁶N, ¹³N 的辐射照射对绝缘材料、润滑油、密封材料和密封用的弹性材料的使用寿命也有影响,因此在反应堆工程上必须予以考虑。水活化形成的¹⁶N 在蒸汽发生器传热管发生泄漏时,二次侧的蒸汽中可以测到¹⁶N 的特征发射谱,可作为监测传热管破裂的重要手段之一。

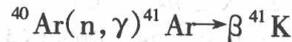
5. ^{18}F

快中子同冷却剂 H_2O 中 H 原子碰撞产生反冲质子,同 ^{18}O 反应生成 ^{18}F 。它是一种 β^+ 辐射体,半衰期为 109.7 min,在冷却剂中的活度浓度与中子通量直接相关,在设计功率水平下运行的 1 300 MWe PWR 冷却剂中 ^{18}F 的活度浓度约为 5×10^2 Bq/mL。

^{18}F 是短寿的,发射 0.511 MeV 低能 γ 射线,对反应堆运行意义不大。它在堆水中以稳定的氟化物形态存在。

6. Ar - 41

^{41}Ar 是在反应堆压力容器周围空气中的 ^{40}Ar 受中子照射形成的放射性核素,半衰期为 1.8 小时。当反应堆安全壳的空气进行换气,主要是在反应堆功率运行期间,这种放射性核素会排放到环境中,即



堆水中活化产物的浓度与反应堆和冷凝液系统使用的材料密切相关。表 2.12 引用美国国家标准选取的压水堆(3 400 MWt PWR, U 型管式蒸汽发生器)中某些活化产物的浓度作为参考。

表 2.12 选取的某些活化产物放射性核素浓度 ($\mu\text{Ci}/\text{kg}$)

核素	浓度	核素	浓度
H - 3	1 000	Co - 58	4.6
N - 16	60 000	Co - 60	0.53
F - 18	—	Ni - 63	—
Na - 24	47	Cu - 64	—
P - 32	—	Zn - 65	0.51
Cr - 51	3.1	Ag - 110m	1.3
Mn - 54	1.6	W - 187	2.5
Mn - 56	—		
Fe - 55	1.2		
Fe - 59	0.3		

2.5 压水堆二回路冷却剂系统中的裂变产物

蒸汽发生器发生泄漏时,放射性核素会进入二回路侧。蒸汽发生器的泄漏率可根据测得的二回路冷却剂活度浓度与物料平衡方程进行估算,即

$$\frac{dS_i}{dt} = \frac{LC_i}{V} - \frac{\beta S_i}{V} - \lambda_i S_i \quad (2.35)$$

式中 S_i ——二回路冷却剂中核素 i 的活度, $\mu\text{Ci}/\text{kg}$;
 C_i ——一回路冷却剂中核素 i 的活度, $\mu\text{Ci}/\text{kg}$;
 λ_i ——核素 i 的蜕变常数, s^{-1} ;
 L ——一回路到二回路的泄漏率, kg/s ;
 V ——二回路冷却剂系统的质量, kg ;
 β ——二回路系统的损失, kg/s 。

对式(2.35)积分后得

$$S_i = \frac{LC_i}{\beta + \lambda V} [1 - \exp^{-(\frac{\beta}{V} + \lambda_i)t}] \quad (2.36)$$

在稳态平衡条件下

$$S_i = \frac{LC_i}{\beta + \lambda V} \quad \text{或} \quad L = \frac{S_i}{C_i} (\beta + \lambda_i V) \quad (2.37)$$

β 值中包括总排污率与总的系统泄漏损失。监测惰性气体活度(如 Xe-133), 可用同一方程式计算。此时, β 表示空气喷射气流率, S_i 代表气相 Xe-133 的活度。

测量泄漏率时要特别小心, 因为要求达到平衡条件的时间取决于方程式指数项中的 λ 与 β/V 值。在源项研究中泄漏率一般取 $4 \text{ kg}/\text{s}$ 。

以广东大亚湾核电站二回路冷却剂系统中的裂变产物作为实例, 假定在反应堆冷却剂从一回路向二回路泄漏的两倍时间里, 二回路蒸汽发生器系统内所包含的总放射性未经处理即通过蒸汽发生器排污系统向常规岛废液排放系统排放。同时假定固态裂变产物进入蒸汽的夹带因子等于蒸汽中所含的水分子即 0.25% , 碘夹带因子为 1% ; 气体夹带因子 100% , 蒸汽发生器中水的质量为 44 t ; 二回路系统泄漏率为 $22 \text{ t}/\text{h}$, 每台蒸汽发生器的排污率为 $10 \sim 50 \text{ t}/\text{h}$ 。计算得到的稳态运行条件下水和蒸汽中惰性气体碘和铯的最大放射性活度列于表 2.13 中。

表 2.13 二回路水和蒸汽中惰性气体、碘和铯的最大放射性活度

核素	蒸汽发生器水中的浓度 /(GBq/kg)	蒸汽中的浓度 /(GBq/kg)
Kr-85	0	2.7×10^{-6}
Kr-85	0	1.7×10^{-8}
Kr-87	0	4.1×10^{-7}
Kr-88	0	6.7×10^{-7}
Xe-133	0	6.7×10^{-7}
Xe-135	0	1.6×10^{-6}
I-131	4.4×10^{-5}	5.5×10^{-7}
I-132	3.4×10^{-5}	4.4×10^{-7}
I-133	1.2×10^{-4}	1.5×10^{-6}
I-134	1.1×10^{-5}	1.4×10^{-7}
I-135	6.3×10^{-5}	8.1×10^{-7}
Cs-134	3.7×10^{-7}	9.6×10^{-10}
Cs-137	3.7×10^{-7}	9.6×10^{-10}

2.6 本章小结

本章重点讨论了压水堆功率运行过程中 U-235 热中子裂变生成的裂变产物通过裂变反冲、扩散运动进入燃料间隙,由燃料包壳的缺陷部位释入冷却剂,堆芯结构材料与燃料元件包壳被天然铀污染和包壳外表面被浓缩铀污染,在中子轰击下也发生裂变反应,生成裂变产物;其次,是中子轰击沉积在燃料表面和堆芯结构材料上的腐蚀产物产生的活化腐蚀产物和水与水中杂质在中子轰击下生成的活化产物。不断由 U-235 裂变反应生成裂变产物和中子活化产生的活化产物构成压水堆中放射性核素的源项。

复习思考题

1. 压水堆正常运行工况下冷却剂中放射性活度主要由裂变产物/活化产物贡献,原因何在? 哪些放射性核素对反应堆运行具有放射学意义?
2. 压水堆正常运行工况下,裂变产物进入冷却剂的条件与途径如何?
3. 采用测定一回路冷却剂中裂变产物 I-131 与 I-133 的活度浓度判断燃料完整性的理论依据是什么?
4. 压水堆正常运行工况下,释入冷却剂的主要活化腐蚀产物是什么?
5. 对压水堆运行具有放射学意义的水及其杂质的活化产物是什么?
6. 水的活化产物 ^{16}N 与 ^{13}N 对压水堆工程设计与运行的重要意义是什么?

第3章 压水堆冷却剂的辐射化学

放射性物质能够放出 α 或 β , γ 射线。 α 射线是氦的原子核, β 射线是高速运动的电子, γ 射线是波长极短的电磁波。这些射线对物质的作用主要是电离效应。能量相等的不同种类的射线,其电离能力是不同的,其中 α 射线为最大, β 射线次之, γ 射线最小,三者间的大致比值为 $10^4:10^2:1$ 。它们在物质中的穿透能力则与此相反, γ 射线最大, β 射线次之, α 射线最小,具体见图3.1。

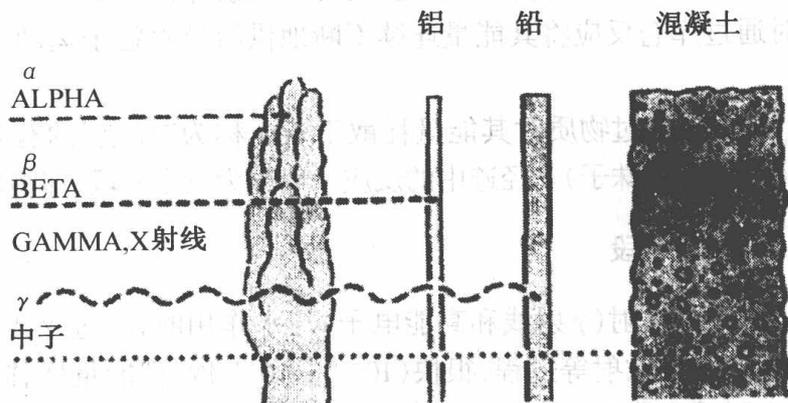


图3.1 射线在物质中的穿透能力

此外,在压水反应堆冷却剂中还存在其他粒子,如中子、质子、裂变碎片核、氘核等。这些粒子的基本特性列于表3.1中。

表3.1 各种粒子的核特性

射线种类	电荷数	静止质量,原子单位
α 射线	+2	4.002 675
β 射线	-1	0.000 549
γ 射线	0	
质子(P)	+1	1.007 271
中子(n)	0	1.008 665
氘(d)	+1	2.014 102
氚(T)	+1	3.016 050
裂变碎片(轻)	~ +20	~ 95
裂变碎片(重)	~ +22	~ 139

·堆冷却剂水在通过运行堆的堆芯区时,立刻暴露在由中子、质子、 γ 射线和高能电子(β 粒子)形成的强辐射场下。

各种射线或粒子同冷却剂发生作用的程度不同,就辐射化学效应而言,重要的是 γ 和 β 射线与冷却剂的作用。辐射与冷却剂水的相互作用主要是电离并对水本身和溶解于水中的物质之间的化学反应有明显的影响。辐射与物质相互作用产生离子对、自由电子和多原子阳离子,

其性质与被辐照的物质密切相关。

3.1 水的辐射分解反应

电磁辐射(γ 射线和 X 射线)主要产生康普顿电子作为荷电粒子。荷电粒子在液态水中迁移时通过库仑反应将其能量连续不断地供给沿着粒子运动途径上的相邻水分子,使水分子电离。

快电子穿过物质时其能量耗散于若干称为“径迹”的有限体积中激发化学反应、半径约为 30 \AA ^①(像一串珠子)。径迹中的反应一般分为三个阶段,即物理阶段、物理化学阶段和化学阶段。

1. 物理阶段

当电离辐射(γ 射线和高能电子)与水作用时,通过 γ 光子或电子与水分子中电子的弹性散射、非弹性散射等过程,很快($10^{-18} \sim 10^{-17}$ 秒)把能量转移到水分子中的电子上。如果水分子(实际是水分子中的电子)得到的能量足以使电子脱离水分子核电场的束缚,则会出现水分子的电离,产生离子对。一般离子对的荷负电部分为自由电子,荷正电部分为多原子阳离子。两种离子均具有高反应性,即



如果水分子中的电子得到的能量不足以克服水分子中核电场的束缚,水分子中的电子就从低能级跃迁到高能级,生成激发分子,即



反应式(3.1)中生成的电子称为次级电子。次级电子的能量从几 eV 到几 keV。次级电子还可以继续电离和激发其他分子,在此过程中次级电子的能量逐渐减少(慢化),最后变成仅具有热运动能量的热电子。

热电子被水分子捕集后形成水合电子。水合电子可认为是负电子同极性水分子终端正电子相互作用产生的,和正质子(H^+)与水分子负端相互作用生成水合离子类似,即



因此概括地讲,所谓物理阶段就是水分子吸收辐射能后,生成激发分子、离子和次级电子,以及次级电子慢化成热电子的过程。需要说明的是在物理阶段所生成的离子、热电子和激发分子是不连续地、成团地分布在入射粒子(γ 射线、高能电子)的径迹上。

2. 物理化学阶段

在径迹中部分初级生成的自由基和水合电子均匀分布于水溶液中。电离的水分子经

① $1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$

10^{-11} s 的快速离子-分子反应生成羟基·OH。·OH 是不荷电的中性基团,其化学键合能力较弱,在化学反应中一般为中间产物,即



激发水分子于 10^{-13} s 内离解为氢原子和羟基:



水合电子与水分子或 H_3O^+ 离子相互作用生成原子氢,即



反应式(3.7)处于支配地位。次级电子进行水合反应生成水合电子:



所有这些反应构成了辐射化学反应的物理化学阶段,包括电离和激发产物自身的反应,以及它们与水分子的反应生成了 H , $\cdot\text{OH}$, e_{aq}^- 等活性粒子。

3. 化学阶段

本阶段开始的活性粒子一般为·OH, e_{aq}^- 和 H_3O^+ 。·OH 与 H_3O^+ 的初始空间分布基本相同,而 e_{aq}^- 则分散开来。由于径迹中这些粒子的浓度很高(为 0.1 mol L^{-1}),因此彼此反应的相对概率也很高,生成氢分子和过氧化氢分子:



由反应式(3.13)生成的 H_2O_2 也会同其他粒子发生反应,但在高温下 H_2O_2 不稳定,以分解反应为主。上述反应的最终结果是单纯的水分解,并显示出唯一的稳定产物是 H_2 和 O_2 。上述反应中消耗的水可能比反应中生成的水更多,其净结果则是水开始分解一直进行到建立起 H_2 与 O_2 的平衡浓度。由于冷却剂水处于有压的封闭系统(堆冷却剂系统)中,氢与氧受到限制,不能以气态从水中逸出。主要由中子和 γ 辐射诱发的平衡反应使水分解和 H_2 与 O_2 复合形成水,于是体系达到平衡状态。辐射对水电离平衡的影响与堆的功率水平有关,多数情况下随辐射场强度变化。

没有辐射场存在时,水在 500°F (277.78°C) 下也不会自发分解,但在辐射作用下水则进行上述一系列分解反应。氢和氧反应要求很高的活化能,在 500°F (277.78°C) 下一般也不会发生反应。辐射提供此活化能,使复合反应很容易发生。辐射提高了正、逆反应的反应速率。

一回路系统中存在某些离子态的氧化性或还原性杂质,特别是卤素和金属离子,作为自由基的清除剂,对水的辐解以及由辐射引发的化学反应有相当深远的影响。以 Br^- 与 Cu^{2+} 为例,可得



清除剂在 $\cdot\text{OH} + \text{H}_2 \rightarrow \text{H} + \text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{H}\cdot + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \cdot\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$ 反应中与 H_2 争夺 $\cdot\text{OH}$ 和 $\text{H}\cdot$ 自由基。若杂质水平足够高(例如 $\geq 10 \times 10^{-8}$),清除效应会明显中断辐解链式反应。部分杂质反应速率常数见表 3.2。

表 3.2 杂质反应速率常数/ $\text{L}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$

杂质离子	e_{aq}^-	H	$\cdot\text{OH}$
Fe^{2+}	1.6×10^8	7.5×10^6	4.3×10^8
Cu^{2+}	3.3×10^{10}	9.1×10^7	3.5×10^8
Cu^+	2.7×10^{10}	5.0×10^9	2.0×10^9
Cr^{3+}	5.0×10^{10}	—	—
Cr^{2+}	1.5×10^{10}	1.5×10^9	4.8×10^9
$\text{Al}(\text{OH})_3$	2.0×10^9	—	—
In^{3+}	2.9×10^{10}	$< 3.0 \times 10^6$	—
$\text{In}(\text{OH})_4^-$	1.0×10^9	—	—
$\text{Ti}(\text{OH})_2^+$	1.2×10^{10}	—	—
Fe^{3+}	—	$< 2.0 \times 10^6$	—
$\text{Fe}(\text{OH})_2^+$	—	1.2×10^9	—
Ti^{3+}	—	1.1×10^8	1.2×10^9
In^{2+}	—	—	3.2×10^{10}
Ni^{2+}	1.1×10^{10}	$< 3.0 \times 10^5$	$< 5.0 \times 10^5$
Ni^+	—	—	2.0×10^{10}

此外,堆冷却剂水在某些运行条件下结构材料出现腐蚀和伴随流动的腐蚀现象,在堆水中产生金属浊度。浊度增加到超过某一水平时,由于水的辐射分解增加使氢产额增加。若慢化剂覆盖气(氦气)中氢的体积百分数一旦超过 4% (H_2/D_2 浓度超过 4% 体积份额),在室温和大气压下将同氧形成可燃性混合气,将强迫停堆。

在除气的水中含有各种金属杂质的封闭水系统(气空间充氮气)中所做的试验结果表明,氢的产额 $G(\text{H}_2)$ 值增加与金属离子/羟基化合物与 $e_{\text{aq}}^-/\cdot\text{OH}$ 等产物的反应性直接相关。

核反应堆结构材料合金的主要成分有铁、铬、铜、镍、钛、钼、铟和铝。由这些金属配制的浊

度,在 γ 辐射下表现出 H_2 的产额与金属浊度成函数关系。纯水暴露于堆芯辐射场下极少分解(~ 0.03)可忽略不计。但在有金属杂质的溶液中氢的辐解产额比纯水要高得多,并随浊度水平增加而增大。

在 γ 辐射下冷却剂中的杂质浊度被水分散开来,呈纳米颗粒状,比表面积增大对生成氢有催化效应,使氢的产额增加。

研究表明,堆冷却剂中金属杂质浊度(金属离子和羟基离子系由水辐解产生的自由基,溶解呈胶体或颗粒状金属氧化物形成)能有效干扰 $H_2 + \cdot OH \rightarrow H_2O + H$, $H + H_2O_2 \rightarrow H_2O + \cdot OH$, $e_{aq}^- + H_2O_2 \rightarrow \cdot OH + OH^-$ 复合反应,导致生成更多的氢。铁、铬和钛杂质对氢生成率贡献最大,原因在于他们与 e_{aq}^- , H 和 $\cdot OH$ 有较高的反应性。

3.1.1 辐解初级产额

为了衡量水辐射分解的程度,引入辐解初级产额的概念,即水每吸收 100 eV 的辐射能产生或消失的辐解产物的数目,用 G 值表示。如 $G(H_2) = 0.43$ 表示 100 eV 能量被水吸收后将有 0.43 个氢分子产生, $G(H_2O) = 4.1$,说明水每吸收 100 eV 辐射能会有 4.1 个水分子分解。

初级产额是指在无外加溶质的情况下,当辐照体系达到热力学平衡时各种活性粒子和分子的产额。对水而言,它的主要初级产物为 $H\cdot$ 和 $\cdot OH$ 自由基,水合电子 e_{aq}^- , HO_2 , H_2O_2 , H_2 , H^+ 与 H 原子,在环境温度和高温下辐射产额对比值列于表 3.3 中。

表 3.3 水中主要辐解产物的 G 值

温度	辐射	e_{aq}^-	H^+	$H\cdot$	H_2	$\cdot OH$	HO_2	H_2O_2
25 °C	γ 射线	2.70	2.70	0.61	0.43	2.86	0.03	0.61
	中子	0.93	0.93	0.50	0.88	1.09	0.04	0.99
350 °C (试用值)	γ 射线	3.565	0.612	0.927	3.565	4.632		0.542
	中子	0.662	1.278	0.453	0.662	1.849	0.050	0.836
	α 射线	0.152	1.974	0.199	1.974	1.191	0.300	1.104

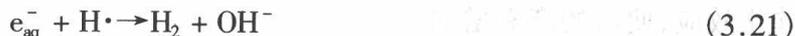
3.1.2 影响水辐射分解的因素

在辐射体系中,水辐解产物的化学产额受辐照体系中若干因素的影响。自由基与水的分子产额随水的 pH、温度、传能线密度(Linear Energy Transfer,简称 LET)值与剂量率的变化而变化。水辐解产生的化学产额(G 值)在堆运行条件下随温度的变化很大。根据堆中 γ 射线(低 LET)和快中子(高 LET)计算化学产额时,LET是最重要的影响因子。

1. 传能线密度

低 LET 辐射如 Co-60 γ 射线和快电子产生的径迹直径约 20 Å,其中平均含有 2.5~5 个

自由基对。径迹间距约为5 000 Å。高 LET 辐射如钋发射的 α 粒子,径迹间距变短,径迹直径约为 10 Å,于是在径迹扩展时会彼此搭接,形成密集的自由基,因而自由基间的反应概率将增大。例如下述反应:



由于径迹密度与 LET 值密切相关,影响初级产额,从而影响辐射化学产额。

2. pH

低 LET 下,初级自由基和分子产额与 pH 的关系见图 3.2。

$G(\text{H}_2)$, $G(\text{H}_2\text{O}_2)$ 和 $G(\text{H})$ 与 pH 关系不大,但 $G(e_{\text{aq}}^-)$ 与 $G(\cdot\text{OH})$ 在 pH = 3 以下和 pH = 11 以上增大。在中性 pH 下,初级产额对 LET 的依赖关系参见图 3.3。

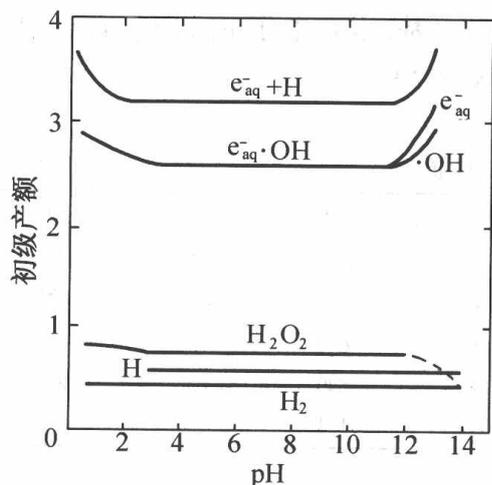


图 3.2 pH 对水辐解初级产额的影响

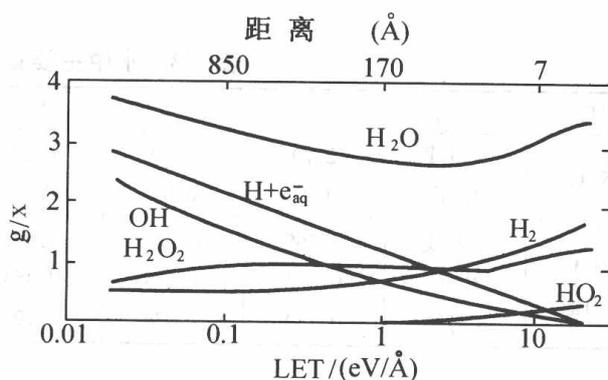


图 3.3 在中性 pH 下初级产额对 LET 的依赖关系

3. 溶质浓度

根据水辐解的自由基扩散模型,在稀溶液中($10^{-6} \sim 10^{-3}$ mol/L),溶质浓度不会影响初级产物的产额。但在较浓的溶液中,初级产物的产额与溶液浓度有依附性。

4. 温度与压力

温度对 0.4 mol/L 硫酸溶液中产物产额和自由基与分子产额的影响通过试验说明。温度在 2~65 °C 范围内,温度对自由基与分子产额没有明显的影响,但随温度升高,自由基产额趋于增加,分子产额趋于减少,参见表 3.4。

表 3.4 温度对自由基和分子产物产额的影响

辐解产物	G 值			温度系数	% / °C
	2 °C	23 °C	65 °C		
$e_{aq}^- + H$	3.59	3.67	3.82	+0.10	0.03
$\cdot OH$	2.80	2.91	3.13	+0.18	0.04
H_2	0.38	0.37	0.36	-0.06	0.03
H_2O_2	0.78	0.75	0.70	-0.15	0.03
$-H_2O$	4.35	4.41	4.54	+0.07	0.03

3.1.3 氘化水的辐解

氘化水(D₂O)辐解生成的初级自由基产物在 D₂O 中的分布范围比在 H₂O 中更广,原因是在 D₂O 中自由基的衰减时间比在 H₂O 中长,同时射出的电子到达 D₂O⁺ 的距离要比 H₂O⁺ 远。分子与自由基产额列于表 3.5 中。H₂O 辐解产生的水合电子和氢氧自由基产额比 D₂O 少,但过氧化氢的产额恰好相反。此外,水分解的净产额在两种水溶液中没有差别。

表 3.5 在 H₂O 和 D₂O 中的初级自由基和分子产额

e_{aq}^-	H/D	OH/OD	H ₂ /D ₂	H ₂ O ₂ /D ₂ O ₂	-H ₂ O/-D ₂ O	pH
		0.95	1.46	1.03	0.97	
		0.89	1.39	1.23	0.96	酸性
	1.15	0.96	1.1 ₁	1.13	0.99	0~14
0.92	1.1	0.93	1.23	1.07	1.00	1.3~13
0.88	1.25					7~14
		0.95	1.21	1.04	0.97	0.4 mol/L
		0.94	1.20	1.00	0.97	H ₂ SO ₄
0.89	1.28	0.96	1.30	1.03	1.00	1.3~13

3.1.4 水的主要辐解产物

可以按照化学性质将水的辐解产物分成两大类:还原性产物和氧化性产物。前者包括水合电子 e_{aq}^- 、氢原子 H、氢分子 H_2 , 后者包括氢氧自由基 $\cdot OH$ 、二氧化氢 HO_2 、过氧化氢 H_2O_2 , 以及氧分子 O_2 。根据辐解产物的化学形态, 又可分为自由基产物和分子产物。分子产物主要有 H_2 , H_2O_2 和 O_2 , 它们由初级产物相互作用而成, 具有较稳定的形态, 可在溶液中积聚到一定的浓度, 较易测量。辐解自由基产物则不然, 它们非常活泼, 极不稳定, 难以积聚到易于测量的水平。因此, 在实际工作中往往以易于测量的分子产物的产额和积聚量来判断水的辐射分解程度或速度。

1. 还原性辐射分解产物

(1) 水合电子 e_{aq}^-

水合电子是一种很强的还原剂, 还原能力比原子氢还强, 还原电位 E^0 等于 2.6 V。它在室温水中的扩散系数 D 为 $4.75 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$; 水合能约为 -167.5 kJ/mol 。水合电子除了能与其他自由基产物迅速发生反应外, 还能与冷却剂中的许多物质发生反应, 如将 Co^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{2+} 还原。因此, 冷却剂中杂质的存在对水合电子的产额有很大影响。

一般由 γ 射线使水辐解产生的水合电子浓度不大于 $5 \times 10^{-9} \text{ mol/L}$ 。

水分子电离, 可知



脱离电离点的电子被热化和水化, 即



根据 Magee' 的扩散模型, H_3O^+ 将再俘获电子:



H_3O 不稳定, 发生热分解反应



(2) 氢原子

氢原子由激发水分子和径迹反应生成, 即



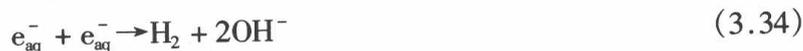
水合电子与 H_3O^+ 反应生成原子氢, 即



通常给出水合电子和原子氢的总 G 值。 γ 射线照射水辐解的 G 值 $G(H + e_{aq}^-)$ 为 3.18; 初级氢原子产额 $G(H) \sim 0.6$, 与 pH 无关。氢原子还原电位 $E^0 = 2.1 \text{ V}$ 。

(3) 氢分子

水辐解产生的 H_2 分子 (G 值 ~ 0.45) 随溶质 (与 H 或 e_{aq}^- 反应) 的浓度增加而减少, 从而得出结论: 初级分子产物 H_2 可能源于径迹反应中的复合反应, 即



可见, H_2 的生成与水合电子关系极大。水的直接辐射分解也能生成氢分子, 即



但其反应概率仅为前述反应的 $1/3$ 。此反应的可逆性在反应堆水质控制中有很大的实用意义。纯水中 γ 射线的 $G(H_2)$ 值为 0.45 。

在水的辐射分解过程中, 因为氢分子主要是由初级自由基产物复合而成的次级分子产物, 故其在水中的生成量取决于能够参与复合反应的自由基数量。电离辐射的 LET 越大, 即单位辐射长度上水分子电离越多, 初级自由基产物的局部浓度越高, 此时分子氢的产额也越大。因此, 重荷电离子辐解水的 $G(H_2)$ 值要比 γ 射线大得多。这个规律也适用于其他分子态辐解产物。

2. 氧化性辐射分解产物

(1) 氢氧基 ($\cdot OH$)

氢氧自由基是一种氧化能力非常强的辐解产物。当 H^+ 离子浓度约为 1 mol 时, $\cdot OH$ 的氧化电位 E^0 为 -2.8 V 。这意味着它几乎能将所有低价无机离子氧化到高价态, 这是水冷反应堆冷却剂中金属材料氧化的原因之一。

由电离作用在水中形成的 H_2O^+ 与相邻水分子进行质子转移得



则 H_3O^+ 形成水合离子。由 $\cdot OH$ 基复合而生成的分子辐解产物 H_2O_2 在 γ 射线或 e_{aq}^- 作用下也会重新产生 $\cdot OH$ 自由基, 即



在碱性介质中, $\cdot OH$ 可以转化成 O^- (溶解态 $\cdot OH$), 即



O^- 也是一种强氧化剂, 它对其他物质的氧化反应速度以及和 H, H_2O_2 的反应速度都要比 $\cdot OH$ 快。

(2) 二氧化氢 (HO_2)

无氧水中基于如下反应生成 HO_2 :



该反应由于有 H_2O_2 这一辐射分解产物参加,故与 LET 值有着密切的关系。例如在 ^{60}Co 的 γ 射线作用下, $G(\text{HO}_2) = 0.026$,而在能量为 5.4 MeV 的 α 射线作用下的 $G(\text{HO}_2) = 0.25$ 。在 γ 射线作用下, HO_2 生成量极少。但若有氧存在,则 HO_2 是一个非常重要的次级产物:



HO_2 与系统中游离氧的生成有很大关系, HO_2 本身的相互作用以及和金属离子反应都会生成氧分子:



这是无氧水在堆辐射条件下生成游离氧的原因之一。在酸性介质中 HO_2 的氧化电位 $E^0 = -1.7 \text{ eV}$ 。

(3) 过氧化氢 (H_2O_2)

初级过氧化氢主要产生于径迹中 $\cdot\text{OH}$ 氢氧基的复合反应,其产额 $G(\text{H}_2\text{O}_2) \sim 0.7$,即



水中还原剂浓度增加(如加入氢)会导致 $\cdot\text{OH}$ 浓度减少。由此引起 H_2O_2 产额减少;相反,当 LET 值增大引起氢氧基的浓度增加时, H_2O_2 产额随之提高。过氧化氢水溶液可以通过自身氧化-还原反应分解放出氧:



反应随温度和 pH 的增加而加快。金属离子的催化作用也会加剧 H_2O_2 的分解,这是水辐解产生游离氧的另一个原因。

预测一回路中由水辐解反应和对水化学的任何改变所导致的结果,例如向压水堆中加 H_2 (或 NH_3) 可以利用模型计算得到。在水辐解模拟计算中采用的主要自由基反应和反应速率常数列于表 3.6 中。

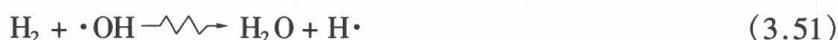
表 3.6 水中主要的自由基反应

化学反应	反应速率常数 $\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$
$e_{\text{aq}}^- + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{H}\cdot + \text{H}_2\text{O}$	2.4×10^{10}
$e_{\text{aq}}^- + e_{\text{aq}}^- \xrightarrow{2\text{H}_2\text{O}} \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$	5.0×10^9
$\text{H} + \text{H} \rightarrow \text{H}_2$	1.0×10^{10}
$\cdot\text{OH} + \cdot\text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$	6×10^9
$\cdot\text{OH} + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}\cdot + \text{H}_2\text{O}$	3.4×10^7
$\text{H}\cdot + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \cdot\text{OH}$	9.0×10^7
$e_{\text{aq}}^- + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \cdot\text{OH} + \text{OH}^-$	1.0×10^{10}

3.2 主冷却剂的辐射分解反应

3.2.1 纯水在反应堆中的分解与复合

水辐解过程的各种反应可归结为两大类,即水的辐射分解反应和分解反应的逆过程——复合反应,分别用下式表示:



反应生成的 $\text{H}\cdot$ 和 $\cdot\text{OH}$ 又会和 H_2O_2 , H_2 再次反应,如此循环往复使水的分解产物重新复合成水。式(3.49), (3.50)所示的分解反应份额与射线的 LET 有关。低 LET 的射线主要引起反应(3.50), 高 LET 的射线主要引起反应(3.49)。表 3.7 列出电离辐射类型对水辐射分解的影响。

表 3.7 电离辐射类型对水分解方式的影响

辐射类型	反应份额/%	
	$\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H} + \cdot\text{OH}$	$2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + \text{H}_2\text{O}_2$
$^{60}\text{Co}(\gamma)$	80	20
$^{10}\text{B}(n, \alpha)^7\text{Li}(0.02\text{MH}_3\text{BO}_3)$	4	96
$^{10}\text{B}(n, \alpha)^7\text{Li}(0.05\text{MH}_3\text{BO}_3)$	6	94
$^3\text{H}(\beta)$	70	30

从表中前两行数据的比较中可得出结论,即反应堆内纯水分解的条件基本上与 $\text{Co}-60$ γ 射线激发的分解条件相同,也就是说在反应堆中导致纯水分解的主要辐射源是 γ 射线。因为反应(3.50)的份额远比(3.49)要高,复合反应(3.51)与(3.52)作用显著,水的净分解率不大,所以堆水中辐解产物 H_2 , H_2O_2 的平衡含量并不高。

当水中含有溶解氧时,氧和辐解产生的原子 H 反应使 H_2O_2 生成量增加。在大辐射剂量照射或高 LET 射线作用下,即使水中无氧也会产生 HO_2 ,从而生成游离氧。 H_2O_2 化学分解也产生游离氧,氧又进而促进水分解和生成 H_2O_2 。

3.2.2 硼酸水溶液的辐射分解

在压水堆中,向冷却剂中加入硼酸作为可溶性中子吸收剂。由 $^{10}\text{B}(n, \alpha)^7\text{Li}$ 反应生成的反冲氦核(α 粒子)和 ^7Li 核具有很高的 LET 值,使反应(3.49)的辐解份额增加。根据 Hart E J 对轻水和重水的硼酸溶液在反应堆辐射条件下的分解实验结果可知,假设 γ 射线的吸收不随硼酸浓度变化,引进硼后辐解产物的增加归因于硼的中子反应,则可以得到表 3.8 的结果。

表 3.8 硼酸水溶液的自由基和分子辐解产物生成率/(mmol/min)

反 应	辐射类型	硼酸浓度/M		
		0.00	0.02	0.05
$\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}\cdot + \cdot\text{OH}$	γ	0.054	0.054	0.054
$\text{H}_2\text{O} \rightarrow \frac{1}{2}\text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}_2$	γ	0.007	0.007	0.007
$\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H} + \text{OH}$	$^{10}\text{B}(n, \alpha)^7\text{Li}$	0.000	0.003	0.012
$\text{H}_2\text{O} \rightarrow \frac{1}{2}\text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}_2$	$^{10}\text{B}(n, \alpha)^7\text{Li}$	0.000	0.038	0.099

^{10}B 的(n, α)反应引起水辐解产额(特别是分子产物产额)明显增加,这可从射线的 LET 值对辐解的影响以及表 3.7 得到解释。

图 3.4 为硼酸浓度与辐解产物 H_2 产生率的关系。图 3.5 给出辐解氢在含硼冷却剂中的累积情况。

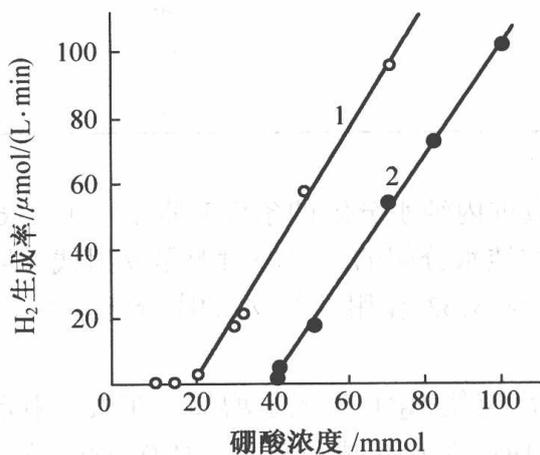


图 3.4 硼酸浓度与辐解产物 H_2 生成率的关系

1— H_2O ; 2— D_2O

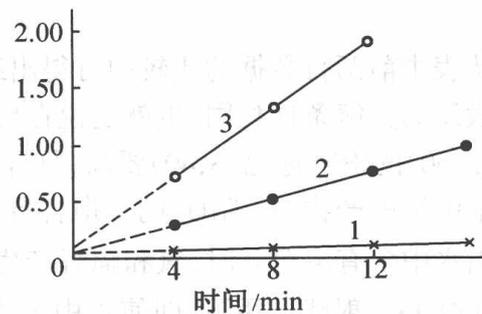


图 3.5 辐解氢在含硼冷却剂中的累积情况

1—20 mmol/L H_3BO_3 ; 2—50 mmol/L H_3BO_3 ;

3—100 mmol/L H_3BO_3

图 3.6 示出硼酸水溶液 (0.1 mol/L) 中辐解产物的积累。

表 3.8 中数据说明, 冷却剂中的硼在热中子照射下将发生 $^{10}\text{B}(n, \alpha)^7\text{Li}$ 反应。硼化水发生不可逆的生成氢反应。Hart, McDonnell 和 Gordon 利用不同浓度的硼酸溶液在固定的 γ 中子辐射场下照射发现, 产生氢的关键变量是 $^{10}\text{B}(n, \alpha)^7\text{Li}$ 中的 α 粒子的能量密度, 产生可观测到的氢对最低硼浓度 (正比于 α 能量密度) 有要求, 生成的氢随硼酸浓度和 α 能量密度呈线性增加。

H_2 产生率可用下式计算:

$$\left(\frac{d\text{H}_2}{dt}\right)_{\text{prod}} = \text{GH}_2, n \text{Ea}, n + \text{GH}_2, \gamma (\text{Ea}, \gamma + \text{En}, \gamma) + \text{GH}_2, \alpha (\text{Ea}, \alpha + \text{En}, \alpha)$$

式中 Ea, n ——快中子的能量吸收密度, $\text{eV}/(\text{cm}^3 \cdot \text{min})$;

Ea, γ —— γ 射线的能量吸收密度, $\text{eV}/(\text{cm}^3 \cdot \text{min})$;

Ea, α —— α 粒子的能量吸收密度, $\text{eV}/(\text{cm}^3 \cdot \text{min})$ (假定全部能量都被水吸收);

En, α ——由 $^{10}\text{B}(n, \alpha)^7\text{Li}$ 反应产生的 α 粒子能量吸收密度, $\text{eV}/(\text{cm}^3 \cdot \text{min})$;

En, γ ——由 $\text{H}(n, \gamma)\text{D}$ 反应产生的 γ 射线的能量吸收密度, $\text{eV}/(\text{cm}^3 \cdot \text{min})$;

GH_2 ——由 γ , 中子或 α 粒子辐射生成 H_2 分子的 G 值 (分子 $\text{H}_2/100 \text{ eV}$)。

利用 Hart 等人的试验数据计算得到 H_2 的净生成率如表 3.9 所示。

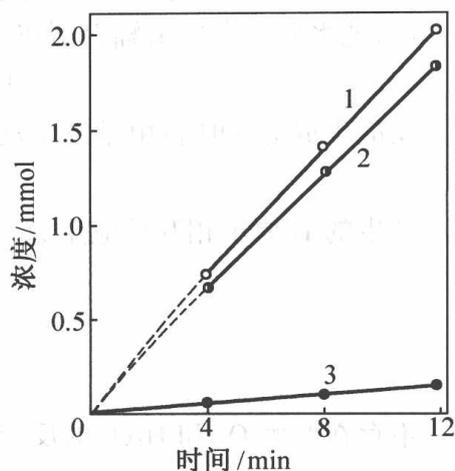


图 3.6 硼酸水溶液 (0.1 mol/L) 中辐解产物的积累 (1- H_2 , 2- H_2O_2 , 3- O_2)

表 3.9 H_2 生成率

$[\text{H}_3\text{BO}_3]$ /(mol/L)	H_2 生成率 / $\mu\text{mol}/(\text{L} \cdot \text{min})$	GH_2, γ H/100 eV	En, α / $\text{eV}/(\text{cm}^3 \cdot \text{min})$	$\text{En}, \alpha/\text{En}, \gamma$
0.02	0	1.02	1.77×10^{18}	1.48
0.031 3	21 ± 2	1.10	2.77×10^{18}	2.32
0.05	53 ± 2	1.27	4.42×10^{18}	3.71
0.073 2	93 ± 5	1.48	6.47×10^{18}	5.43
0.10	147 ± 2	1.62	8.84×10^{18}	7.42

当硼酸浓度低于 0.02 mol/L 时, ^{10}B 中子反应引起水的辐射分解增加并不显著。当硼酸浓度超过此值后, 开始观察到 ^{10}B 中子反应引起的辐解氢产生, 硼酸浓度越高产生越快。

3.2.3 加氢抑制水的辐射分解

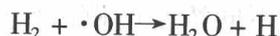
加氢抑制堆冷却剂中溶解氧生成与维持一回路冷却剂的 pH 在碱性范围内对减少反应堆

结构材料腐蚀具有同等的重要作用。加氢抑制溶解氧生成可从以下两方面予以说明。

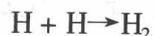
(1) 纯水暴露在电离辐射下将产生氢和氧。向冷却剂加氢, 在有过量氢存在时



反应生成的 $\cdot\text{OH}$ 自由基发生反应



产生的 H 原子相互反应生成 H_2 与 H_2O :



不存在产生 O_2 和 H_2O_2 的反应。向堆冷却剂中注入 H_2 大大消除了生成游离氧。另一方面, 加过量氢迫使反应 $2\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{辐射}} 2\text{H}_2 + \text{O}_2$ 平衡向左移, 必然要消耗氧。如果溶解氢浓度足够高, 在平衡状态下只存在极少量的氧, 因此当堆冷却剂中有过量溶解氢存在时, 冷却剂水不会在辐射作用下产生有效的净分解。

(2) 根据水的辐射分解和复合反应计算氢的生成率。向溶液中注氢时, 辐解氢的产生率减少, 水的辐射分解受到抑制。

将水的辐射分解和复合反应的化学方程式及反应速率常数列于表 3.10 中, 用 γ 和 B 分别表示 γ 射线以及硼的中子反应产物 ^7Li 所引起的分解反应的反应速率常数, 下标 d 表示水以如下方式分解:



下标 R 表示水以如下方式分解:



用 K_C, K_D, K_E, K_F 分别表示辐解产物复合反应的反应速率常数, 可以得到如下式所示的氢气生成率的计算公式:

$$\frac{d\text{H}_2}{dt} = \frac{\gamma_R + B_R}{2} - \frac{K_C(\gamma_d - B_d)[\text{H}_2]}{K_E[\text{H}_2\text{O}_2]} \quad (3.56)$$

式中右面第一项为氢的生成率(水的完全分解率), 第二项为氢的消失率(水的复合率)。由该式可见, 在一定条件下水的辐射分解率是恒定的, 而水的复合率随溶液中 H_2 浓度的提高而增加, 随 H_2O_2 浓度的提高而减少, 亦即当溶液中 H_2 浓度增加时, 辐解氢的产生率将减少, 而当溶液中 H_2O_2 的浓度增加时则相反。一般情况下, 由辐解产生的 H_2 和 H_2O_2 的浓度大致相等, 如图 3.4 所示的那样, 是一个常数。但是, 如果溶液中加入氢, 则辐解氢的产生率将会减少。也就是说, 水的辐射分解将受到抑制。相反, 如果向溶液中加入 H_2O_2 , 则水的分解加剧。向硼酸水

表 3.10 氢气生成率计算公式中各符号的物理意义

反应	反应常数
$\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H} + \text{OH}$	γ_d
$\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 1/2\text{H}_2 + 1/2\text{H}_2\text{O}_2$	γ_R
$\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H} + \text{OH}$	B_d
$\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 1/2\text{H}_2 + 1/2\text{H}_2\text{O}_2$	B_R
$\text{OH} + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{H}$	K_C
$\text{H} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{OH}$	K_D
$\text{OH} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{HO}_2$	K_E
$\text{H} + \text{HO}_2 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}_2$	K_F

溶液中分别引入 H_2 和 H_2O_2 , 测定 H_2 的产生率, 结果如图 3.7 和 3.8 所示。从图中可见, 加入的 H_2 浓度越高, 发生水的辐射分解(亦即辐解氢产生)的阈值越高。当加入的氢浓度达到 $640 \mu\text{mol/L}$ 时(相当于每升水中含有 14 mL 标准体积的氢), 即使硼酸浓度达到 0.14 mol/L , 也没有辐解氢产生。压水堆冷却剂中硼酸的最高浓度为 0.12 mol/L 左右。

加氢不仅能抑制水的辐射分解, 还能消除水中的游离氧。向冷却剂中同时引入 H_2 和 O_2 , 它们会很快在辐射作用下合成水。加氢也会使氧化性辐解产物 H_2O_2 重新转化成水。加氢对 H_2O_2 浓度的影响见图 3.9。

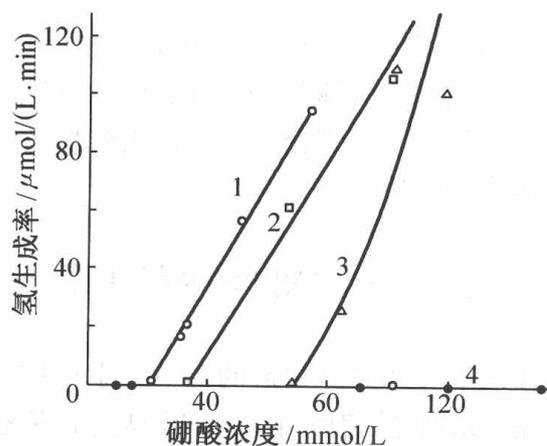


图 3.7 加氢对辐解氢生成的影响

1—不加氢; 2— $81 \mu\text{mol/L H}_2$;
3— $350 \mu\text{mol/L H}_2$; 4— $640 \mu\text{mol/L H}_2$

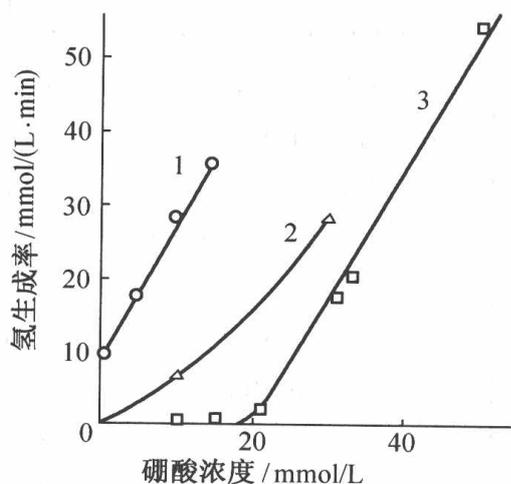


图 3.8 加 H_2O_2 对辐解氢生成的影响

1— $0.12 \text{ mmol/L H}_2\text{O}_2$; 2— $0.1 \text{ mmol/L H}_2\text{O}_2$; 3— H_2O

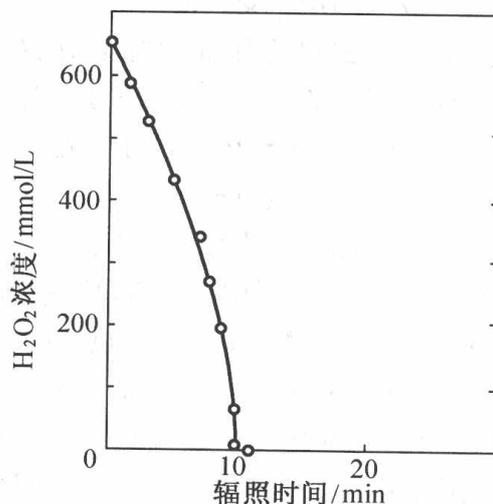


图 3.9 加氢对 H_2O_2 浓度的影响

综上所述, 加氢能有效抑制水的辐射分解, 消除水中的游离氧, 减少水中氧化性辐解产物浓度, 从而大大减少冷却剂对结构材料的腐蚀。

事实上, 冷却剂中总含有一定量的氢。氢是水的辐解产物, 也是某些金属和水反应的产物。只要反应堆投入运行, 冷却剂中就会有氢产生, 并很快地积累到一定浓度, 又反过来抑制水的辐射分解。经过一段时间, 氢的浓度将达到平衡值。反应堆功率越高, 氢的平衡浓度也越大。

如前所述, 如果向压水堆冷却剂中加入 H_2 14 mL/L, 则可抑制含硼冷却剂的辐射分解。为了留有一定的余地, 以防氢的泄漏损失, 通常将冷却剂的氢浓度(H_2O)控制在 $25 \sim 40 \text{ mL/L}$ (标

准状态)。这相当于室温下氢气分压为 1~2 kPa 时 H_2 在水中的饱和溶解度。通常是向一回路化学和容积控制系统的容积控制箱中充入氢气,并保持 1~2 kPa 压力实施加氢。箱中的水被氢气所饱和,并不断注入主回路。经过一段时间后,整个回路的水都将和容积控制箱的气相氢达到平衡。有一部分氢气将逸出到稳压器空间,逐渐积累,直至氢气分压与容积控制箱气相氢气压力相适应。

3.2.4 一回路冷却剂中氢与氧的行为

压水堆一回路冷却剂的辐射化学反应十分复杂。一回路冷却剂经辐射分解产生两种基本的稳态:

(1)在零到低溶解氢浓度下的氧化性稳态,产生于冷却剂中 O_2 与 H_2O_2 浓度积累的情况;

(2)有过量溶解氢存在下的还原性稳态,产生于辐解生成的 O_2 与 H_2O_2 受到抑制的情况。

为了抑制一回路冷却剂的辐射分解,保持还原性的水化学环境,按水化学技术规定应向冷却剂加 25~35 $cm^3 H_2/kg H_2O(STP)$ 。由于氢超压,压水堆冷却剂实际上处于还原性稳态。

运用辐解模型,采用动力学方法模拟计算得到的结果是一回路冷却剂中 O_2 , H_2 , H_2O_2 与其他氧化剂浓度受约 50 种型式辐解反应和热反应所制约。全部计算均以 100% 功率,4 个回路的西屋 3 411 MW_{th} 压水堆 Sizewell B 为基础。虽然模型中包含约 50 种辐解与热反应,实际上利用还原系列的 14 种辐解反应就能说明堆芯中所有重要的辐射化学行为。在还原条件下,一回路冷却剂的辐射分解反应列于表 3.11 中。

表 3.11 还原性稳态下冷却剂的辐解反应

$H_2 + \cdot OH \rightarrow H\cdot + H_2O$	(1)
$H\cdot + OH^- \rightarrow e_{aq}^- + H_2O$	(2)
$e_{aq}^- + H_2O_2 \rightarrow \cdot OH + OH^-$	(3)
$\cdot OH + H_2O_2 \rightarrow HO_2 + H_2O$	(4)
$\cdot OH + HO_2 \rightarrow O_2 + H_2O$	(5)
$\cdot OH + \cdot OH \rightarrow H_2O_2$	(6)
$e_{aq}^- + \cdot OH \rightarrow OH^-$	(7)
$HO_2 \leftrightarrow O_2^- + H^+$	(8)
$O_2^- + HO_2 (+ 2H^+) \rightarrow H_2O_2 + O_2$	(9)
$O_2^- + \cdot OH \rightarrow OH^- + O_2$	(10)
$O_2 + e_{aq}^- \rightarrow O_2^-$	(11)
$O_2 + H\cdot \rightarrow HO_2$	(12)
$e_{aq}^- + e_{aq}^- \rightarrow H_2$	(13)
$H\cdot + H_2O_2 \rightarrow \cdot OH + H_2O$	(14)

3.3 临界氢浓度

堆芯中氧化性与还原性稳态冷却剂辐解环境之间的过渡在很小的氢浓度范围内即可发生。对任一特定的温度与剂量率都有相应的溶解氢浓度。低于该浓度时,冷却剂的辐射分解不再维持还原性稳态。该氢浓度值通常称之为“临界氢浓度”(Critical Hydrogen Concentration,简称 CHC)。

为了抑制一回路冷却剂的辐射分解,按压水堆水化学的技术规定,向一回路冷却剂中加氢 $25 \sim 35 \text{ cm}^3 \text{ H}_2/\text{kg H}_2\text{O (STP)}$ 。由于还原性水化学所要求的溶解氢水平随温度改变,因此认为,采用比常规水平较低的溶解氢(DH)浓度足以抑制一回路水的氧化性辐解产物。

日本 KenKichi Ishigure 用计算机模拟计算优化氢浓度水平得出的结果说明,PWR 的最小氢浓度水平应比当前的技术规定限值低得多。但是,较高效能运行的 PWR 容许堆芯中热工水力学包含冷却剂,而冷却剂的泡核沸腾很有可能改变局部水化学状态,有可能导致严重的燃料腐蚀和出现其他异常情况,特别是在高能耗的情况下。为了保证材料与燃料的完整性,应证明降低氢浓度所获得的益处。

3.3.1 溶解氢浓度较低的优点

低溶解氢浓度产生的正面运行效果已在日本的 Tsuruga 2 号机组与 Tkata 电站得到证实。

1. Inconel 镍合金腐蚀

溶解氢通过以下反应影响压水堆一回路水中 Ni 的溶解度:



氢浓度较高(还原性环境更强)会提高 NiO 和其他含镍氧化物中镍的溶解度,从而增加 Inconel 蒸汽发生器传热管表面的腐蚀率。此外,氢也是影响一回路结构材料应力腐蚀破裂(PWSCC)的因素之一。

2. 剂量率

Inconel 合金表面腐蚀率增加会使燃料表面的沉积物增多。压水堆中最主要的活化腐蚀产物之一是 Co-58,它是 Ni-58 的活化产物。Inconel 合金的腐蚀率和燃料表面沉积物的溶解度也会影响电站的辐射剂量率。因此,优化溶解氢浓度水平也是控制压水堆电站辐射剂量率的一个主要措施。

3. 燃料性能

采用较高的燃耗和较长的运行周期,未来对燃料包壳材料腐蚀性能的要求将不断提高。控制锆合金燃料包壳寿命的参数一般是吸氢作用。应研究优化的冷却剂溶解氢水平,使之进一步减少锆合金内氢化物的生成。

轴向偏移异常(AOA)说明燃料沉积物对压水堆的燃料性能有显著的影响。在轴向偏移异常方面,溶解氢的作用目前尚不清楚,但是轴向偏移异常的现象显示出优化水化学对燃料性能的重要性。

3.3.2 临界氢浓度的研究结果

压水堆一回路中氧、过氧化氢和其他氧化剂浓度在模型计算中大约包括 50 种辐解类型和热反应,其中 14 种还原性辐解系列作为计算电离辐射各种产物生成率的基础。模型计算中包括冷却剂流速、水量和 3 411 MW_{th} Sizewell B 压水堆 100% 功率下 γ 通量 $1.2 \times 10^7 \text{ Gyh}^{-1}$, 2.4×10^7 快中子通量和 0 或 2.3×10^7 α 剂量率(相当于 0 或 1 800 ppm 硼,即 18 个月燃料循环启动与停堆),所有计算都取高温 G 值和 pH_T 7.4(相当于正常运行 300 °C 下的 pH)。在低温下, pH 约为 4.5 ~ 4.6,但低温 pH 差异对计算结果无明显影响。高温下酸性 pH 会导致氧化剂浓度计算结果偏高,不过在压水堆中这种结果不存在。计算 H_2 浓度限制到 0.1 ~ 25 mL/kg(STP),覆盖范围由很小的氢超量到正常运行的下限(25 ~ 50 mL/kg H_2 (STP))。预测结果表明,在各种温度和硼浓度下一回路氢和氧的行为类似,而且在堆芯开端几厘米($< 10 \text{ cm}$)处, O_2 , O_2^- , HO_2 与 H_2O_2 浓度都达到稳态值。在各种条件下预测的结果得出,过氧化氢是一回路冷却剂中的主要氧化性辐解产物,氧居第二位。

根据 H_2O_2 的行为,预测在 300 °C 下,氢浓度大于 1 mL/kg(STP)就能完全抑制水的辐解。在 300 °C 下, O_2 与 H_2O_2 的行为与在 25 °C 下的行为变化类似,只是 $[\text{H}_2]$ 在小于 1 mL/kg(STP)下才由还原态过渡到氧化态,在 300 °C 下稳定的 H_2O_2 浓度将出现在小于 1 mL/kg(STP) H_2 下,预期氢浓度大于 1 mL/kg(STP)可完全抑制水的辐解。

在 25 °C 下计算的结果与 Solomon 描述的氧与过氧化氢的行为一致。在 300 °C 下非常低的 H_2 浓度阈值与 McCracken 的试验结果($\sim 0.3 \text{ mL/kg H}_2$ (STP))和 Pastina 的结果($< 1 \text{ mL/kg H}_2$ (STP))也很吻合。Christensen 也预测出辐解只能在 H_2 浓度 $< 0.33 \text{ mL/kg H}_2$ (STP)下发生。此结果与在 Belleville 1 300 MWe 压水堆电站所作的研究结果一致。在 Belleville 1 300 MWe 压水堆电站研究的结果与 Pastin 预测的 $[\text{H}_2] < 0.3 \text{ mL/kg(STP)}$ 也完全符合。该电站冷却剂 $[\text{H}_2]$ 浓度减少到 3.6 ~ 5 mL/kg(STP)时意味着发生辐射分解,而在 Bruce CANDU 堆推断其临界氘浓度为 1.3 mL/kg D_2 (STP)。

应当说明的是,虽然预测的行为与试验数据和电站数据相吻合,但因将在堆芯发生的复杂辐射化学过程作了简化,并且根据还原反应系列作出解释,由此计算得到的临界氢浓度值具有很大的不确定性。因此,在实践中应维持过量的氢从而保证完全抑制水的辐解。

利用模型计算堆芯在不同温度、剂量率、硼酸浓度与传能线密度下 H_2O_2 浓度随 H_2 浓度变化的情况以及临界氢浓度的变化,从中得出结论:温度是控制氧化剂行为与临界氢浓度的主要因素,它影响促进 H_2O_2 分解的短链反应(见表 3.11)。温度影响稳态氧化剂浓度并改变临界氢浓度值。在各种条件下计算的结果都表明 H_2O_2 是冷却剂中的主要氧化剂。和临界氢浓度一样,随温度增加所有稳态氧化剂浓度减少。在 300 °C 下如果 H_2 浓度小于 0.1 mL/kg H_2O (STP),此临界氢浓度使体系过渡到氧化性条件。 H_2O_2 浓度随 H_2 浓度减少而缓慢增加,最终

快速过渡到氧化性稳态。有许多因素,如杂质和局部剂量率都会影响快速进入氧化性稳态。保证 H_2 过量非常重要。因此氢浓度应一直保持在过渡到氧化性稳态的阈值浓度以上。在工程实践中应保证在 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 下 H_2 浓度大大高于 $1\text{ mL/kg } H_2O(\text{STP})$ 。

以上计算与实验研究结果给人们以启示,即一回路水由辐射化学反应产生的 H_2O_2 其浓度随 H_2 浓度变化而变化。向压水堆中加氢的目的在于确保一回路冷却剂处于稳态还原条件下。正常可接受的最低氢投加量 $\sim 15\text{ mL/kg } H_2O(\text{STP})$,但计算与研究的结果表明,在 $\sim 300\text{ }^\circ\text{C}$ 下,氢的实际投加量小于 $5\text{ mL/kg } H_2O(\text{STP})$ 就可抑制水的辐解,因此应不断优化一回路水化学的 H_2 投加量,减少燃料包壳腐蚀,以提高电站的经济性。

3.4 辐解从破损燃料产生氢

利用充水的屏蔽容器在厂内装运乏燃料(SNF)时,乏燃料形成一个混合电离辐射场引起水辐射分解并产生氢。此辐射场一般主要由 γ 射线和有限通量的快中子组成。燃料衰变的裂变产物发射 β 和 α 粒子,小部分乏燃料包壳因有点腐蚀和机械损伤出现燃料包壳穿透现象。燃料包壳发生破裂使屏蔽容器中的少量水暴露在 α 与 β 电离辐射作用下。当前备受关注的是在充水屏蔽容器的气空间产生可燃气体 H_2 。

Savannah River Site 所做的试验结果表明,混合辐射场会在水分解与复合两者之间产生竞争效应。在 γ 射线、中子混合辐射场减少中子通量会减少水的分解率,同样,降低 γ 通量提高了水的分解率。据报道,重粒子如 α 射线辐射即使在低辐射场强度下也会使水发生连续分解。当纯水穿透燃料包壳时,在燃料芯块表面将生成 $30\text{ }\mu\text{m}$ 厚的表面膜;发现 β 辐射使氢产额减少。计算得到 β 加 α 辐射的辐射场下乏燃料储存 40 年后,水中将产生 $167\text{ }\mu\text{mol } H_2$ 。

入射辐射对水的分解和/或复合反应的效应与水化学、射线的 LET 值以及被水吸收的能量有关。通过近似计算受辐射照射的每个主要设备材料所吸收的能量预测氢的生成量。保守估算 H_2 的生成量时未考虑在屏蔽容器中由于辐解产物复合反应而减少的 H_2 ,而假设生成的 H_2 不进行复合反应;此外还保守估算在充水屏蔽容器自由空间超过氢可燃性限值所需的最小空间。计算结果表明, H_2 生成量将随吸收的 α 能量与吸收的 γ 能量的比值减少而减少。由于 α 粒子相互作用和 γ 通量使大量的 H_2 被去除(复合),故生成的 H_2 量非常小。

3.5 本章小结

1. 纯水的辐射分解

堆冷却剂流经运行堆的堆芯区时,即刻暴露在主要由中子、质子、 γ 射线和高能电子(粒

子)组成的强辐射场下,通过水的辐解电离作用生成还原性(e_{aq}^- , H, H_2)和氧化性($\cdot OH$, HO_2 , H_2O_2)辐解产物。纯水辐解过程发生各种反应,其反应净结果是水分子分解产生氢和氧。冷却剂水存在于高压密闭的冷却剂系统中, H_2 与 O_2 气受约束不能自由逃逸,在中子和 γ 辐射作用下 H_2 与 O_2 复合形成水。

2. 硼化水的辐射分解

冷却剂中引入硼酸作为可溶性中子吸收剂,由于 $^{10}B(n, \alpha)^7Li$ 反应生成的氦核和 7Li 具有很高的LET值,使水辐解产额,特别是分子产物 H_2 的产额明显增加,并随硼浓度增加而增大。可见,辐射对水的分解和/或复合反应的效应与水化学、射线的LET值以及被水吸收的能量有关。

3. 加氢抑制水的辐射分解

压水堆一回路冷却剂经辐射分解产生两种基本的稳态:

- (1)在零到低溶解氢浓度下的氧化性稳态(产生于冷却剂中 O_2 与 H_2O_2 积累的情况);
- (2)有过量溶解氢存在下的还原性稳态(产生于辐解生成的 O_2 与 H_2O 受到抑制的情况)。

为了抑制一回路冷却剂水的辐射分解,保持还原性的水化学环境,向冷却剂中加氢抑制水的辐射分解,消除水中游离氧,减少水中氧化性辐解产物浓度,从而大大减少冷却剂对结构材料的腐蚀。

复习思考题

1. 冷却剂水辐解产生 O_2 , H_2 与 H_2O_2 的途径如何?
2. 主冷却水在堆芯强辐射场下的主要辐射分解分子产物及游离氧的产生过程如何?
3. 为什么要向主冷却剂中加氢?
4. 临界氢浓度的基本概念是什么?

第4章 结构材料的腐蚀与腐蚀产物的行为

核电站采取许多预防措施控制一回路、二回路系统金属材料的腐蚀,堆系统腐蚀失控由以下原因造成:

- (1)快速局部腐蚀会使容纳冷却剂的金属贯穿,从系统泄漏放射性冷却剂,并危及安全运行;
- (2)核燃料包壳腐蚀会引起包壳变脆和延展性变小。燃料中产生的裂变气体膨胀会使包壳破裂或气泡腐蚀,从而造成高活度的裂变产物释放到冷却剂中;
- (3)释入冷却剂的一些金属氧化物腐蚀产物将沉积在堆芯的材料表面上。

在堆芯中子通量辐射下腐蚀产物发生核反应,成为高活度的放射性腐蚀产物。这些活化的腐蚀产物随后又会离开堆芯,再次沉积在堆芯外的表面上,使辐射场的辐射水平大大增强,由此造成维护工作复杂化,人员进出也发生困难。此外,腐蚀产物也会在传热表面上结垢并加速沉积在有腐蚀产物的运动部件之间,使材料磨损。

金属材料与外部介质反应使材料发生可测量的变化和可能引起的变质或破坏现象称为金属腐蚀,包括化学作用或者电化学作用。腐蚀破坏是结构材料最重要的破坏形式之一。

化学腐蚀是直接化学作用的结果。腐蚀产物形成于发生反应的表面,腐蚀过程中没有电流产生。在一般情况下,覆盖在反应表面的腐蚀产物可起到保护作用。

电化学腐蚀的主要特征是在腐蚀过程中有电子转移。金属以离子态进入溶液,相对于电解质,金属成为荷负电的,于是在电介质溶液和金属之间产生电位差,给出电子形成正金属离子,这一过程称为氧化。在金属表面发生氧化的部位形成两种不同的物质——金属与电介质溶液组成的电化学电池。任何金属表面都是由大量微电极组成的。只有微电池通过某些传导途径将外部与金属连接起来才会发生腐蚀(外部连接一般是水或水溶液)。此时电池产生电流,化学反应发生,腐蚀开始。

腐蚀是威胁反应堆安全和寿命的隐患。例如,主回路中材料的全面腐蚀是引起回路系统放射性活度增大和元件表面结垢的根源,运行中出现的停堆故障追究其原因多半与材料有关,其中大多是由腐蚀引起的。材料的腐蚀性能是核电站安全可靠、经济高效运行的重要判据。

腐蚀按外观形貌特征可分为全面腐蚀和局部腐蚀。腐蚀反应分布在整个金属表面的腐蚀称为全面腐蚀或均匀腐蚀。局部腐蚀有点腐蚀、缝隙腐蚀、晶间腐蚀和应力腐蚀等。全面腐蚀的危害是导致材料均匀变薄、降低结构承载强度,甚至可能破坏。局部腐蚀虽然集中在表面个别点或某些区域,但是他们是隐蔽地向纵深处发展,其危害性更大。

水冷反应堆材料的腐蚀主要是由电化学反应引起的,其中以具有脆性破坏特征的应力腐蚀危害较大。

反应堆一回路中大约 95% 以上的裂变产物都滞留在燃料中。为防止燃料芯块中的放射

性物质因包壳腐蚀破裂进入冷却剂,以及防止冷却剂中放射性物质因主回路压力边界腐蚀破坏向反应堆厂房或二回路泄漏,现代压水堆选用Zr-4合金作为燃料包壳,使用不锈钢的管道、蒸汽发生器下封头和反应堆压力容器,蒸汽发生器的传热管则选用镍基合金材料(主要是Inconel合金600或690或Incoloy-800)。这些材料暴露在含有溶解氢、溶解氧、硼酸和氢氧化锂的热冷却剂中(270~320℃),在材料表面形成保护性的氧化膜,在堆芯的锆合金上形成不溶解的 ZrO_2 。在高温冷却剂中,在缝隙区和高燃耗下高锂浓度会加速腐蚀,锆合金燃料包壳增厚,氧化膜可能破裂。在冷却剂高温还原性条件下铁合金材料表面形成一种尖晶石型的氧化物。

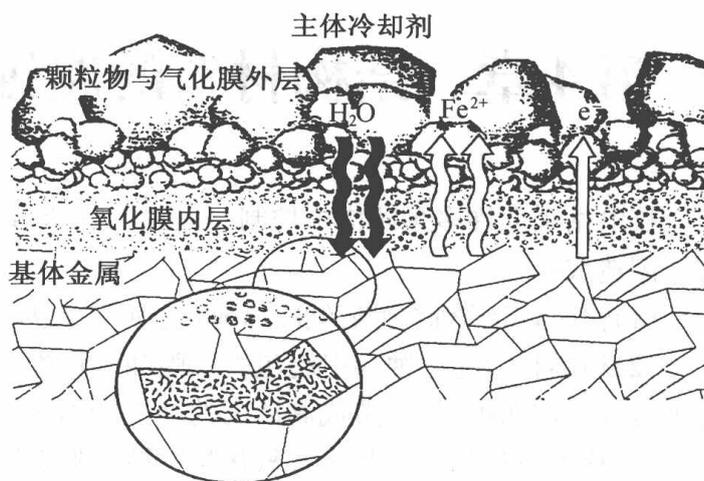


图 4.1 不锈钢表面的腐蚀膜模型

由于一回路冷却剂浸润面积非常大(数万 m^2),减少腐蚀就意味着减少活化产物量、辐射剂量率、放射性检修工作量和放射性废物量,并保证反应堆安全运行。

在压水堆核电站中,腐蚀产生的后果具体表现在以下几个方面:

- (1)使一回路、二回路或设备结构完整性破坏(燃料包壳破损,蒸汽发生器传热管破裂,放射性冷却剂污染二次侧水,凝汽器泄漏使循环冷却水进入给水回路)。
- (2)水中腐蚀产物沉积在回路的发热部位(如燃料元件棒表面、蒸汽发生器二次侧传热管束表面)使传热效果恶化,积垢部位过热而被损坏。
- (3)腐蚀产物在强辐射场作用下被活化成为放射性核素。

因此,现代压水堆与冷却剂接触的材料采用耐高温腐蚀性能及核性能更为优越的锆合金作为燃料元件包壳。控制棒驱动机构,泵叶轮、轴承,阀杆、阀板等活动机械部件等使用耐磨、高强度钢和硬质合金。

由于燃料元件是反应堆中核裂变源的核心部件,因此包容燃料芯块和裂变产物的元件包壳是反应堆中工况最为苛刻的重要部件。它面临核燃料,承受着高温、高压和强烈的中子辐照,同时包壳内壁受到裂变气体压力、腐蚀和燃料肿胀以及吸氢致脆和包壳与芯块的相互作用等危害;包壳外壁则受到冷却剂压力、冲刷、振动和腐蚀以及氢脆等威胁。当燃耗增大、功率剧增时,这些隐患也随之增大,而元件包壳壁又很薄,一旦破损,整个回路将被裂变产物所污染。因此减小元件破损率、保证元件包壳的完整性是提高元件燃耗、保证反应堆正常、高效和经济运行的重要前提和主要制约因素。所以对包壳材料的各项性能要求,尤其是核性能要求比堆内其他结构材料都严格。

4.1 锆合金的腐蚀特点及影响因素

锆合金是以锆为基质加入其他金属元素(常加的元素有 Sn, Nb 和 Fe, Cr, Ni 等)组成的合金。它比不锈钢的熔点高 300~400 °C, 热膨胀系数小 2/3, 导热率高 18%, 热中子吸收截面小一个量级, 并对 300~400 °C 的高温高压水蒸气具有良好的耐腐蚀性, 与 UO₂ 相容性好且容易加工, 因此被广泛用作水冷动力堆的元件包壳及堆芯结构材料, 例如, 燃料元件盒、通量管、控制棒导向管、定位格架和支撑板等。

锆位于周期表 VI B 族, 是一种活泼的金属。在低中子俘获截面的金属 (Mg, Al, Si, Zr) 中是唯一在 300 °C 水中具有抗腐蚀性能、足够的强度和热传导的金属。锆合金在 300~400 °C 高温水与蒸汽中生成氧化膜, 反应为



初始反应非常缓慢, 随着氧化物继续增长直到被电子从基体金属表面穿过氧化膜扩散到外表面的能力受到限制。当氧化膜增加到一定厚度时(一般介于 2~5 nm), 腐蚀速度突然增加, 之后腐蚀速度又逐渐减缓趋近定值。腐蚀突然加快的一点称为转折点。转折过程实际上是在致密不能渗透的氧化膜中产生了孔隙, 至少产生两种不同类型的裂隙, 一种是氧化物膜表面的普通裂纹, 另一种是细孔(在氧化物的晶体边界形成网络), 前者似乎更为突出。

在此转折点以前, 氧化膜呈平滑连续状紧贴在金属表面, 具有黑色光泽, 是一种由 ZrO_{2-n} ($n < 0.05$) 组成的单斜晶体, 具有保护作用。锆合金在转折点前氧化膜的成长认为是氧离子沿着膜中阴离子空位扩散, 穿过氧化膜到达金属表面, 而电子从金属表面向外运动, 使氧化膜在金属和氧化膜界面处生长。二者平衡速度或氧离子与氧化物中空位的置换速度是腐蚀速度的控制因素。因此, 任何外来的阳离子都会减少阴离子空位数目, 降低氧离子扩散, 但低于 4 价锆的置换阳离子和高于二价的阴离子都会使阴离子空位数目增多, 加速腐蚀。温度越高, 转折点出现的时间越早, 转折点后的腐蚀速率上升也越快。在转折点后, 伴随腐蚀加快的同时, 氧化膜逐渐由黑色转变为灰白色, 组成为 ZrO_2 , 疏松地贴附在金属基体上。 ZrO_2 的克分子体积相当于金属锆克原子体积的 1.56 倍, 氧化膜受到很大的应力, 不具有保护功能。转折点后氧化速度加快并呈线性变化, 原因是氧化膜中出现了许多微孔和裂纹, 而紧贴金属表面仍有一层未破裂的氧化膜, 且厚度恒定。氧离子穿透此膜的速度不变, 所以转折点后的氧化速率呈线性规律变化。氧化膜外层与内层之间的边界参见图 4.2。

水冷动力堆的运行经验表明, 锆合金在水侧的腐蚀除均匀腐蚀外, 还有局部的疝状腐

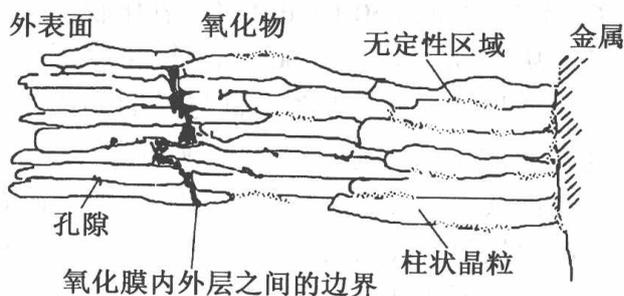


图 4.2 氧化膜外层与内层之间的边界

蚀。疖状腐蚀常在高氧水质下发生,在压水堆中有时也出现。疖状腐蚀形貌是白色氧化膜(ZrO_2)圆斑,直径可达 0.5 mm 或更大,斑点厚度达 10 ~ 100 μm 。随着燃耗加深,白色圆斑串积成片,常在元件表面由大小不一的斑点连成一片白色层。

此外,在包壳管与定位格架接触部位的缝隙处因水流阻力大,流速缓慢,在热流作用下,此处水质发生变化,冷却水中碱性离子浓度增加,局部 pH 升高,引起严重的碱腐蚀。腐蚀深度随着燃耗加深而增加,局部腐蚀严重时也会影响燃料元件的安全运行和寿命。

4.1.1 影响锆合金腐蚀的因素

核反应堆对锆合金的性能要求从腐蚀、氢化和机械性能方面进行判断。这些性能与许多参数之间的复杂反应有关。反应堆中影响锆合金氧化的因素有合金组成、生产制造期间的金相状态、表面条件、堆冷却剂化学、堆冷却剂温度、穿过包壳的热通量、辐照(辐射类型,强度与影响)和腐蚀产物沉积。除辐照外,其他影响因素可能是协同效应,例如冷却剂化学(LiOH)与热通量,腐蚀产物沉积与热通量的协同效应等。

1. 温度

在温度较高的水中锆合金与水反应生成的 α 氧化锆转变为 β 相,其中容纳扩散的氧,但外缘仍然是 α 相。覆盖在上面的是氧化锆膜。温度引起的相变会使包壳脆化。

图 4.3 为锆-4 合金在高温水或蒸汽中的腐蚀曲线。由图可以看出,冷却剂温度越高,到达转折点时间越短,腐蚀量也越大。在 PWR 燃料元素表面温度(350 $^{\circ}C$)下,锆合金达到转折点的时间为 100 天,而燃料在堆内辐照时间一般要延续 1 000 天左右,堆内锆合金包壳大部分时间处于转折点以后。掌握转折点以后锆合金的腐蚀行为十分重要。各国试验结果表明,燃耗由 33 GWd/tU 增加到 50 GWd/tU 时,氧化膜厚度平均从 25 μm 上升到 50 μm 。氧化膜增厚使其导热性变差,随之金属与膜的界面温度升高,进而又使包壳表面腐蚀加快。

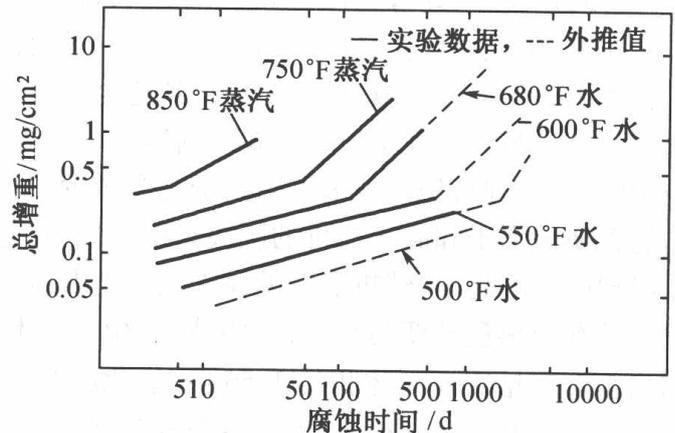


图 4.3 锆-4 合金在高温水(或蒸汽)中的腐蚀

转折点后,氧化速率增大,金属变薄。氧化膜破裂是由局部晶核化再扩散到表面引起的,破裂深度从膜外表面延伸到紧贴金属尚未破裂的保护性氧化层,导致腐蚀加剧,直到残余保护膜厚度大体不变,腐蚀速度才趋于恒定。当氧化引起的膜厚度为 70 μm 时,氧化膜开始剥落,机械应力可促使剥落提前发生。

在高温水和过热蒸汽中,锆及其合金的腐蚀行为对金属表面加工条件特别敏感,即使经过最高级的机械加工和抛光,在很短时间内仍然生成松散的白色腐蚀产物。

2. 冷却剂流速

试验发现,冷却剂流速在 $0 \sim 10 \text{ m/s}$ 范围内,对锆合金的腐蚀没有影响。

3. 中子通量

Zr-4 合金在水或蒸汽中的腐蚀受中子通量和氧含量的强烈影响,两者互相促进。在中子辐照下,冷却剂或蒸汽中的氧显著提高腐蚀速率;同样,含有溶解氧的冷却剂中提高中子通量也会加剧锆合金腐蚀。

由于压水堆冷却剂中溶解氧容许浓度很低,中子辐照对锆合金的腐蚀速率不会有显著影响。快中子辐照引起材料强度升高、塑韧性下降而产生辐照脆化,给锆合金包壳管和部件的安全带来威胁。因此锆合金的辐照性能对电站安全十分重要。

4. 热通量

反应堆运行时,裂变产生的热量经过元件包壳传输到冷却剂。Dyce 在一定实验条件下研究热通量对腐蚀速率的影响所得结果显示,热通量使腐蚀氧化膜厚度随时间呈指数增加。图 4.4 示出在 $338 \text{ }^\circ\text{C}$ 和不同热通量下氧化膜厚度与时间的关系。

5. 冷却剂水质

(1) 碱性溶液对锆合金腐蚀的影响

碱性溶液对锆合金的腐蚀影响较大,碱浓度越高,锆合金腐蚀速率越大。例如,在 $680 \text{ }^\circ\text{F}$ 的除氧水中,当 LiOH 浓度为 $2 \times 10^{-3} \text{ ppm}$ 时(相应于室温下的 pH 为 11.3),对锆合金腐蚀没有显著影响;当浓度增至 10^{-2} ppm (pH 为 12),对腐蚀速率的影响已经比较明显,当 LiOH 的浓度增至 35 ppm 时,腐蚀显著加快,且 LiOH 浓度超过 $400 \sim 1000 \text{ ppm}$,腐蚀极端严重,见图 4.5。

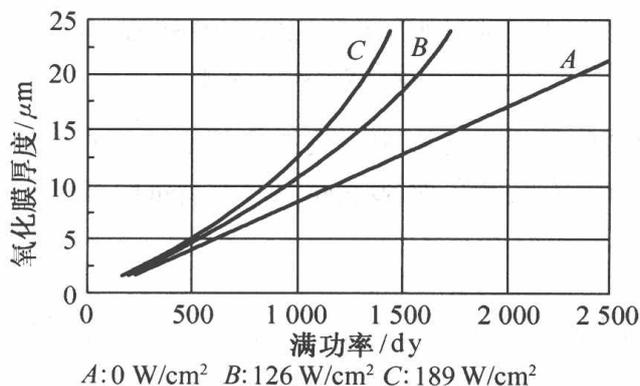


图 4.4 在 $338 \text{ }^\circ\text{C}$ 和不同热通量下氧化膜厚度与时间的关系

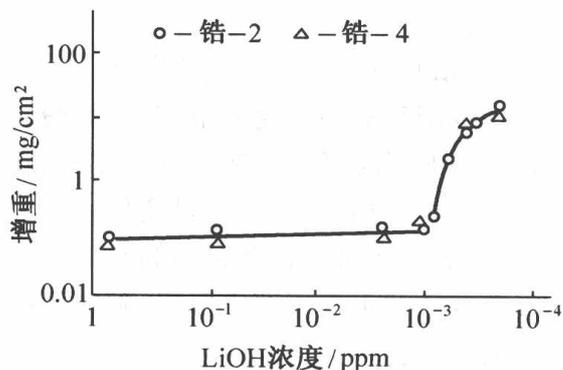


图 4.5 锆合金在 LiOH 溶液中的腐蚀

在高温水中氧化膜可能存在溶解过程,使其中的孔隙增大或者在浓 LiOH 溶液中首先发生溶解过程,尤其在热通量条件下 LiOH 提高了沸点,导致氧化膜孔隙中的 LiOH 浓度比水高。

浓 LiOH 溶液在转折点后对腐蚀速率的影响比转折点前更明显。Li 浓度超过 30 ppm 锆合金腐蚀加速。从许多研究结果中得出结论,腐蚀加速与氧化物中不能浸出的 Li 含量超过 100 ppm 有关。

试验结果表明,如果溶液中硼浓度大于 50 ~ 200 ppm 就会减弱或抑制 LiOH 浓缩效应。例如,暴露于 220 ppm Li 溶液中,转折点后腐蚀速率与无硼酸时比较提高了 18 倍,有硼酸存在时 ($B > 50$ ppm) 则增加 12 倍。LiOH 浓度如超过一定水平,即会提高锆合金的腐蚀速率,也会增强应力腐蚀开裂,特别是 Inconel - 600 合金。

发生泡核沸腾时, LiOH 可能在堆内构件缝隙处浓缩,当苛性碱达到 1 ~ 2 mol/L 水平时,因泡核沸腾引起 LiOH 在缝隙处的浓集大大加速了锆合金的腐蚀。此外,在缝隙环境中氟离子达到 10^{-3} mol 水平时也会加速锆合金包壳的腐蚀。

图 4.6 示出在 350 °C 水中 LiOH 浓度对 Zr - 4 合金腐蚀速率的影响和对形成的氧化层中 Li 浓度的影响。图中正方形相当于与硼酸浓度对应的碱金属浓度。

锆合金暴露在高浓度锂的介质中会在金属表面生成较疏松的氧化物,锂以酸性可溶性氧化物形态存在于氧化物中。通过电镜对金属表面分析的结果证明,在氧化物细孔内浓缩溶液中未离解的 LiOH (大于 0.1 mol) 与金属 - 氧化物界面上形成的氧化物相互作用产生表面基团 OLi。这种基团能限制氧化物生长为高密度的细小晶体,因此为阴离子提供了许多扩散通道,加速锆合金腐蚀。

(2) 硼酸对锆合金腐蚀的影响

在冷却剂硼酸浓度的范围内,硼酸对锆合金的腐蚀没有影响。例如冷却剂温度在 670 °C / 600 °F, 相应硼浓度为 1 700 ppm / 1 500 ppm, 氨与钾浓度分别为 80 ppm 和 3.9 ppm 时,锆合金腐蚀与在纯水中相比,均无明显变化。

(3) 溶解氢对锆合金腐蚀的影响

锆合金与水反应产生氢气,破损燃料与不同金属接触时也产生氢。锆合金通过四种反应历程吸收氢:

① 在高温水溶液中的一般腐蚀过程吸收氢,吸收氢量取决于在同一时间内进入金属的氢与通过腐蚀反应释放的氢的比值;

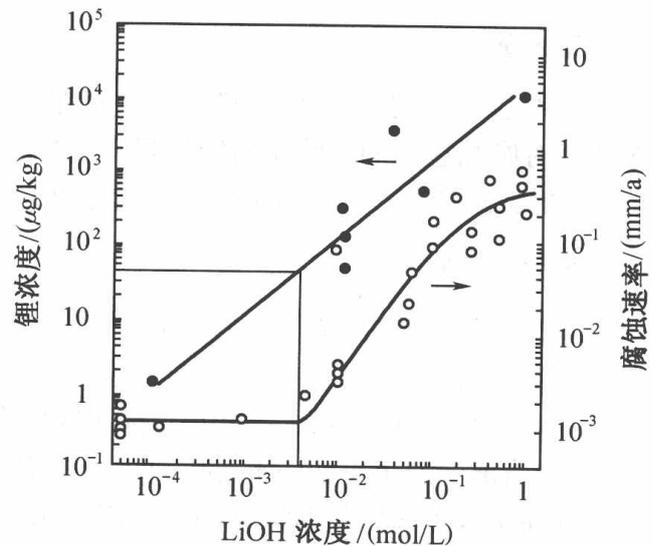


图 4.6 350 °C 水中 LiOH 浓度对 Zr - 4 合金腐蚀速率的影响

- ②清洁的锆表面(除锆外没有其他产物)与气态氢直接反应;
- ③通过锆合金与不同金属结合生成的活度较高的氢扩散;
- ④通过锆在电解质溶液中的阴极极化作用。

在上述四个影响锆合金机械性能的反应历程中,以金属接触吸收氢最不重要,但在工程实践方面却很重要,对于重水堆这可能是过量氘从 403 不锈钢终端配件进入 CANDU 堆压力管端的一条通道。锆合金压力管与钢的终端配件在滚动接头的三个槽处紧密接触,因此应重视控制通过此通道锆吸收氢的影响因素。

①氢脆现象

氢在锆中的固溶度很低,在 350 °C 时仅为 0.02%,室温下低于 0.001%,过饱和的氢将会形成氢化锆 $ZrH_{1.6}$,其体积比锆大 14%,它会沿着包壳管呈径向分布,尤其在温度低于 150 °C 时,其危害更大。因此锆合金的吸氢与氢脆是威胁燃料元件安全的一个隐患。

氢离子直径(1.05Å)大于 ZrO_2 中的氧离子和锆离子之间的平均间隙(0.15Å),以及与水接触的氧化物表面氧离子的平均间隙(0.5~0.9Å)。氢很难通过完好的氧化膜,因此氢离子和氧离子一样,在氧化膜中通过阴离子空位扩散。其吸氢动力学曲线和氧化腐蚀反应的规律相似。试验结果表明,生成的氢化物沿锆管呈周向分布时,对强度和塑性影响小,沿径向分布时影响大。这说明锆合金吸氢致脆的危害程度依赖于氢化物取向。

氢脆现象虽然明显降低锆合金的塑性,但当温度高于 150 °C 时,氢化物的有害作用明显减小。原因是氢化锆在低于 150 °C 时呈脆性相,而高于 150 °C 时,具有较好的塑性,此温度成为韧脆转折点。所以高于 150 °C 时一般不存在氢脆的威胁,只是在低于 150 °C 的停堆、开堆和换料时才存在氢脆的隐患。

②锆合金燃料包壳的内氢化

内氢化是指包壳管内表面吸氢致脆引起的元件破损。内氢化缺陷一般呈太阳状。其形成过程是在反应堆运行中,燃料芯块内的水分被释放出来,与锆管内壁反应生成氢,使燃料棒内的氧不断消耗,氢分压不断增加,形成缺氧富氢气氛。由于缺氧氧化膜不易保持其完整性,在缺陷处易被击穿。氧化膜一旦出现缺口,就会形成吸氢的通道,导致局部氢化不断扩大,同时氢向温度低处扩散。当吸氢速率超过扩散速率时,氢化物便析出。由于生成的 $ZrH_{1.6}$ 的体积比锆大 14%,局部应力使氢化物取向呈放射状,在温度梯度作用下,氢不断从内壁向外壁扩散,并在内壁造成裂纹,促使氢化物缺陷向外扩展,在包壳外壁形成突起鼓包。堆功率发生变化时,包壳受到拉应力,这些结构疏松的鼓包会破裂,导致燃料包壳破损,即为内氢化破坏。这是迄今为止危害水冷堆燃料完整性的最严重的问题,燃料包壳氢脆损伤情况如图 4.7 所示。

由上可知,锆包壳内氢化与其外壁的均匀吸氢不同,具有局部性。一般认为,内氢化是由包壳内燃料芯块残存的水分造成的,包壳内壁氧化膜的缺陷和破裂是导致内氢化的诱因和必要条件。

(4)杂质离子对锆合金腐蚀的影响

控制冷却剂中 Cl^- , F^- 与 SO_4^{2-} 能抑制锆合金应力腐蚀开裂。在 680 °F、pH = 10.5 的水

中,当 Cl^- 和 I^- 的浓度为 0.01 mol/L 时,Zr-4合金的腐蚀性能未发生变化,甚至当氯离子浓度高达 $10\ 000\text{ ppm}$ 也同样如此。微量的 F^- (10 ppm)则使腐蚀速率明显增加。在温度为 $360\text{ }^\circ\text{C}$, F^- 浓度为 $19\sim 190\text{ ppm}$ 的情况下,Zr-4合金腐蚀加速。即使投加 10 mol/L 的 Cl^- 和 I^- 对抗腐蚀也无效。

反应堆中的微量氟可能来自某些密封材料(如聚四氟乙烯)或燃料元件包壳表面残留的氢氟酸。更重要的是中子俘获堆水中的 ^{18}O 生成 ^{19}F 。

高浓度 Cl^- , Cr^{3+} 和阳离子交换树脂使腐蚀速率缓慢增加。 NO_3^- , SO_4^{2-} 、阴树脂、联胺和 Fe_3O_4 对腐蚀没有可察觉的效应。

高浓度 CrO_3 , NiO , NiFeO_3 与 SiO 在转折时腐蚀率降低,但不影响转折后的腐蚀速率。

(5)辐射对锆合金腐蚀的影响

靠近金属表面或围绕金属氧化物 ZrO 的小孔隙内与水接触时,金属氧化物周围孔隙内水吸收的辐射能比冷却剂大。这是因为反散射电子(来自高原子序数的物质)的通量增大而增加了吸收剂量。在小孔隙内产生的辐解效应比金属-水界面处水的辐解更重要,因为孔隙的表面与体积的比值(S/V)较大,吸收剂量相对于冷却剂增加达 250% 或更高。因此,孔隙内由辐射产生的水的辐解产物浓度要比冷却剂中高得多。

表面反应对孔隙或表面的辐解反应动力学也有重要的意义。W G Burns等人通过观测一定试验条件下在高 S/V 值系统内的表面反应,试验结果显示出,在强 γ 辐射下金属表面清除氧和生成氢的反应加速,说明辐射诱发的表面反应十分重要,应予考虑。

此外,各向异性的 α -Zr晶格在快中子辐照下会引起辐照生长而使锆包壳管沿轴向伸长,尤其对高燃耗的元件更加明显。快中子辐照使 α -Zr六方晶胞发生缩短变粗且体积不变的变形。

4.1.2 锆合金的应力腐蚀

应力腐蚀是金属在应力(残余应力、热应力、工作应力等)和腐蚀介质共同作用下的一种腐蚀形式。其特点是当应力远小于屈服极限,而且没有明显变形时,金属遭到腐蚀破坏。它比其他类型的腐蚀引起的局部腐蚀的发展要快,因此具有更大的危险性。在高功率下运行的燃料元件包壳的破损多数归因于此类腐蚀。锆合金受应力腐蚀破裂的敏感温度为 $240\sim 500\text{ }^\circ\text{C}$,以 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 最为敏感。锆合金冷加工方式,燃料组件的结构形式,中子辐照引起的锆合金的脆化,甚至裂变产物碘、铯的存在,都对锆合金应力腐蚀的敏感性有影响。当温度低于 $40\text{ }^\circ\text{C}$ 或高于

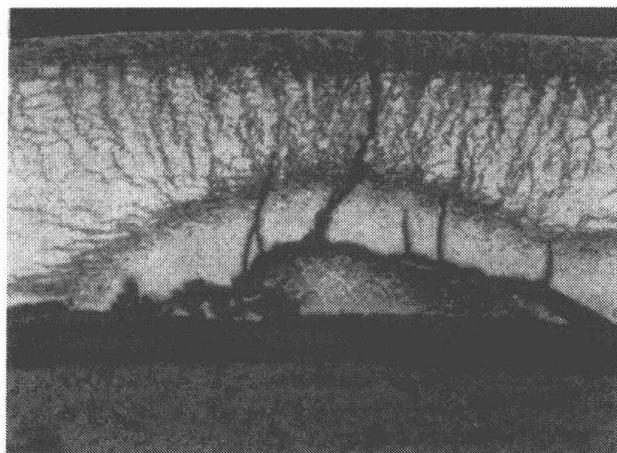


图 4.7 燃料包壳氢脆损伤图

500 °C时,锆合金很少出现应力腐蚀现象,原因在于低温下金属的强度较高,而高温对应力有消除作用。这两个温度成为应力腐蚀的临界温度。

4.1.3 芯块与包壳的相互作用(PCI)

在水冷动力堆工况下, UO_2 芯块的平均温度(1 600 °C)比包壳管(300 °C)高,且 UO_2 的膨胀系数比锆合金大,芯块又有畸变和肿胀,所以在功率跃增时,当二者之间的间隙消失后,芯块会挤压包壳产生双轴拉应力使其发生轴向和径向变形。因此每次功率循环(开停堆及电网负荷变化)包壳也随之发生塑性变形。诱发元件损伤的另一个原因是包壳与裂变产物的化学相互作用,尤其是裂变产物碘和铯的腐蚀作用大,即在芯块与包壳相互机械作用提供足够大的应力(应变)和裂变产物提供足够浓度的腐蚀剂(碘、铯)作用下产生的应力腐蚀。

为了保证核电站安全、高效和经济运行,必须延长燃料元件在堆内的运行周期和循环次数。锆合金包壳管的水侧腐蚀、吸氢、燃料芯块包壳相互作用(PCI)和辐照增长是影响燃料元件寿命的重要因素。

4.2 奥氏体不锈钢的腐蚀特点及影响因素

奥氏体不锈钢在压水堆中广泛用于堆芯结构,压力容器金属复面,一回路、二回路冷却循环系统与汽轮机部件等。

在 PWR 运行条件下,不锈钢在高温水中发生腐蚀。在基体金属表面上生成双层尖晶石型氧化物,如图 4.1 所示。紧贴金属的内层是细小的颗粒物(颗粒粒径小于 $0.1 \mu\text{m}$),并随着腐蚀增加增长到基体金属内,外层是由金属离子沿着晶粒边界固态扩散在氧化物-溶液界面上形成的,一般为 μm 级。进入内外两层的腐蚀产物大约各占一半。总腐蚀率由穿过内层的扩散速率决定。一部分外层氧化物倾向于释入溶液中,内层氧化物则持留组成合金的元素。在堆运行温度下,由于氧化物生长的速率比金属中的原子扩散率高得多,在全面性腐蚀情况下,下部的合金没有耗损而合金的每个组成元素也同样进入氧化层中。合金中扩散快的杂质将穿过外层,而扩散较慢的如铬将持留在内层。氧化物 Fe_3O_4 , NiO , CoO 如同混合型尖晶石 M_3O_4 。

由于腐蚀过程中主要合金组成元素的氧化电位在含氢的一回路冷却剂中并不一直保持足够高来满足氧化合金中的惰性元素,如镍或钴。在此情况下 Ni 或 Co 能以原子态进入内层。

对于 304 型不锈钢,内层由 FeCr_2O_4 型铬酸铁组成,通常含有镍,外层为化学定量的 $\text{Ni}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ 型铁酸镍。

内层含铬量较高,尖晶石中的铬不仅溶解度低,而且比铁的稳定性高,使尖晶石中 Fe_3O_4 活性减少,导致铁的溶解度降低。外层倾向于释放,内层的可溶性很小,一直保留着。据观测,达一半的氧化物厚度(取决于水中的腐蚀产物浓度)溶于冷却剂中。由于金属的腐蚀率受内层

制约,金属释放率实际上与冷却剂的流速无关。

PWR 一回路堆芯内和堆芯外表面被同一冷却剂润湿,此外整个一回路的温差只有 35 K 左右,可以认为同样的材料在整个回路中的金属释放率是等同的。

不锈钢的耐腐蚀性归因于合金中含有铬。铬的含量超过 11 wt% 时即能抵抗大气腐蚀,随着铬含量增加,耐腐蚀性进一步提高。不锈钢暴露在高温、高压的除气水中时,最初几百小时的腐蚀速率较大,以后逐渐降低,最后达到一个较低的恒定值,腐蚀动力学由非线性转换为线性。

各种型号的奥氏体不锈钢在纯水中的腐蚀受水温、流速、水的碱度以及金属本身表面状态的影响。提高金属表面光洁度能改善不锈钢的耐腐蚀性、增大水溶液的 pH 值,有利于增加不锈钢的稳定性。含氢水溶液中腐蚀产物(以 Fe_3O_4 表示)的溶解度与 pH 的关系见图 4.8。

在高温还原性水中有溶解氧存在时,不锈钢表面生成双层氧化膜,外层为多孔疏松的氧化膜,具有混合尖晶石型结构,由非化学计量的铁酸镍组成,内层由富铬的 $\text{Ni}_x\text{Fe}_{(1-x)}\text{Cr}_2\text{O}_4$ 组成。外层氧化膜易受水力冲刷而剥落,失去保护作用。因此,水中溶解氧如超过某一浓度限值将导致腐蚀加剧。在高温水(250 ~ 350 °C)中由化学组成引起应力腐蚀断裂、晶间腐蚀、疲劳腐蚀及其他腐蚀现象。

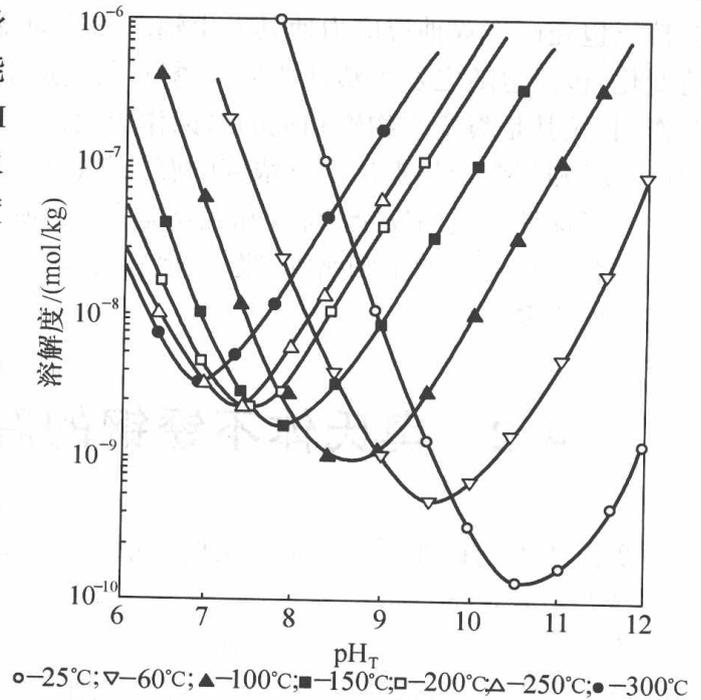


图 4.8 溶解度与 pH 的关系

4.2.1 不锈钢的应力腐蚀

应力腐蚀破裂是金属在腐蚀介质和应力(残余应力、热应力、工作应力等)联合作用下导致金属自然破裂的现象,它也是局部腐蚀的一种类型,是在腐蚀和应力联合作用下导致金属自然破裂的现象。应力腐蚀对不锈钢危害最大。据统计,应力腐蚀占不锈钢全部湿态总破坏事件的 30% ~ 50%。

不锈钢应力腐蚀系脆性断裂,即使是高塑性的奥氏体不锈钢,在应力腐蚀破裂时也不产生明显的塑性变形,几乎不发生均匀腐蚀,很少有腐蚀产物,破裂时仍然保持金属光泽。破裂传播速度大致在 0.05 ~ 1 mm/h 范围内。这种迅速、突然的破坏危害很大。奥氏体不锈钢的应力腐蚀只有在拉伸应力和含有氯化物、氧或含氢氧化物的介质的联合作用下才发生。

应力腐蚀的一个突出特点是以特定的腐蚀介质为条件,只有某些金属与介质的组合,才能

产生应力腐蚀破裂,即当材料选定后,有最容易使该材料发生应力腐蚀的介质。与此相反,也有在一定介质中几乎不会发生应力腐蚀的材料。

奥氏体不锈钢应力腐蚀可分为三种形式:在含氯化物及氧的水中的氯离子应力腐蚀、晶间应力腐蚀,以及在含氢氧化物、氧(或不含氧)的水中的苛性应力腐蚀。氧是引起晶间应力腐蚀的重要因素。在压水堆中,除非氧含量失控、引进氟离子以及酸洗不当,一般不会发生晶间应力腐蚀。

4.2.2 影响不锈钢应力腐蚀破裂的因素

1. 氯与氧

水中溶解氧和氯离子的共同作用是不锈钢穿晶应力腐蚀破裂的重要原因。这种腐蚀曾造成了核电站中蒸汽发生器等主要设备的严重损坏。

试验结果表明,在 260 ~ 350 °C 高纯水中,随着溶解氧浓度降低,诱发应力腐蚀的 Cl^- 敏感浓度升高。如果没有氧存在,即使 Cl^- 浓度比较高,也不会发生应力腐蚀破裂。反之,若含有少量氧,则引起应力腐蚀。 Cl^- 浓度急剧降低增大了破裂的危险性。

图 4.9 显示出奥氏体不锈钢在含氯化物溶液中发生应力腐蚀与温度和氧浓度的相互关系。

由图可以看出,随着溶液中氧浓度增加,发生应力腐蚀所要求的氯离子浓度下降。随着温度升高,发生应力腐蚀的氯离子浓度也明显下降。当温度为 300 °C 时,即使氯离子含量很少,也易发生应力腐蚀。可见,高温高压水中的微量氧对促进应力腐蚀破裂有重要的作用,因此反应堆水中溶解氧含量要求在 0.1 ppm 以下。

发生应力腐蚀的危险性不仅是由氯离子的平均浓度引起的,更多的情况是由局部区域发生氯离子浓集而造成的,例如蚀坑、结构缝隙和循环水滞流区以及水位最高处与空腔交界的干、湿处都容易浓集氯离子。所以这些地方是容易发生应力腐蚀的危险部位。

反应堆大量采用不锈钢、镍基合金制造各种设备,管道和部件(例如堆芯结构材料、反应堆压力壳堆焊衬里、主回路管道、冷却器、蒸发器、加压器、热交换等的结构材料以及泵、阀门等)大都采用不锈钢。在 PWR 和 PHWR 中和这些设备、部件接触的介质为水和重水。据 Bush 的报道,约 150 例核反应堆系统应力腐蚀破裂事件中,有 131 例出现在不锈钢中,占 81%,有 10

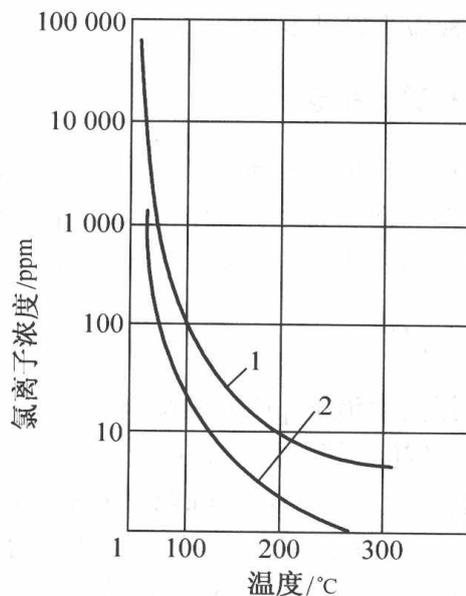


图 4.9 在氯化物溶液中奥氏体不锈钢发生应力腐蚀的温度、氯离子浓度和氧浓度的界限

1—溶解氧浓度为 0.5 ppm;

2—溶解氧浓度为 1.0 ppm

例出现在镍基合金中。1966 ~ 1969 年, Yankee 核电站出现蒸发器和热交换器管不断泄漏。1965 ~ 1969 年, Idiana Point 压水堆几台蒸发器先后出现泄漏, 都是由于应力腐蚀破裂所致。反应堆和动力系统的蒸发器、热交换器的应力腐蚀破裂部位、一般出现在胀管部位、高于管板几厘米的不锈钢外壁、缝隙部位以及气 - 液相共存的干湿交替区域、U 型管弯管部位和焊缝附近。随着材质和冷却剂化学水质的不断改进, 近年来发生应力腐蚀破裂的事件正明显减少。

2. 氟离子

一般认为氟离子会引起高温水中甚至低温水中不锈钢的应力腐蚀破裂。上海原子核研究所将加载应力的不锈钢试样(1Cr18Ni9Ti)置于 50 ppm 氟、100 ppm 氯、6 ~ 8 ppm 氧的高温(280 °C)中性水中 500 小时, 没有发现应力腐蚀现象。除氟和氯外, 还未发现不锈钢在其他卤素离子的溶液中出现应力腐蚀的现象。

3. 硼酸和氢

在压水堆冷却剂浓度范围内, 硼酸和溶解氢对不锈钢应力腐蚀无不利影响。有试验证明, 不锈钢一回路含硼冷却剂在 600 °F 温度下的腐蚀速率为 5 ~ 15 mg/(dm²·m), 与在纯水中相当, 说明冷却剂中含有硼酸对不锈钢的应力腐蚀无明显影响。

4. pH

提高溶液的 pH 能延缓腐蚀破裂过程, 因为 pH 的变化影响了金属溶解的动力学和电极过程。pH 超过某一数值, 在高温水中应力腐蚀破裂敏感性下降, 随着 pH 增加 Cr - Ni 不锈钢由氯化物引起的应力腐蚀破裂的危险性减少, 但 pH 在 9 ~ 10 以上时, 有引起苛性应力腐蚀破裂的危险。在碱性溶液中产生苛性应力腐蚀破裂不需要有氧存在, 且一般在碱溶液沸点附近的高温区产生。当 Cr - Ni 钢中含 C 量低时, 多产生穿晶破裂; 含 C 量高时, 一般出现晶间破裂。

5. 应力

导致不锈钢应力腐蚀的主要因素是拉应力, 它或是外加荷载, 或是金属内部的残余应力, 或者兼而有之。当应力较高时, 18 - 8 型不锈钢在受应力腐蚀而破坏前的延续时间几乎与拉应力大小无关; 但当应力较低时, 应力腐蚀破裂发生前的延续时间将随拉应力的增大而减少, 如表 4.1 所示。

如果能够保持良好的水质, 应力

表 4.1 试样破坏前时间与拉应力的关系

钢的成分/%	拉应力/(kg/mm ²)	破坏前时间/h
18Cr - 9Ni	34	170*
	40	5.75
	58	1.66
17.4Cr - 7.18Ni	20.4	350*
	27.2	55*
	33.4	55*
	39.5	3
	57.0	1
	77.0	1

*: 试样未破坏。

对腐蚀的影响就很小。试验/研究结果表明,不锈钢在温度为 320 °C,压力为 115 kg/cm²,硼和锂的浓度分别为 1 500 ppm 和 2 ppm 的除气水中,即使应力达到 90% 屈服极限或超过屈服强度,经 3 000 小时后,也未产生应力腐蚀破裂。

6. 表面状态

金属表面加工方法和表面状态对应力腐蚀破裂有很大影响。表面粗糙或有划痕都会加速金属破坏。机械抛光表面(受拉应力)较喷砂处理表面(受压应力)对应力腐蚀破裂更为敏感。

7. 温度效应

温度对不锈钢的氯离子应力腐蚀破裂也有一定影响。100 °C 以下时发生这类腐蚀破裂的事例比较少见。随着温度的升高,不锈钢的氯离子应力腐蚀破裂的敏感性增强,产生破裂时间缩短,而且所需 Cl⁻ 浓度随温度升高而降低,进入热交换设备的工作介质温度较冷却介质(水)温度起着更重要的作用。对热交换器而言,工作介质温度在 140 ~ 150 °C,冷却水温度仅 30 ~ 50 °C 便可引起设备应力腐蚀破裂。进入热交换器的温度在 100 ~ 200 °C 左右时,冷却水中仅含 10 ~ 50 ppm Cl⁻ 就可产生应力腐蚀破裂。250 ~ 300 °C 是不锈钢应力腐蚀的敏感温度。

4.2.3 不锈钢的晶间腐蚀

沿着晶粒间界进行的腐蚀称为晶间腐蚀。发生晶间腐蚀时,金属外表面往往没有明显变化,而金属机械性能却急剧降低,因此危害性很大。

关于晶间腐蚀的解释,较为普遍接受的是贫铬理论。根据这一理论,不锈钢的晶间腐蚀是由于在失效过程中碳向晶界的扩散比铬快,因而在晶界上析出碳化铬(Cr₂₃C₆),使晶界附近的奥氏体含铬量降至钝化所需的极限含量以下,结果贫铬晶界区成为阳极,腐蚀沿晶界发生,最后使得晶粒之间的结合力被破坏而造成不锈钢材料破裂,这种贫铬区的存在已为试验所证实。

实践证明,经敏化处理的奥氏体不锈钢及其焊件,在中性或中性偏酸的高温高纯水中会发生晶间腐蚀,所以预防蒸汽发生器制造过程中的敏化(由于消除应力作热处理及焊接热对不锈钢件的敏化)成为解决奥氏体不锈钢晶间腐蚀问题的关键。

晶间腐蚀的预防措施主要有以下几点:

(1)降低不锈钢的含碳量。这可减小或不产生引起晶间腐蚀的沿晶界析出的碳化铬而造成的贫铬区。室温下碳在奥氏体不锈钢中的极限溶解度为 0.03% 左右。因此钢中碳含量若接近此值,就没有过饱和碳从奥氏体中析出,晶界也就不会出现导致晶间腐蚀的贫铬区。

(2)添加稳定碳化物的元素,例如 Ti 或 Nb,使之与 C 完全结合,成为稳定的碳化物,如 TiC 和 NbC,阻止形成 Cr₂₃C₆,防止晶间腐蚀。

(3)固溶化处理,可使碳化物不析出或析出较少。

(4)奥氏体不锈钢部件的焊接要严格控制焊接热,以避免热影响区的敏化。

(5)尽可能提高溶液的 pH,严格控制含氢量。

4.2.4 点腐蚀与缝隙腐蚀

点腐蚀是局部电池作用引起的局部腐蚀的一种形式。在阳极和阴极间电解液的浓度差形成的电解池作用是引起点腐蚀的主要原因。由于腐蚀坑的深度很大,点腐蚀即使在个别地方产生,也可能导致整体破坏。不锈钢在含有 Cl^- , Br^- , I^- 等活性离子的介质中,当活性离子的浓度或不锈钢在介质中的温度或电位达到临界值时即发生点腐蚀。

点腐蚀是金属表面氧化膜局部破坏的结果。 Cl^- 的局部浓缩是促进点腐蚀的重要因素。水流的停滞、气垫的形成、金属的接触、缝隙的存在以及不锈钢表面的不均匀性等都是促进点腐蚀的因素。液体的运动及搅拌对不锈钢的点腐蚀有很大影响,在不运动的液体中点腐蚀作用激烈。破坏实例证实,由于腐蚀坑是应力集中处,又类似于缝隙,因此点腐蚀常常是应力腐蚀的先导。

点腐蚀、缝隙腐蚀及应力腐蚀属于宏观腐蚀。缝隙腐蚀是由于在介质中的金属表面存在沉积物或结构上存在装配间隙使介质滞留而引起的腐蚀。缝隙腐蚀是一种较为普遍的局部腐蚀。几乎所有金属、所有介质,凡存在滞留间隙的都会引起缝隙腐蚀,尤其可钝金属在含有活性阴离子(Cl^- , F^- 等)的中性介质中更敏感。反应堆系统中的元件组件、控制棒驱动机构、蒸发器传热管与管板的胀接处和传热管与支撑板之间以及管板上方的结垢沉积区等部位皆有间隙,均存在缝隙腐蚀的危险性。

缝隙腐蚀是由介质的电化学不均匀性引起的,而点腐蚀则是由于材料的钝态或保护层的局部破坏引起的。当缝隙的尺寸很小时,也可形成点腐蚀(见图 4.10)。

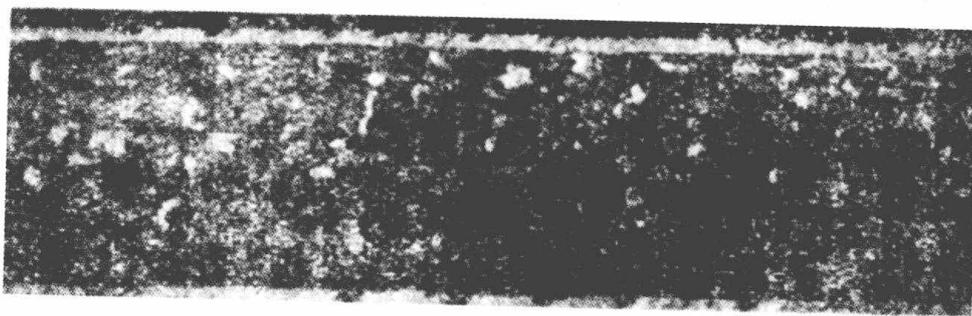


图 4.10 点腐蚀

影响点腐蚀的基本环境因素包括以下方面:

- (1) Cl^- 点腐蚀电位与溶液浓度之间呈线性关系, Cl^- 浓度影响很大。
- (2) 溶解氧 溶解氧或其他氧化剂的氧化作用是导致点腐蚀的原动力。溶解氧含量越高,越倾向于引起点腐蚀。除氧以外的氧化剂还有 Fe^{3+} , Cu^{2+} 等。
- (3) 温度 温度越高越容易发生点腐蚀(溶解氧量也受温度影响,不能一概而论)。温度升

高时,还可能由点腐蚀转变为均匀腐蚀(暴露在腐蚀介质中的全部表面均受到腐蚀)。

(4)pH pH 对点腐蚀电位的影响为在碱性侧 pH 影响很大,自中性到酸性侧则影响很小。

(5)附着物 表面附着物对发生点腐蚀影响很大,因为它起着与缝隙同样的作用。在传热表面上的附着物会导致壁面温度升高。堆积着垢层的金属壁面产生点腐蚀和应力腐蚀最为常见。

4.2.5 辐射诱发的 304 型不锈钢的损伤

当前运行的反应堆,许多堆芯部件都是由 304 不锈钢构建的。在长期的低剂量率辐射照射下,304 不锈钢的性能对延长堆的运行寿命十分重要。典型压水堆构件的剂量率介于堆芯区的 1.4×10^{-7} dPa/s(注: $1 \text{ dPa} = 0.7 \times 10^{21} \text{ N/cm}^2$)到压力筒体中心部位 1.4×10^{-10} dPa/s 之间。在实验增殖堆 (EBR - II) 中辐照的 304 不锈钢样品经测量后得到的结果如下:温度接近 $375 \text{ }^\circ\text{C}$,剂量率为 20 dPa 下,引起 2% 膨胀;在 20 dPa 下,膨胀依然处于膨胀率约 0.1% 的过渡阶段。温度接近 $375 \text{ }^\circ\text{C}$ 时,空穴膨胀随剂量率减少而增大;射线辐射将诱发样品发生晶界离析,参见图 4.11。

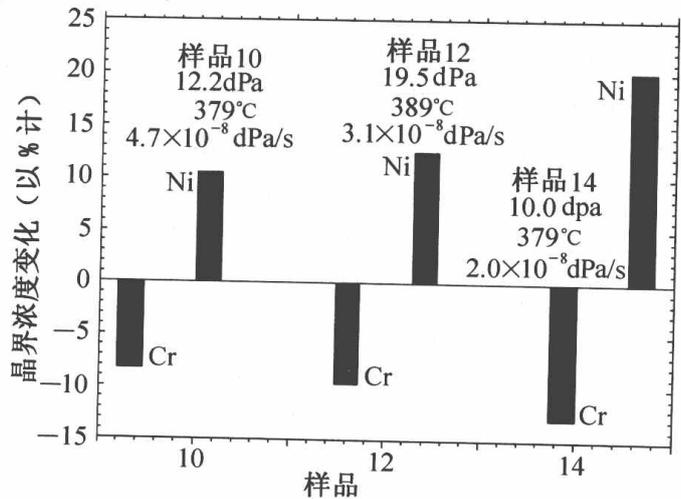


图 4.11 辐射诱发的不锈钢样品 10,12 与 14 的晶界离析

试验结果表明,奥氏体不锈钢经 10^{21} n/cm^2 的注量辐照后才有明显的辐照效应。压水堆的吊篮及燃料组件的上、下管座等在活性区外围,虽然也产生辐照效应,但比较小。为了得到在寿期末期的高剂量,试验时将样品放在比堆芯构件实际剂量更高的剂量率下照射(在 PWR 运行温度下照射),随着辐照时间延长,不锈钢微观结构和机械性能发生了变化。这对深入了解压水堆寿命延长具有重大意义。

4.2.6 微生物诱发的腐蚀(MIC)

微生物侵蚀会影响各种环境和系统中的金属材料。电力工业部门已发现,在非常清洁的系统中电厂的设备被微生物(细菌)腐蚀。系统第一次暴露到水溶液环境,如液压试验或湿结合,会发生微生物诱发的腐蚀(Microbiologically Influenced Corrosion,简称 MIC)。在蒸汽发生器水室中不锈钢焊缝处先出现点腐蚀。起初认为是焊缝金属中因钼分离引起的电偶腐蚀,但发现在含大量钼未分离的焊缝金属中仍然有点腐蚀。通过分析与细菌培养确认,水和凹坑里存在诱发腐蚀的细菌。由细菌引起的腐蚀一般遍及系统的局部区。对微生物侵蚀造成的连续不

断的反复的点腐蚀应给予广泛的关注。

据报道,核工业使用的许多合金和系统都发生过微生物诱发的腐蚀(MIC)。大量的腐蚀案例都与碳钢和不锈钢有关。事实清楚地表明,系统在建造和运转中断期间是高风险时间。在此期间内不锈钢可能发生微生物诱发腐蚀的各种事件。

对压水堆中与热风装置、空调装置连接的不锈钢管道在停堆换料和维修期间进行测定,微生物引起的腐蚀推测是本次或前次停堆发生的。在管道热影响区检测出的腐蚀坑扫描电镜图示于图 4.12。

Hayner 与 D H Pope 通过对低压透平凝结蒸汽用的直流式海水热交换器水室的研究与检测结果阐明了核电站除钛与高镍合金外,多数合金存在微生物诱发的腐蚀现象,特别是热影响区的焊缝上生成由细菌形成的球粒,这主要是氧化系统水中的铁与锰而不是合金本身,其结果是生成铁和锰的氢氧化物与氧化物以沉积物(球粒)形态沉淀。

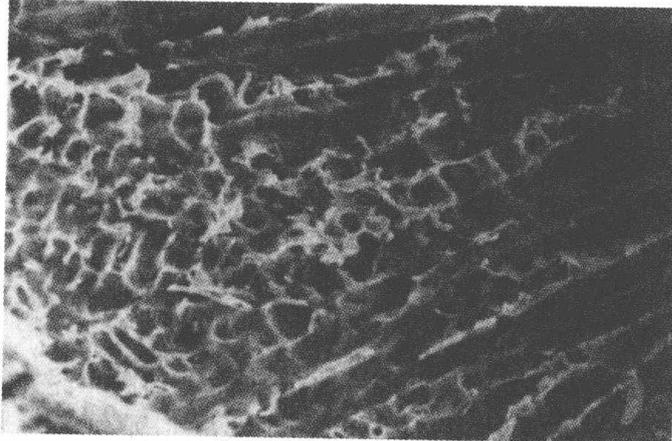


图 4.12 不锈钢排气冷却管焊接部件
蚀坑的扫描电镜图

一旦球粒形成即覆盖在不锈钢表面,阻止氧进入裂缝区下部。不锈钢抗腐蚀主要是生成了一层氧化铬保护膜。因机械或化学因素使膜破裂后,氧不能渗入裂缝,阻止生成保护性氧化铬,此时发生由微生物诱发的腐蚀。

由于微生物能产生有机酸,氨、硫化物和其他有毒物质积累在沉积区下,常常达到很高的浓度水平,加速了不锈钢的腐蚀。此外,同一种群的微生物将铁与锰分别氧化成三价铁与三价锰。如果这些离子积累在球粒区下部并通过积累的氯离子达到电荷中和,则会形成三价铁与三价铬的氯化物而浸蚀不锈钢。

形成的球粒一般非常小(豆粒大小),经切削后发现,基体金属没有明显的腐蚀。如果探测球粒下部,则会发现小孔。微生物继续浸蚀会产生很大的空穴并穿透管壁。仅在 2~3 个月内就会出现贯穿管壁的腐蚀。

引起沉积物形成的微生物为铁 - 和锰 - 氧化菌,该组微生物包括加利翁氏菌属(Gallionella)、生丝微菌属(HypHomicrobium)和其他微生物。

通过管道腐蚀检验,得出如下结论:

- (1)多数腐蚀浸蚀是由微生物引起的腐蚀,微生物诱发的腐蚀与水流停滞条件、结垢、内部裂缝以及与海水的环境温度有关;
- (2)管道破裂是由氯离子诱发的应力腐蚀破裂造成的;
- (3)沉积物分解产物来自焊缝上微生物诱发的腐蚀浸蚀;
- (4)水室与进水管道的腐蚀也是由微生物诱发的腐蚀浸蚀造成的。

4.3 镍基合金的腐蚀特点及影响因素

压水堆蒸汽发生器传热管材采用 Inconel 600, 690(In - 600, 690)和 Incoloy 800 镍基合金。我国大亚湾、岭澳核电站蒸汽发生器传热管材选用 In - 690、秦山一期和田湾核电站采用 Instloy - 800, 秦山 CANDU6 压力管采用 Zr - 2.5Nb。

In - 690 合金含有 28% ~ 31% 的 Cr, 60% 的 Ni 及小于 0.04% 的 C。在金属表面能生成富 Cr 的 Cr_2O_3 保护层。同时 Cr 还有固溶强化作用, 提高金属强度。In - 690 与 In - 600 合金化学成分的主要区别在于合金 690 提高了 Cr 的含量(In - 690 含 15% ~ 17% 的 Cr), 相应降低了镍含量($\geq 58\%$)。它在一回路水中不会发生应力腐蚀破裂, 并且均匀腐蚀速率很低, 在二回路水中良好的抗应力腐蚀和晶间腐蚀性能, 良好的抗点蚀性能和良好的物理性质、力学性能及焊接性能。由于 In - 690 是继 In - 600 和 Incoloy 800 之后发展的合金, 成分匹配比较科学, 但合金中的强化元素 Mo, B, Ti, Nb 对除气的高温水含苛性碱溶液的抗应力腐蚀性能有害。

应用 Inconel 600 和 Incoloy 800 系列镍基合金的蒸汽发生器常见的腐蚀破损类型分述如下。

4.3.1 苛性应力腐蚀与耗蚀

金属在应力、温度和高浓度碱溶液作用下, 因发生苛性腐蚀而使金属变脆。苛性腐蚀主要是晶间腐蚀。由于材料内存在着应力, 使晶粒内部与晶界之间产生了电位差, 且晶界处为负电位, 于是晶界不断溶解($\text{Me} \rightarrow \text{Me}^+ + \text{e}$), 加速了金属的腐蚀, 导致产生晶间裂纹。另外, 腐蚀过程中产生的氢在裂纹中聚集, 形成很大的压力, 也进一步促使裂纹扩展, 使碱脆加速。

实验研究结果表明, Inconel 镍基合金 600 在高温高浓度的碱溶液中会发生苛性应力腐蚀, 游离碱的形成及局部浓缩是发生苛性应力腐蚀的原因。经低温热处理或处于蒸汽发生器运行条件下的 Inconel 镍基合金 600 对碱性腐蚀比较敏感; 而高温热处理(例如消除应力)有利于抗苛性应力腐蚀。在反应堆实际运行中, 由二回路侧引起的蒸汽发生器 Inconel 镍基合金 600/690 传热管的苛性腐蚀破裂事故是常见的, 如 Yankee - Rowe 蒸发器管破裂, Obrigheim 二回路传热管应力腐蚀破裂。水中有溶解氧和有微量 Pb 以及酸洗均会加速 Inconel 600 应力腐蚀破裂的进行。

反应堆一、二回路冷却剂都是偏碱性运行。为了控制 pH, 需分别加 LiOH, N_2H_4 或磷酸盐等, 他们在冷却剂滞流处或多孔氧化膜中易产生游离碱沉积, 造成局部区域浓缩, 加上回路工况高温、高压, 已满足了苛性碱腐蚀的必备条件, 所以苛性腐蚀也是回路材料和元件组件的一个隐患。例如, 蒸汽发生器传热管 Inconel - 600 合金曾发生过游离碱和应力联合作用引起的晶间应力腐蚀。改用联胺、全挥发处理后, 减少了局部高碱性浓集并有除氧功能, 使苛性腐蚀得到有效控制。

传热管的耗蚀(Wastage)最早发生于日本美浜一号核电厂,其特点是管壁减薄、耗蚀后表面粗糙,好像由浅的点腐蚀集合而成。以后在许多核电厂也发现这种现象。一般把这种减薄归因于化学作用,即高浓度的磷酸盐与金属表面的氧化膜发生反应,使氧化膜破坏,从而加快腐蚀速度,导致管壁耗损而变薄。二回路冷却剂改用全挥发处理后,耗蚀已得到有效控制。

4.3.2 晶间腐蚀

作为蒸汽发生器传热管材,Inconel 600 镍基合金具有良好的抗晶间应力腐蚀性能,但晶间腐蚀引起的蒸汽发生器管束破损不容忽视。Inconel 600 或 Incoloy 800 合金对氯离子应力腐蚀不甚敏感,但在一定条件下仍然会发生应力腐蚀。处于高温(300 ~ 350 °C)纯水中的非敏化 Inconel 600 合金,当长期所受的应力超过屈服强度时会出现裂纹,若构件处有缝隙且水中存在溶解氧时,则裂纹出现的时间大为缩短。在类似条件下(缝隙、溶解氧、超过屈服极限的应力),Incoloy 800 在 316 °C 的水中也会出现裂纹。但在无氧水中,即使应力超过屈服极限也不会出现裂纹;反之,若将应力降低到屈服极限的 90%,则即使水中溶解氧浓度较高,Incoloy 800 亦不会出现裂纹。由此可见,氧和应力在镍基合金腐蚀破裂中所起的作用完全是相辅相成的。上述裂纹均属晶间腐蚀类型。温度对晶间腐蚀破裂的影响也比较明显,例如受拉应力的试样在 350 °C 水中,6 个月破裂,而当温度降至 315 °C 进行试验,则破裂时间大为缩短。此外,热处理过程对 Inconel 600 的晶间腐蚀影响也不容忽视,敏化对材料抗晶间腐蚀很不利,特别在管子与管板焊接处,因此要尽可能避免。

苛性碱引起的 Inconel 600 的晶间应力腐蚀破裂与氧的存在与否关系不大。经低温热处理或处于蒸汽发生器运行条件下的 Inconel 600 合金,对碱性腐蚀比较敏感;而高温热处理(例如消除应力处理)可以形成粗晶粒边界沉淀,有利于抗苛性应力腐蚀。当 Inconel 合金与软钢接触时,电化学作用会加快裂纹的发展。在反应堆实际运行中,由二回路侧引起的蒸汽发生器 Inconel 合金传热管的苛性腐蚀破裂的事故并不少见。

Incoloy 800 合金的 Cr 含量(20% ~ 3%)高于 In-600 合金,所以在金属表面生成的 Cr_2O_3 氧化膜更密实牢固、抗氧化能力较强。含铬高的另一个优点是,当氧化膜保护层破裂时,能很快生成新的氧化层,继续起保护作用(钝化性能),有利于克服或减少蒸汽发生器传热管二回路侧应力腐蚀及局部管壁变薄等危害。此外,Incoloy 800 合金中的镍和碳含量(30% Ni, 0.05% C)低于 In-600(75% Ni, 0.08% C),因此抗晶间腐蚀和抗晶间应力腐蚀的能力比 In-600 强,但镍含量低,抗苛性碱的应力腐蚀性能下降,比 In-600 和 In-690 合金的抗腐蚀能力低。

根据一系列试验结果,三种合金相关性能的比较概述如下:

(1)在除气的 316 °C 高浓碱水溶液中,抗高碱性应力腐蚀(SCC)能力的顺序依次为 In-600 > In-690 > Incoloy 800 合金,随着 Ni 含量升高,抗苛性碱的 SCC 能力也随着提高,但都不免疫,随着碱浓度升高,出现 SCC 的时间早。

(2)在含氯离子的水溶液中,In-600 合金的抗 SCC 能力不如其他两种好。原因是 Ni 含量

$\geq 65\%$ 时易出现晶间 SCC,但在含 Cl^- , O_2 或含 O_2 与 NaOH 的水溶液中以 In-690 的抗 SCC 性能最好。

(3)根据 Cr 含量高抗腐蚀性能好,从三种合金的 Cr 含量可知,抗均匀腐蚀的顺序为 In-690 > Incoloy 800 > In 600 合金。

可见,In-690 合金的综合性能比较好,但抗高碱性 SCC 的能力比 In-600 差。

由于应力腐蚀具有材质与介质的匹配特征,冷却剂水中的溶解氧、氯离子和碱、铅、氢以及 pH 等则是影响应力腐蚀的重要因素。因此,严格控制水质,减少这些敏感物质的含量,是防止耗蚀、避免应力腐蚀的有效途径。运行经验表明,二回路侧采用全挥发处理并注意防止冷凝器泄漏(以免氧浓度增高)和避免补给水及凝气系统中(离子交换除盐器内积存的)钠浓度提高(避免水中苛性碱增加)等措施后,缓解了 In-600 合金曾出现的苛性碱晶间应力腐蚀断裂和管壁减薄等问题。

为了降低核电成本、提高核燃料利用率,需要增大元件燃耗和提高冷却剂温度及其中的锂浓度等。这些措施都会使锆合金包壳的水侧腐蚀加重、吸氢量增加、促进辐照增长、增大芯块与包壳的相互作用、内压升高。为了适应提高燃耗的要求,美国、德国、俄罗斯和日本等国家都相继开发出新的合金。例如法国法玛通公司开发的 M5 合金经欧洲八个堆和美国一个堆的辐照考验证明,M5 在高燃耗下的水侧应力腐蚀和吸氢率是低锡 Zr-4 合金的 $1/4$,轴向蠕变和燃料棒增长为低锡 Zr-4 合金的 $1/2$ 。M5 对 $347\text{ }^\circ\text{C}$ 含硼含锂水溶液的抗腐蚀性能也相当好,已作为法国第三代改进型燃料组件 AFA-3G 燃料棒包壳。

Zirlo 合金是美国西屋公司发展的 Zr-Sn 和 Zr-Nb 合金的综合体,兼顾了二者的优点。由于 Zirlo 合金控制锡含量低以及第二相沉淀细小并均匀地分布在基体中,显示出了以下几方面优越性:

(1)堆外高压釜试验结果表明,在 633 K 温度下,Zirlo 合金在纯水或含 70×10^{-6} 锂的水中均比 Zr-4 和低锡 Zr-4 合金的耐腐蚀性能好,尤其长时间腐蚀后更明显。

(2)用 Zirlo 合金作包壳的燃料组件,在比利时 BR3 堆经 71 GWd/tU 考验后,其均匀腐蚀比 Zr-4 合金小 50% ,辐照增长和蠕变也比 Zr-4 合金小。在 Noth Anna 1 号堆内分别达到平均燃耗为 37.8 和 45.8 GWd/tU 的两个组件,经辐照后测量,Zirlo 合金包壳管的氧化膜厚度分别为相同燃耗下 Zr-4 合金氧化膜厚度的 32% 和 28% ,低锡 Zr-4 合金相应为 76% 和 75% 。可以看出,低锡 Zirlo 合金的堆内耐腐蚀性好,适合用作高燃耗元件包壳。

4.4 锆 铌 合 金

铌的优点是热中子吸收截面小(1.1b),可消除 C, Al, Ti 等杂质对耐腐蚀性的危害,并能减少锆的吸氢量。

Zr-2.5Nb 合金可作为重水堆压力管的管材。压力管是加压重水堆中极其重要的构件,

其性能要求和元件包壳材料相同,应具备耐蚀性好、缺陷少、材质优良。几何尺寸稳定和力学性能高等特点,尤其是强度和蠕变性能应优于元件包壳材料。因此,压力管材多采用锆合金中强度比较高、相变强化和时效强化比较好的 Zr-2.5Nb 合金。

Zr-2.5Nb 合金在高温水中的耐腐蚀性能不如锆-锡合金好,但吸氢率低,对辐照腐蚀敏感性小,耐 400 °C 高温蒸汽腐蚀性能好。

Zr-2.5Nb 合金通过淬火,从过饱和 α -Zr 中析出 β_{Nb} 沉淀相,呈细小均匀分布时对提高耐腐性有利。

4.5 蒸汽发生器传热管束的腐蚀

全世界非计划性停堆大多是由腐蚀引发的蒸汽发生器发生故障造成的。蒸汽发生器性能恶化的原因在于腐蚀产物与杂质积聚在二次侧的水流动受限区形成沉积物(如在管板和管隔板顶部)和在传热管上结垢。在管板顶部和管到管隔板的缝隙内浓集的杂质会在蒸汽发生器传热管上诱发各种腐蚀历程。此外,管结垢会影响蒸汽发生器的热性能,最终导致电站功率输出降低,有些电站的功率输出因此减少到满功率的 80%。美国压水堆电站在 1980~2000 年间因蒸汽发生器腐蚀而损失的容量因子介于 2%~8% 之间,造成了上亿美元的损失。

腐蚀问题主要发生在二次侧。二次侧蒸汽发生器管束腐蚀完全起因于附着于传热管上的腐蚀产物沉积物和沉积物中浓集的杂质。在二次侧给水中总有痕量非挥发性杂质随给水进入蒸汽发生器并浓集在管板、管隔板缝隙和管表面上的沉积物中。浓缩历程示于图 4.13 中。

沉积物的外表面和上部被含痕量杂质的给水所湿润,杂质随之渗透到该区域中。沉积物的下部由于一回侧侧的热作用处于干燥状态。在干湿带之间存在一个干湿交替区,水在此处开始蒸发并以蒸汽形式释出。在干湿交替区杂质浓度能达到腐蚀水平,取决于靠近沉积物的局部环境条件——pH 与氧化还原电位。各种类型腐蚀如二次侧应力腐蚀开裂(SCC)、晶间应力腐蚀(IGA)、凹陷与耗蚀示于图 4.14 中。

美国核管会(Nuclear Regulatory Commission,简称 NRC)的一篇报告全面总结了至 1981 年底

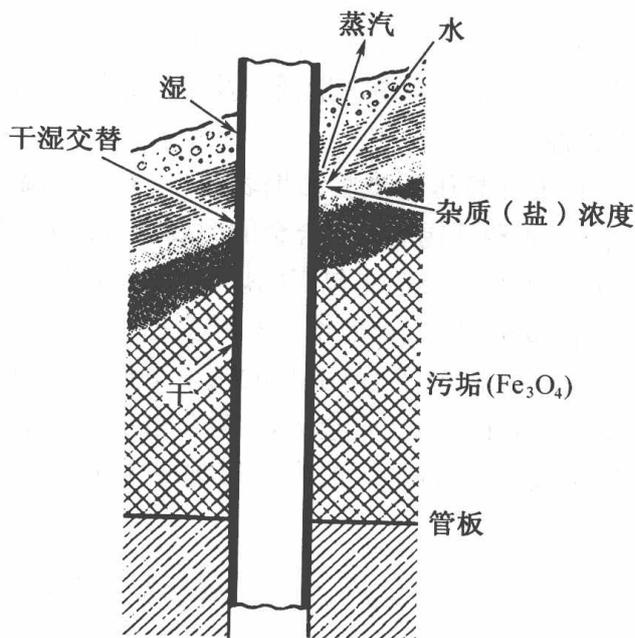


图 4.13 杂质浓集历程

为止的核电站蒸汽发生器传热管运行经验,将蒸汽发生器传热管的故障分为凹陷、点腐蚀、耗蚀、晶间腐蚀、应力腐蚀、疲劳、微振磨损、侵蚀/腐蚀八类。

4.5.1 凹陷

1975年首次发现凹陷(Denting)的存在。西屋与燃烧工程公司设计建造的32座核电站,其中有24座存在凹陷,其中8座情况严重。

凹陷是指碳钢隔板或管板的腐蚀产物对于管束的挤压作用。腐蚀产物在支撑板缝隙内堆积直接导致在隔板交界处传热管发生塑性变形,并引起隔板变形。这种凹陷变形会造成支撑板损坏,甚至使管壁的拉伸应力达到屈服强度以上,可能诱发一次侧和二次侧应力腐蚀。图4.15示出在缝隙中浓集的氯离子、氧与其他氧化剂(如 Cu^{2+})引起的凹陷。

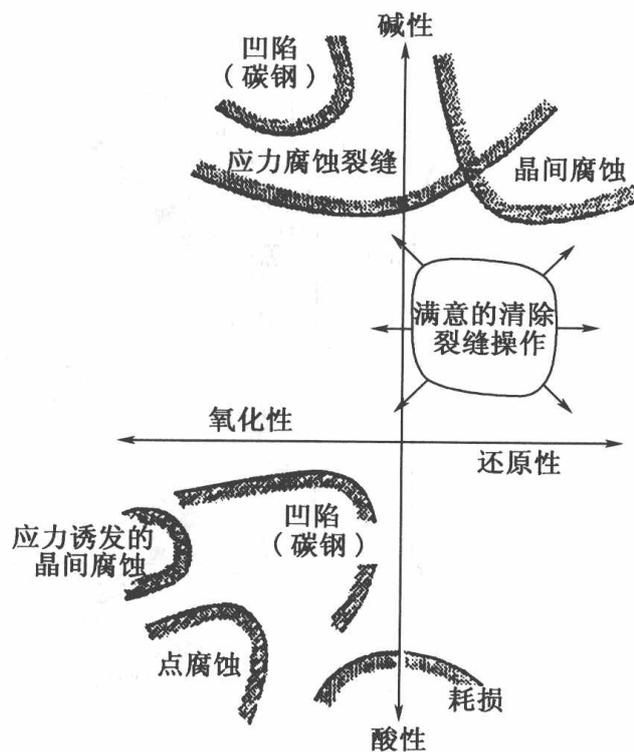


图 4.14 缝隙腐蚀

4.5.2 点腐蚀

点腐蚀(Pitting Corrosion)是一种电化学腐蚀,是由于局部浓差电池的存在所造成的不均匀腐蚀。影响点腐蚀的因素主要有蒸汽发生器传热管局部处于氧化性环境和氯离子浓集,其他因素有局部部位的pH、给水中氧含量、氯离子含量及环境温度等。点腐蚀主要发生在冷侧管板与第一块支撑板间的泥渣堆中或有污垢的管段上,是一群微小直径的管壁腐蚀点。点腐蚀的试验结果表明,蒸汽发生器运行期间二次侧介质中不存在氧化剂时,传热管不会产生点腐蚀。当存在氧化剂(如铜、氯离子、硫酸盐和硅酸盐)时,合金600MA、合金800和690TT都会产生点腐蚀。

凝汽器泄漏、焊缝泄漏、树脂颗粒或由于离子交换引起的化学反应等因素均能导致杂质产生,如氯化物和硫酸盐等形成局部酸性条件而发生点腐蚀。氧化环境或存在铜离子的情况下,可能加速点腐蚀。管壁上沉积的污垢也会促进化学杂质浓缩加速点腐蚀过程。

据统计,截至1993年12月,有11座核电站蒸汽发生器由于点腐蚀产生了堵管,少数核电站有15%的点腐蚀管快要穿壁或已穿透了管壁。

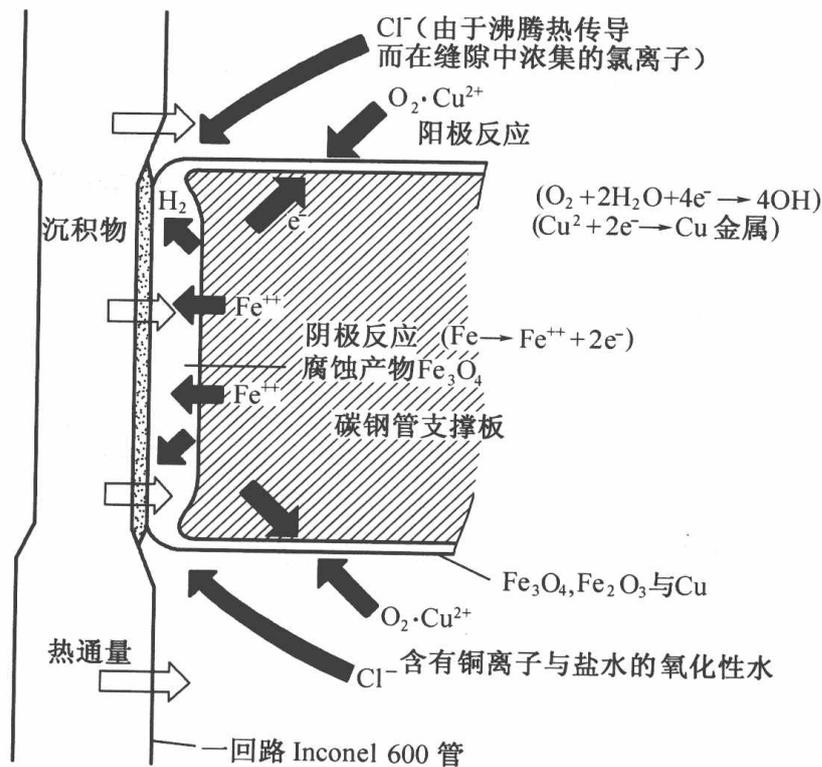


图 4.15 管/管隔板缝隙腐蚀历程

4.5.3 耗蚀

耗蚀(Wastage)是指早期核电站传热管用 Inconel 600 制造,二次侧水化学用磷酸盐控制蒸汽发生器炉水的 pH,由于磷酸盐泥渣在滞流区沉积,对传热管造成化学侵蚀。这是二次侧的一种局部腐蚀,表现为局部管壁变薄。为避免耗蚀发生,二次侧水化学改为全挥发处理(AVT),在深度净化的给水中加氨,耗蚀已得到控制。

4.5.4 晶间腐蚀

晶间腐蚀(IGA)泛指在 Inconel - 600 晶界发生的腐蚀。较早的蒸汽发生器不是管板全厚度胀管,因而在泥渣沉积区,管子-管板的缝隙处提供了杂质浓缩的条件,从而导致晶间腐蚀发生。此种故障无论是磷酸盐处理或全挥发处理都会出现。

在有拉应力、材料的敏感性和腐蚀环境(高温水含有腐蚀性杂质)的条件下二次侧会发生晶间应力腐蚀(IGSCC)。晶间腐蚀与 IGSCC 的主要区别在于应力对晶间腐蚀的影响不显著。IGA 是沿管子表面整个晶粒边界均匀或较均匀的腐蚀,通常为 IGSCC 的早期阶段。IGSCC 由

单条或数条主要裂纹与一定数量的分支小裂纹组成,如图4.6。Inconel 600管子的裂纹基本上都是沿晶间发展,在较高应力下 IGSCC 发展非常迅速。这种腐蚀发生后,需要非计划停堆,进行堵管或修复。

4.5.5 应力腐蚀

西屋公司设计的蒸汽发生器管束的第一排(小直径)管发生过一次侧应力腐蚀破裂(Stress Corrosion Crack,简称 SCC)。裂纹发生在 U 形管弯头的顶部,或者在直段与弯管的过渡区(切点破裂)。

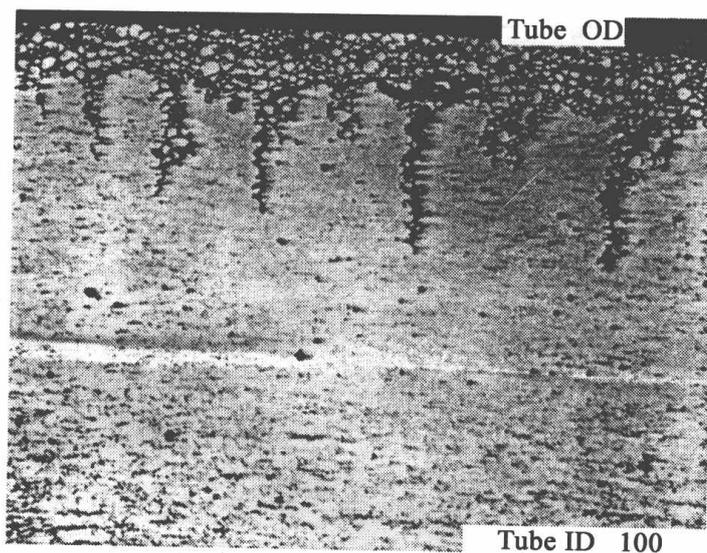


图 4.16 晶间腐蚀图

4.5.6 疲劳

疲劳(Fatigue)是在循环载荷作用下,由材料的初始裂纹扩展而造成的破裂。高周疲劳是由于在 U 型管弯区流体流动诱发的振动和含有杂质的工质浓缩造成的。管子的残余应力高,缺陷(微振磨损或微裂纹)、工质杂质的浓缩等都会降低 Inconel 600 的疲劳强度。

4.5.7 微振磨损

传热管的微振磨损(Fretting)是由振动引起的。管子与防振条或支撑板间留有间隙,其振动会引起传热管与防振条或支撑板的碰撞或切向滑动,导致传热管的局部磨损。管子的振动由垂直于管子的横向流或平行于管子的平行流引起。管子与防振条或支撑板间的运动是振动式的,且振幅较小,这种表面间发生摩擦的过程称为微振磨损。微振磨损与防振条的距离、刚度、管子之间的间隙、工质流速和方向、沉积的泥渣性质等有关。

4.5.8 侵蚀/腐蚀

侵蚀/腐蚀(Erosion/Corrosion)是侵蚀和腐蚀联合作用的结果,是由含有悬浮质点或高反应性化学成分的流体撞击引起的。20 世纪 80 至 90 年代一些国家核电站因各种类型腐蚀造成的蒸汽发生器堵塞情况参见图 4.17。

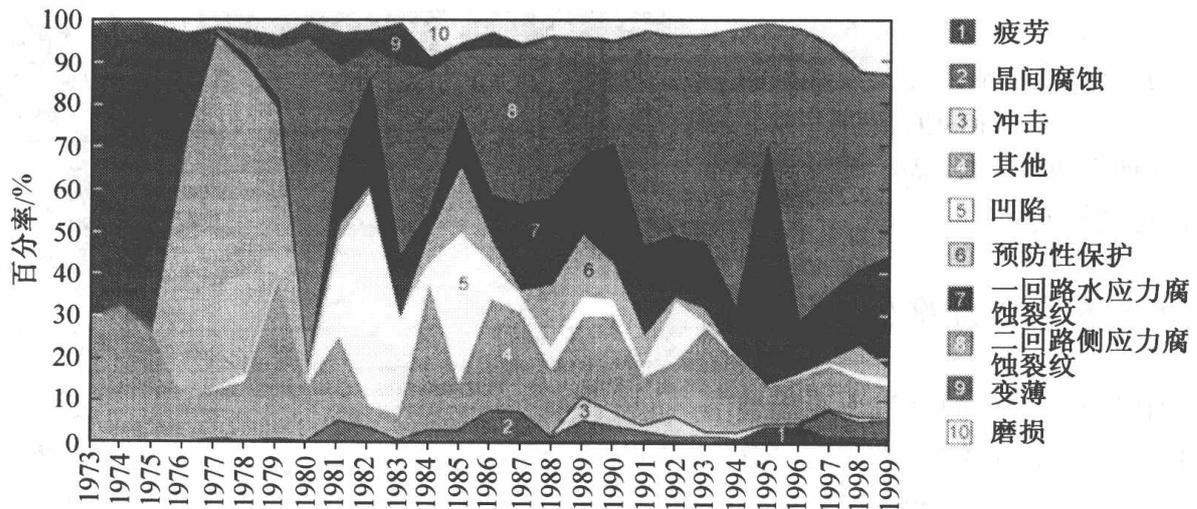


图 4.17 一些国家蒸汽发生器的堵塞原因

蒸汽发生器传热管除发生上述各种腐蚀现象外,在碳钢或低合金钢表面发生流速加速腐蚀(FAC)。碳钢或低合金钢表面氧化保护膜溶入流动的水或水汽两相中,是使管道局部部位逐渐变薄的一种腐蚀过程。

影响 FAC 的主要化学因素是二回路系统的 pH、溶解氧和联胺浓度。提高二回路系统的 pH 值能有效降低 FAC。

一次侧应力腐蚀(PWSCC)在传热管为 Inconel 600 的蒸汽发生器里出现,是一种晶间腐蚀破裂。在腐蚀环境(高温水)、高的参与应力、拉应力、工作应力(接近屈服强度)和敏感管子微观结构条件下会产生 PWSCC。一次侧的水温是导致 PWSCC 的一个主要因素,一般只在热胀管过渡区里发生。热侧(320 °C)与冷侧(280 °C)的温差只有 40 °C,由此可见温度对 PWSCC 的影响之大。

二次侧应力腐蚀破裂(ODSCC)是指材料在拉应力作用下在敏感介质中发生的腐蚀行为。ODSCC 受材料敏感性、拉应力和腐蚀性化学环境的影响。电化学电位(ECP)、蒸汽发生器(SG)缝隙 pH、铅和溶解杂质等是影响 ODSCC 的主要化学因素。维持 SG 缝隙部位, pH 在中性范围有利于控制 ODSCC;存在铅及铅的氧化物会缩小传热管的安全 ECP/pH 范围;溶解杂质(Na^+ , Cl^- , SO_4^{2-} 等)进入蒸汽发生器,会在积垢下或缝隙部位发生热力学浓集形成氧化性、酸性或碱性等腐蚀环境,诱发传热管发生二次侧应力腐蚀破裂。

4.6 腐蚀产物的溶解与沉积

压水堆一回路结构材料主要是锆合金(堆芯内),反应堆压力容器的不锈钢壳,不锈钢管道、蒸汽发生器下封头和蒸汽发生器的镍基合金(主要是合金 600 或 800)管束。这些材料暴露于热冷却剂中,在金属表面生成保护性氧化膜,如在锆合金表面上生成 ZrO_2 ,在亚铁合金上生成铁酸盐型氧化物(尖晶石型氧化物),在碳钢上形成尖晶石型 Fe_3O_4 ,一种双层的氧化物。大约有一半的腐蚀产物进入每一层中。在合金钢上,合金元素或多或少地会掺杂到双层氧化物中。以 304 型不锈钢为例,内层为 $FeCr_2O_4$ 型铬酸铁多半含有 Ni,外层则为非化学计量的 $Ni_xFe_{3-x}O_4$ 型铁酸镍(镍取代 Fe_3O_4)。可见,铁、镍、铬是一回路腐蚀产物的主要成分。表 4.2 列出一组有代表性的放射化学数据。

表 4.2 压水堆燃料一次循环后燃料表面沉积物的化学组成(ND*:未测出)

堆芯区	间距	比活度/ $(\mu Ci/mg) \pm \Delta$					
		Cr-51	Fe-59	Mn-54	Co-58	Co-60	Co-58/Co-60
A	7	68 ± 18	15 ± 4	18 ± 3	215 ± 40	15 ± 14	15 ± 1
	6	ND*	ND*	30 ± 8	916 ± 858	27 ± 9	37 ± 35
	5	52 ± 26	13 ± 5	17 ± 5	211 ± 51	14 ± 8	16 ± 2
B	7	50 ± 6	12 ± 1	18 ± 3	226 ± 24	12 ± 2	19 ± 3
	6	65 ± 11	16 ± 5	24 ± 6	261 ± 46	15 ± 2	17 ± 3
	5	71 ± 9	13 ± 2	20 ± 2	301 ± 19	14 ± 1	21 ± 2
C	7	35 ± 8	10 ± 3	16 ± 5	198 ± 61	8 ± 1	24 ± 4
	6	—	—	—	—	—	—
	5	25 ± 1	6 ± 1	10 ± 1	136 ± 15	6 ± 1	25 ± 6
平均	7	52 ± 14	13 ± 3	18 ± 3	236 ± 35	12 ± 3	19 ± 4
平均	6	65 ± 10	16 ± 7	27 ± 5	613 ± 658	21 ± 9	28 ± 26
平均	5	57 ± 22	11 ± 5	17 ± 4	239 ± 79	12 ± 4	21 ± 5
堆芯平均		66 ± 37	13 ± 7	20 ± 4	337 ± 387	15 ± 7	22 ± 14

压水堆一回路运行经验表明,腐蚀产物沉积在燃料包壳表面上,随后被中子活化,释放并掺混到堆芯外表面的腐蚀膜中。这一过程受冷却剂的 pH 变化制约。在任一既定的硼浓度下增加 Li 浓度会减少腐蚀和腐蚀产物释放率;其次 pH 改变由于溶解度效应(离子迁移)会影响腐蚀产物的运移,因 Zeta 电位改变影响胶体运移,以及从腐蚀/侵蚀表面(颗粒物迁移)释放的

腐蚀产物因形态改变而影响颗粒的大小。胶体表面吸附Co与pH有密切的关系。pH降低Co被解吸；一回路冷却剂的pH较高时会减少胶体钴的运移。图4.18为Ni-Co铁酸盐溶解度与冷却剂pH和温度的关系。

冷却剂的碱度对腐蚀产物在堆芯沉积或溶解起着决定性作用。在压水堆中循环的腐蚀积垢物和燃料沉积物通常为铁酸镍,化学式为 $Ni_{0.6}Fe_{2.4}O_4$ 。Sandler与Kunig利用非化学定量的铁酸镍作为氧化物所做的试验结果表明,铁酸镍与 Fe_3O_4 对溶液化学和温度有类似的依附性质。因此,可用化学性质已知的 Fe_3O_4 定量解释燃料表面上腐蚀产物的行为。但铁酸镍最小溶解度的pH和温度与 Fe_3O_4 不同。铁酸镍的溶解度温度系数值随pH(由pH \approx 7)增加由负到正;铁酸镍中Ni的溶解度一般比相应同等组成溶液的溶解度低,并在pH接近7.4时达到最小。图4.19概括了含氢溶液中亚铁离子溶解度与溶液pH和温度的关系。

可见,冷却剂的pH是影响腐蚀产物运移行为的一个极为重要的参数,也是被电站化学工作者所确认的有效表征冷却剂运行工况的简化。

美国西屋公司采用Li/B协调化学控制冷却剂pH以铁的微分溶解度为基础,即以 gm^{-3} 表示在温度 T 下铁的溶解度:

$$[Fes(T_1) - Fes(T_2)]$$

式中 T_1 ——冷却剂温度;

T_2 ——燃料包壳表面温度。

Fe是堆芯沉积物的主要组成元素,溶解度温度系数 dFe/dT 可正、可负或

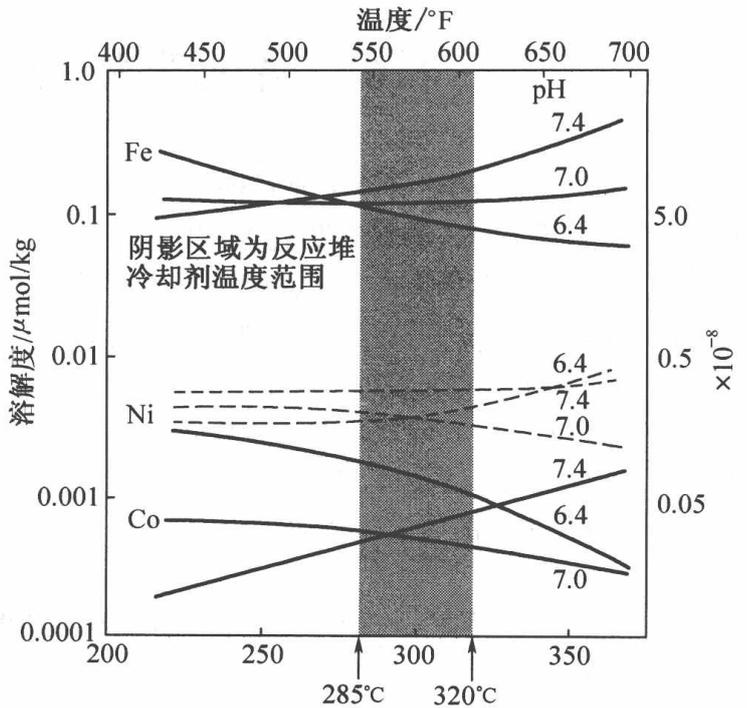


图4.18 Ni-Co铁酸盐溶解度与冷却剂pH和温度的关系

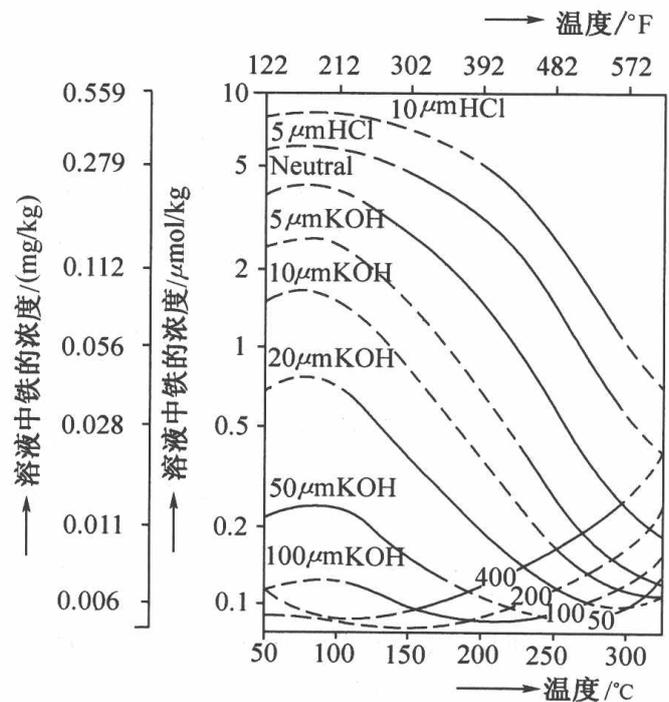


图4.19 水溶液中 Fe_3O_4 溶解度与溶液pH和温度的关系

零,取决于冷却剂的组成(硼和锂的浓度)和温度。

对于组成一定的冷却剂,在某一特定温度下铁的溶解度最小,以下式表示:

$$\left(\frac{\partial \text{Fe}}{\partial T}\right)_{\text{B, Li, H}_2} = 0$$

选定冷却剂组成(即 Li 浓度),在堆芯入口处 Fe 达到零溶解度温度系数,同时冷却剂中 Fe 浓度又处于平衡状态,此时始终存在促使燃料包壳表面溶解的推动力。

根据 Bergmann 等人对 Fe_3O_4 的研究结果表明,腐蚀产物氧化物的溶解度既与溶液温度有关,也与溶液的 pH 密切相关。溶液温度在 100 °C 以下, Fe_3O_4 溶解度随 pH 增加稳态减少,在 PWR 运行温度(约 300 °C)的某些 pH 下的溶解度最小。在较低和较高两种 pH 水平下,溶解度都比较高,而在特征 pH(Fe_3O_4 的 pH 为 6.8)下,溶解度与所关注的温度范围即 290 ~ 330 °C 无关。在 PWR 条件下,不同冷却剂温度下铁的溶解度与相应温度下 OH^- 离子浓度的关系如图 4.20 所示。

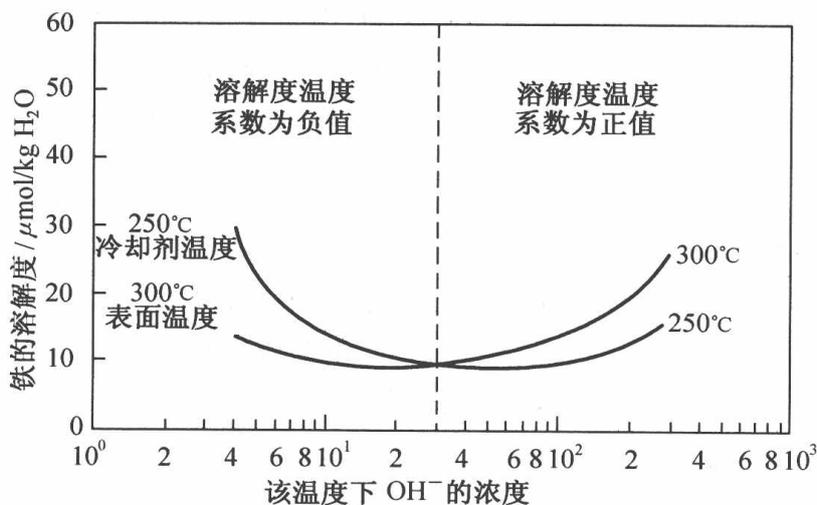


图 4.20 不同冷却剂温度下铁的溶解度与相应温度下 OH^- 离子浓度的关系

由图中可以看出,铁的溶解度是水溶液 pH 和温度的函数(铁与 Fe_3O_4 处于平衡),铁的溶解度可正可负。于是,铁可从燃料沉积物中溶出,也能沉积在表面上,取决于燃料包壳与冷却剂之间的温度差(ΔT)。因此,铁的溶解度温度系数(TCS)是腐蚀积垢物(也称界面污染物)沉积在设备表面的推动力。负的溶解度系数使腐蚀产物从冷表面(蒸汽发生器换热管)溶解,沉淀在热表面(燃料元件包壳)上。正溶解度温度系数则恰好相反。假定 300 °C 为燃料棒的表面温度,250 °C 为整个冷却剂的温度,则交点的左边温度系数就是负值,右边的温度系数为正值。当系数为负值时,温度较高的燃料棒表面将出现 Fe_3O_4 沉淀;当系数为正值时,表面上的铁就溶解到水里。无论沉淀过程或溶解过程,其推动力均随离开交点距离的增加而增大。为使腐蚀产物运移量最小,应将冷却剂 pH 维持在 TCS 接近“0”或极小的正值,此时没有推动力使界

面污染物沉积在堆芯表面发生活化反应。

大量的试验与实际运行结果表明,冷却剂的温度与化学条件对腐蚀产物的溶解度起支配作用。

一般来说,CANDU 堆周围的辐射场强度比较低,主要由 ^{60}Co 所贡献(^{58}Co 贡献很小)。CANDU 堆冷却剂中不加硼酸,水化学管理比较简单,在 $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下锂浓度达到 2 ppm ,pH 保持在 $7.4\sim 7.8$ 范围内。在 CANDU 燃料上沉积的腐蚀产物极少,说明冷却剂的高 pH(溶解度正温度系数)是 CANDU 电站形成低辐射场的主要因素。

4.6.1 压水堆中腐蚀污染物的积累

所有运行压水堆的经验都说明,在一回路系统和设备四周, $\text{Co}-60$ 是辐射剂量率积累的最主要的放射性核素;由腐蚀产物生成的其他放射性核素如 $\text{Co}-58$ 、 $\text{Mn}-54$ 与 $\text{Fe}-59$ 对辐射场积累只起次要作用。 $\text{Co}-60$ 主要来源于合金 600 蒸汽发生器传热管中的杂质、高钴合金腐蚀与磨损、不锈钢管道与容器所含的钴释放和反应堆不锈钢压力容器腐蚀过程中的 $\text{Co}-59$ 被中子活化。来自于合金 600 或 800 蒸汽发生器传热管的腐蚀产物 $\text{Ni}-58$ 与快中子通过 (n, p) 反应生成 $\text{Co}-58$ 。一方面,腐蚀产物只能在中子场,即堆的压力容器内被中子活化产生放射性核素;另一方面,在压力容器外部一回路管道内和设备上,腐蚀产物借助冷却剂通过堆芯被活化输运到一回路系统的各个部位构成了辐射场。

压水堆一回路中,活化腐蚀产物积累是一个复杂的过程,大致分为三个阶段:①产生放射性核素及其主要来源;②产生的放射性核素在一回路冷却剂中运移;③放射性核素从冷却剂中沉积在结构材料表面上。污染物积累历程参见图 4.21。

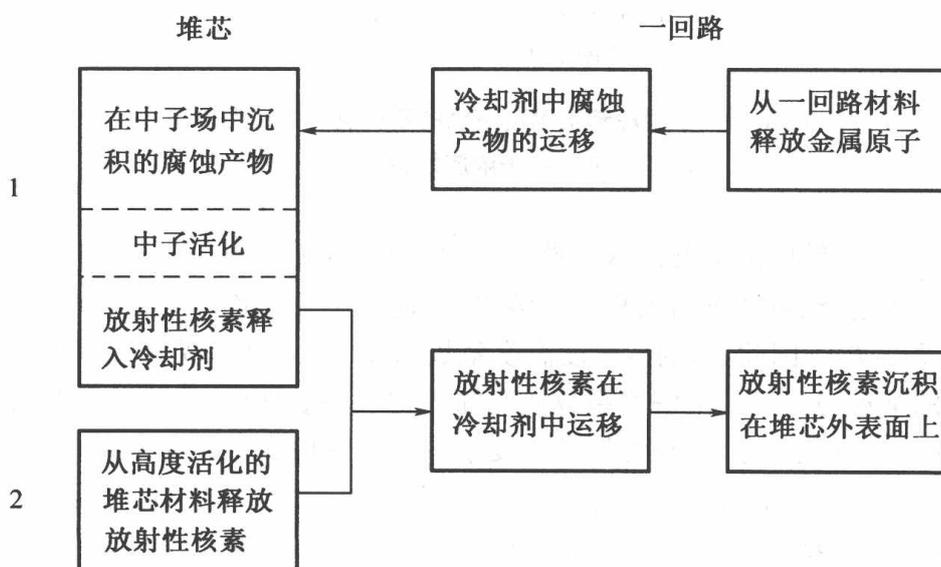


图 4.21 压水堆中污染物积累历程

放射性核素生成量由存在于中子场中可活化物质质量、靶材中母核的丰度、相关核反应的活化截面、被活化物质所在位置的中子通量以及在中子场的停留时间所决定。短寿放射性核素于短时间停留后即达到饱和活度水平,而半衰期较长的放射性核素的活度水平则随活化时间增加,所以靶子物在中子场的停留时间对生成放射性核素 $Co-60$ 发挥至关重要的作用。此外,放射性核素在冷却剂中运移并沉积到一回路表面上涉及到若干反应历程,其中最主要的反应参见图 4.22。

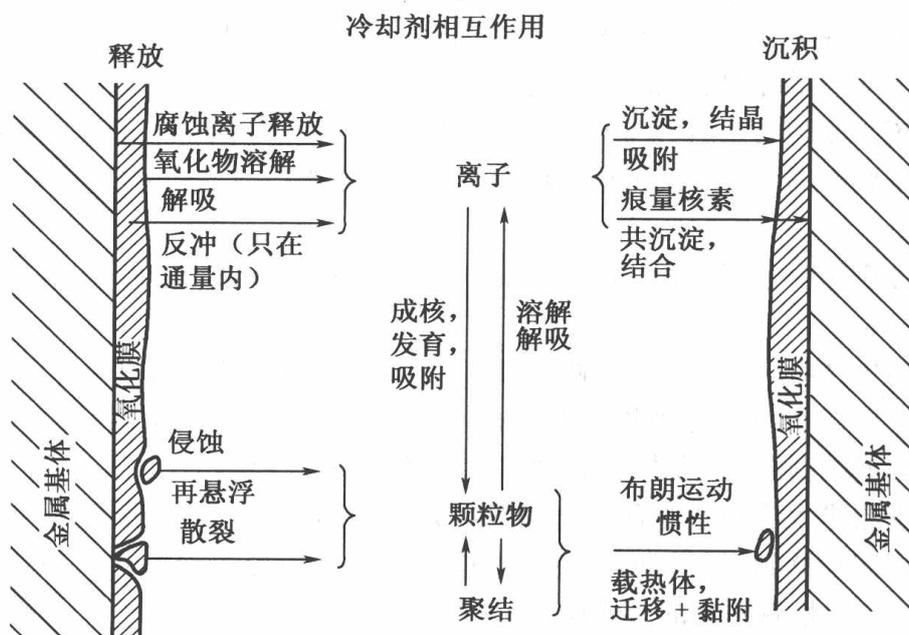


图 4.22 压水堆腐蚀产物形成、运移与沉积历程

腐蚀产物产生与运移是污染物在一回路中积累的主要原因。压水堆由一回路结构材料元素产生的放射性核素原则上按图 4.22 中两个不同的历程进行。

(1) 历程 1: 由一回路压力容器外部材料释出的腐蚀产物(即主要源于蒸汽发生器和主冷却剂管道以及化学和容积控制系统)借助一回路冷却剂被运输到压力容器,在此至少有一部分沉积到热表面,即沉积在燃料棒表面上。在中子辐照下经过一定停留时间再次释放到冷却剂中并运移到压力容器外部的一回路后,活化的腐蚀产物会沉积在此处的材料表面上。一部分沉积的放射性核素会再次从压力容器外表面释放到一回路冷却剂中,也有可能再次沉积在堆芯中,而腐蚀产物只不过随一回路冷却剂流经中子场,不会活化到较高的程度,原因是它们在中子场的停留时间很短。

(2) 历程 2: 第二个可能的放射性核素来源是那些始终位于中子场中的材料。电站运行期间,这类材料被高度活化,材料表面的金属原子通过腐蚀与耗损也进入冷却剂再运输到一回路造成污染积累。

堆压力容器外的主要腐蚀产物源为蒸汽发生器传热管(Inconel - 600, Inconel - 690, Incoloy - 800)。除燃料棒表面外,蒸汽发生器传热管代表压水堆一回路的主要内表面部分。此外,一回路系统设备和管道的不锈钢表面和某些辅助系统(如化学容积控制系统)的腐蚀产物也进入一回路冷却剂。由高钴含量合金制造的阀门、泵等尽管表面积很小,但因钴含量较高,通过腐蚀特别是磨损进入冷却剂。

堆芯中除钴合金材料表面外,燃料组件顶部与底部的配件、堆芯筒体、堆芯稳流套以及反应堆容器的表面包壳等都是用不锈钢制造的,它们也都是潜在的堆芯腐蚀产物源。

腐蚀产物放射性活度运移过程和管道与蒸汽发生器中辐射场的积累是当前关注的焦点。在一回路冷却剂系统中活化腐蚀产物(主要是 Co - 60 与 Co - 58)以溶解态或非溶解态运移遍及整个系统。冷却剂化学对辐射场积累的作用已有明确的结论,即 pH 控制是减少辐射场积累的一个重要作用因子。沉积在燃料表面或堆芯结构材料上的腐蚀产物被中子轰击生成活化腐蚀产物。

在活化腐蚀产物中 γ 辐射源(Co - 60, Co - 58, Zn - 65, Mn - 65 与 Fe - 59)对辐射场形成更为重要。

某些活化腐蚀产物(主要是 Co - 60 与 Co - 58)可能从堆芯结构材料释出,但大部分其他活化腐蚀产物从燃料沉积物中通过水的浸蚀,由水力剪切力引起的剥离以及通过溶解作用进入冷却剂,以溶解和颗粒物两种形态存在,两者之间不断进行交换。

从腐蚀膜外层进入冷却剂的颗粒物一般可分为胶体($< 1 \mu\text{m}$)和惰性颗粒物($> 1 \mu\text{m}$)两类。由于他们之间运移到材料表面和与表面的相互作用历程截然不同,二者的性质也各异。表 4.3 列出胶体与惰性颗粒物的主要性质。

表 4.3 胶体与惰性粒子的性质

粒径	胶体颗粒($< 1 \mu\text{m}$)	惰性颗粒($> 1 \mu\text{m}$)
边界层传质机理	(1)布朗扩散 (2)热对流扩散,在传热表面,0.1 ~ 1.0 μm	(1)惯性射出 (2)重力沉降($> 100 \mu\text{m}$)
作用于颗粒物的主要作用力	(1)范德华力 (2)双电层作用 (3)磁力(0.1 ~ 1.0 μm),基质是磁性的	(1)范德华力 (2)双电层作用 (3)重力($> 100 \mu\text{m}$) (4)水力牵引力
表面相互作用参数	表面反应速率常数	表面附着概率

众多研究结果都说明,粒径小的颗粒物(胶体)对活度运移起到至关重要的作用。

溶解性腐蚀产物是在冷却剂中腐蚀产物氧化物的浓度低于饱和溶解度的情况下,腐蚀产物氧化物发生净溶解。此时在固/液界面处基本上只发生两个过程,即溶解在冷却剂中的阳离

子被吸附在表面上和存在于表面上的阳离子解吸到冷却剂中。腐蚀产物氧化物与溶解在冷却剂中的阳离子之间通过液体边界层的传质作用进行不断地交换并在表面发生反应。当溶解性腐蚀产物氧化物吸附和解吸的速率相等时,冷却剂被溶解的腐蚀产物阳离子所饱和,腐蚀产物氧化物不发生净溶解或沉淀,但溶解阳离子与腐蚀产物氧化物之间的交换仍持续进行。燃料棒上即使不存在腐蚀产物氧化物净沉积物,锆合金燃料棒上的腐蚀氧化膜也会吸附靶子核素(例如 ^{59}Co),增加辐射场的积累,因此从冷却剂化学管理获得的好处是有一定限度的。

分析西屋公司设计的压水堆电站管道、蒸汽发生器传热管束和燃料表面获取的活度浓度值中发现,腐蚀产物沉积物比活度变化与设备位置和基体金属有关。在不同设备上沉积的放射性活度不同可能有以下原因:Inconel 传热管和不锈钢管道的腐蚀机理不同;表面光滑的传热管与较粗糙的管道不同或者是冷却剂流经一根管子和一段管子的活度与流速不同。就 Co-60 活度而言,电站运行若干年后沉积在各种材料表面的总活度为堆芯约 1 000 Ci;蒸汽发生器传热管束约 500 Ci;管道为 100 Ci。

4.6.2 腐蚀产物的释放

在所有运行的压水堆中都观测到反应堆停堆期间有大量腐蚀产物释放到冷却剂中。在反应堆功率瞬变期间,燃料包壳上腐蚀产物沉积物向冷却剂释放至少有三个主要诱因:

- (1)机械和/或水力扰动;
- (2)由温度和辐射场改变引起的冷却剂化学偏移;
- (3)温度降低使沉积物中某些腐蚀产物氧化物溶解度增加。

停堆或紧急停堆因堆芯受机械和/或水力扰动,腐蚀产物沉积物立即出现破裂。由于包壳表面上腐蚀沉积物荷电粒子与静止金属表面电荷之间的相互作用力很弱,水化学稍有改变,此微弱的作用力就能被打破,于是颗粒物从表面上释放出来。

冷却剂中颗粒物浓度在稳态运行工况下大约为 $1 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$,功率瞬变和化学偏移期间迅速增加两个数量级。由于堆水温度降低,溶解态核素释放占优势。典型的压水堆 Co-58、Co-60 尖峰释放说明见图 4.23。从图中看到,完成加硼和冷却剂温度降至 300 °F 以下后,释放的钴活度急剧增加。所有运行压水堆的经验都说明,在一回路系统和设备四周,Co-60 是辐射剂量率积累的主要的放射性核素;由腐蚀产物生成的其他放射性核素如 Mn-54 与 Fe-59 只起次要作用。

由于一回路冷却剂化学的复杂性,已开发出 CORA 数学模型来描述压水堆一回路系统中腐蚀产物的运移,计算机程序节点图示于图 4.24。在两座反应堆中测得的某些活化腐蚀产物的数据列于表 4.4 中。

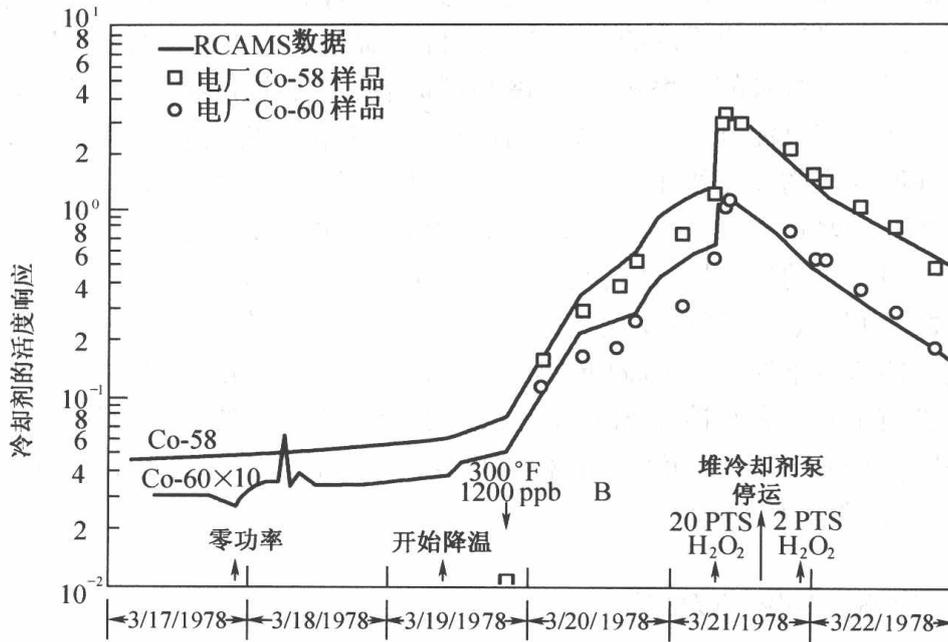
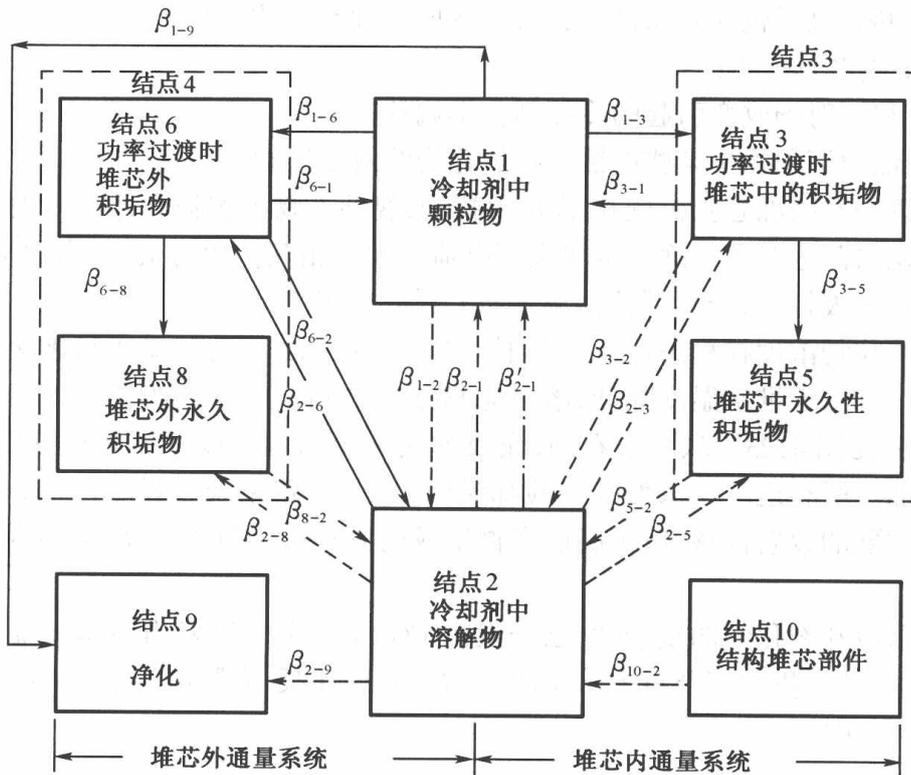


图 4.23 停堆运行期间压水堆一回路冷却剂中 Co-58 与 Co-60 的浓度 (PTS = 受压热冲击)



图例：—— 颗粒物运移 - - - 分子迁移 - · - · 分散过程

图 4.24 压水堆一回路系统中腐蚀产物的运移

表 4.4 Beaver Valley 与 Trojan 电站堆冷却剂中某些核素的平均活度

核素	Beaver Valley				Trojan			
	运行		停堆		运行		停堆	
	固体	溶解物	固体	溶解物	固体	溶解物	固体	溶解物
Cr-51	159 ± 209	3.2 ± 1.2	62	ND	232 ± 362	41	466	1 364
Mn-54	8.9 ± 15.8	69 ± 41	6.5	2 994	17 ± 18	21 ± 40	55	115
Fe-59	12 ± 17	6.8 ± 5.3	281	ND	17 ± 21	10 ± 10	37	52
Co-58	162 ± 240	183 ± 403	1 135	1.7 × 10 ⁵	437 ± 657	210 ± 249	680	4 253
Co-60	45 ± 82	30 ± 35	96	5 823	22 ± 27	9 ± 11	86	384
Co-58/Co-60	3.9 ± 5.0	11 ± 20	12	29	15 ± 6	34 ± 17	8	11

将在环境温度下测得的数据外推到冷却剂温度,表 4.4 中 Cr-51 主要倾向于呈固态;其他放射性核素以溶解和不溶解两种形态存在。Mn-54 似乎溶解性更强,Co-60、Co-58 与 Fe-59 则更难溶。

4.6.3 腐蚀产物在堆芯的表观停留时间

腐蚀产物中各核素在堆芯的表观停留时间,也可以说是腐蚀产物在回路中沉积运移的时间。核素在堆芯的停留时间是指大量分子随机的平均统计数。不同的核素,由于物理化学性质的差异,在堆芯的停留时间亦不相同。堆芯沉积物在堆芯被中子轰击而活化。以 τ 来度量在中子通量照射下被照射物质在堆芯停留时间获得可测量的比活度。活化方程式可用下式表示:

$$\text{放射性核素} = A(1 - e^{-\lambda\tau}) \quad (4.4)$$

式中, A 为常数,其中包含中子通量值、母体同位素量与中子俘获截面; λ 为衰变常数;从此式中可求出 τ 。

冷却剂中呈悬浊态或溶解态的母体同位素随冷却剂循环时,每次循环仅在堆芯中活化一次,如果此过程连续进行,总的时间为 T ,则

$$T = -\frac{1}{\lambda} \ln[1 - F(1 - e^{-\lambda\tau})] \quad (4.5)$$

式中, F 为在堆芯内消耗的时间分数。对于大多数压水堆与重水压水堆, F 约为 1/16。

Co-60 是堆芯中长期的腐蚀产物源,以其为例,在压水堆一次燃料循环(1年)期间,Co-60 随冷却剂连续循环, $\lambda_{\text{Co-60}} = 4.2 \times 10^{-9} \text{ s}^{-1}$ 。按(4.5)式计算,得到 Co-60 在堆芯的停留时间约为 21 天。也就是说,测量 Co-60 比活度时由于在堆芯沉积和静止停留等过程时间必须大于 21 天。 T 小于 21 天可能源于循环流经堆芯时,发生部分循环加上堆芯外的衰变,或在堆芯静止停留加上某些堆外停留,或者产生于这些过程的任意组合。运用公式(4.5)计算连续循环源的停留时间与所研究的放射性核素的蜕变常数有关。因此,不同的放射性核素其表观停

留时间各异。

对于典型的压水堆循环时间,某些腐蚀产物放射性核素的停留时间汇总于表 4.5 中。表中列出的在堆芯中的静止停留时间实际上是燃料沉积经历的时间。

表 4.5 压水堆中循环核素的停留时间

核素	半寿期/d	τ /d	τ 饱和	测量的停留时间/d
Cr - 51	27.7	2.5	2.5	14 ~ 121
Fe - 59	44.6	4	4	
Sb - 124	60.2	5.4	5.4	
Co - 58	70.8	6	6	7 ~ 258
Mn - 54	312.5	15	28	39 ~ 363
Co - 60	1 924	21	170	53 ~ 603

测定活化腐蚀产物的放射性活度,除了提供辐射防护数据外,同时要了解腐蚀产物在回路中沉积转移的周期。

4.7 本章小结

压水堆中与冷却剂接触的材料采用耐高温腐蚀性能及核性能更为优越的锆合金作为燃料元件包壳。控制棒驱动系统、泵叶轮、轴承、阀杆、阀板等活动机械部件等使用耐磨、高强度钢和硬质合金。由于一回路冷却剂对结构材料的浸润面积非常大,减少材料腐蚀就意味着减少活化产物量、辐射剂量率、放射性检修工作量和放射性废物量,并保证反应堆安全运行。例如,只要蒸汽发生器数万根传热管中有一根发生腐蚀破坏,就可能整个电厂的长时间停闭;又如管结垢会影响蒸汽发生器的热性能,最终导致电站功率输出降低,有些电站的功率输出因此减少到满功率的 80%。

一回路冷却剂水质对材料腐蚀有重大的影响,而冷却剂的碱度对腐蚀产物在堆芯沉积或溶解起决定性作用,冷却剂的 pH 是影响腐蚀产物迁移行为的一个极端重要的参数,是电站化学工作人员所确认的有效表征冷却剂运行工况的简化。

沉积在燃料包壳表面的腐蚀产物在堆压力容器内被中子活化,产生放射性核素,沉积在压力容器外部一回路管道内和设备表面上的腐蚀产物借助冷却剂通过堆芯被活化输送到一回路系统的各个部位构成辐射场。在一回路系统和设备周围的活化腐蚀产物 Co - 60 是使辐射剂量率积累的主要放射性核素。

燃料包壳和堆芯结构材料在不同运行工况下可能会发生各种类型的腐蚀现象。一回路冷却剂水化学与材料的相容性、腐蚀产物放射性活度运移过程以及腐蚀产物在管道与蒸汽发生

器中辐射剂量的积累备受关注。

复习思考题

1. 压水堆核电站中燃料包壳、堆芯结构材料与蒸汽发生器管材遭受腐蚀对反应堆安全运行有什么影响?
2. 燃料包壳破损前,对堆芯外一回路系统放射性活度水平主要贡献的放射性核素有哪些?
3. 用一回路主要腐蚀产物铁酸镍(以 Fe_3O_4 表征)在主冷却剂中溶解度随冷却剂温度和 pH 值变化的特性曲线解释控制冷却剂碱度的重要性。

第5章 反应性的化学补偿和 pH 控制剂

5.1 概 述

反应堆系统所用的材料种类很多,每种材料都有它独特的作用和物理功能。例如中子吸收截面大的控制材料对核裂变链式反应的启动、停闭和平衡都起着关键的控制作用。

控制材料用来控制和储备堆芯反应性,使核反应堆具有可控和自持的功能。反应堆基本工作状态可用有效增殖系数 K_{eff} 表征, K_{eff} 的定义可用下式表示:

$$K_{\text{eff}} = \frac{\text{每代裂变产生的平均中子数}}{\text{每代裂变中子被(核燃料、减速剂、冷却剂、结构材料)吸收和泄漏的总数}} \quad (5.1)$$

为衡量反应堆临界程度,引进了过剩增殖系数 $\Delta K_{\text{过剩}}$ 的概念,即

$$\Delta K_{\text{过剩}} = K_{\text{eff}} - 1 \quad (5.2)$$

过剩增殖系数 $\Delta K_{\text{过剩}}$ 与有效增殖系数 K_{eff} 的比值 ρ 称为反应性,即

$$\rho = \frac{\Delta K_{\text{过剩}}}{K_{\text{eff}}} \quad (5.3)$$

(1)当控制材料使反应性达到 $\rho = 0$ 时, $K_{\text{eff}} = 1$,反应堆处于临界状态,此时堆芯内产生的中子数和吸收与泄漏的中子数相等,核链式裂变反应稳定进行,反应堆功率维持不变;

(2)当控制棒调节到 $\rho < 0$ 时, $K_{\text{eff}} < 1$,说明堆内中子的损失数大于中子的产生数,反应堆处于次临界状态,功率逐渐下降直至终止链式反应而停堆;

(3)当控制棒使 $\rho > 0$ 时,因 $K_{\text{eff}} > 1$,反应堆处于超临界状态,此时堆内产生的中子数大于中子损失数,功率迅速上升,通过功率调节使之达到额定功率后维持 $\rho = 0$,超临界若失控,其后果是灾难性的。

可见,反应堆的运行、停止和功率变动是通过调节反应性实现的。反应性控制的主要任务是控制堆芯剩余反应性,使反应堆能够长期自持式反应;通过控制材料合理的空间布置和最佳的提棒程序,使反应堆在整个堆芯寿期内保持平坦的功率分布和减少功率峰因子;当核电站电网负荷发生变化时,能自动调节反应性,使发电功率具有自动跟踪的能力以及在发生事故时能自动迅速停堆并保持一定的停堆深度,以免在堆芯冷却和 X-135 衰变后,使反应性回升到恢复临界的危险。

压水堆以普通水作为慢化剂兼冷却剂,水的某些性质给压水堆的物理及反应性控制设计带来了一系列特点:

(1)水的膨胀系数大,堆内温度变化范围宽,造成反应性的负温度系数较大;水吸收中子能力较强,故燃料再生能力小。因此,为长期维持功率输出的需要,压水堆后备反应性特别高,亦即堆芯运行初期要求补偿的反应性很大。

(2)水对热中子的吸收截面较大,导致控制棒效用相对削弱,因而所需控制棒数量增加。

(3)水的慢化能力强、传热性能好,因而堆功率密度高、堆芯体积小,给控制棒留有的空间有限。

上述情况使得控制棒的利用受到不少限制。一方面,大量使用控制棒使堆芯及压力壳的设计十分复杂,对安全不利;另一方面,控制棒的排列方式和单位体积中子吸收能力不能随燃料的增加及时变化,以适应堆芯展平中子通量的要求。设计者只能选择一种折中的控制棒排列方案,因而使燃料深度受到限制,妨碍电站经济性的进一步提高。

早期只采用棒控的压水堆,燃料深度仅能达到1 000 MWd/tU,现代压水堆采用了棒控与化控,燃料深度可达3 000 MWd/tU,明显提高了电站的经济效益。

此外,使用可溶性中子吸收剂在停堆换料时可通过提高中子吸收剂浓度防止反应堆重返临界;事故时,尤其是发生失水事故时,要使用较高浓度的中子吸收剂溶液冷却堆芯。

反应性控制的目标是保证反应堆安全可靠地运转。反应性控制系统应执行下列任务:

(1)补偿过剩反应性。动力反应堆要长期输出功率,初始装料量应超过最小临界需要量,即保持一定的过剩反应性,以补偿燃料消耗和裂变产物积累等因素引起的反应性降低。在堆芯装料初期,过剩反应性相当高,以后随着堆的运行逐渐降低。为避免反应堆超临界而失控,一定要将这部分过剩反应性吸收。

(2)启动或关闭反应堆以及调整反应堆的功率水平。这就要求能够随时增加或减少中子通量,亦即改变反应性。

(3)维持功率水平。运行时,由于各种原因,反应堆会偏离规定的功率水平,必须通过改变反应性的方法予以调节。

(4)保证堆的安全。发生事故或出现紧急情况时,应迅速降低反应性,快速停堆。反应性控制的关键在于控制堆内中子通量。向堆内有控制地引入强烈吸收中子的物质(中子吸收剂或中子毒物),如镉、硼、钆、铪等,能达到这一目的。

反应性控制的具体方法是在堆芯安装固定的含有中子吸收物质的可燃毒物棒;采用能够快速插入或抽出的含有中子吸收物质的棒(这种方法简称棒控);向冷却剂添加可溶性中子吸收物质(常称为反应性的化学补偿控制,简称化控,也称化学毒物控制)。这三种方法相辅相成而又各施其能。

(1)化学毒物控制。化学毒物均布于堆芯,毒物浓度改变不会扰动功率分布。但由于调节浓度的速度缓慢,一般用于慢变化的反应性控制。主要包括冷态零功率至热态零功率的温度效应;燃料燃料及裂变产物的累积效应;可燃毒物的燃料补偿;平衡氙及钷毒效应;冷态停堆及换料停堆深度等。

(2)棒束控制。棒控速度快,但容易造成堆芯功率分布畸变,影响运行品质,一般用于快速

反应性控制。主要包括热态功率范围的慢化剂温度效应和燃料多普勒效应;功率分布效应;空泡效应;热态停堆深度等。

(3)固体可燃毒物控制。可燃毒物棒控制是指随着堆芯剩余反应性下降、毒物(中子吸收剂)随之同步消耗,且毒物消耗后释放出的反应性与燃料燃耗所减少的剩余反应性相等。为了延长堆芯寿命,加深元件燃耗,必须在装料时加大剩余反应性(PWR 规定新装料时 $K_{\text{eff}} = 12.6$)。由于首次装料的元件是新的,剩余反应性很大,若全靠增加硼浓度来抑制反应性,很可能超过临界硼浓度,使反应性温度系数出现正值。为了既不超过临界硼浓度,又兼顾反应性控制,需要添加可燃毒物。可燃毒物棒只是在新装料时用来控制最大剩余反应性。可燃毒物的作用与化控相似。两者的区别是它不需要外部控制,是自动进行控制的。

可燃毒物的作用仅补偿反应性,而且能有效地展平功率分布。通过可燃毒物的合理布置,可使径向功率不均匀系数降低 30%,轴向功率不均匀系数降低 3.5%。

现代负荷跟踪压水堆核电站周期性负荷变化也借助化学毒物控制。表 5.1 为一座典型压水堆化控和棒控反应性分配,其中化控占总控制份额的 70%。

表 5.1 压水堆反应性控制分配

反应性控制因素	反应性 ρ / %	
	棒控	化控(硼酸)
安全停堆	3.0	—
冷态到热态	—	2.0
多普勒效应	2.2	—
钐 毒	—	0.8
铪 毒	—	2.2
运行控制	0.8	—
燃 耗	—	9.0
总 计	6.0	14

5.2 可溶性化学毒物的控制

中子吸收物质溶解在冷却剂中,不需要任何额外的空间就能起到吸收中子的作用,并且能按照需要调节中子吸收物质的浓度。因此,可以省去大量控制棒,简化了堆芯及压力壳设计,既经济又安全。现代大型压水堆 2/3 以上的反应性控制是用可溶性中子吸收剂来实现的。

可溶性中子吸收剂在堆芯水容积中均匀分布,大大消除了控制棒局部峰值效应造成的中子通量的不均匀性,降低了径向功率不均匀系数。带有反应性化学控制的压水堆在运行时,几乎可将控制棒全部提出堆芯,使堆芯功率密度分布均匀且不随燃耗变化。

可溶性中子吸收剂的使用对安全有利。例如,停堆换料时可以很方便地通过提高冷却剂中子吸收剂浓度的办法防止反应堆重返临界;事故时,向堆芯注入高浓度中子吸收剂,是安全棒的一个补充保险手段。尤其是发生失水事故时,用较高浓度的中子吸收剂溶液冷却堆芯更是必不可少的。总之,可溶性中子吸收剂的使用促进了压水堆的发展,并且成为第二代压水堆的重要标志。

良好的可溶性化学毒物应具备以下必要条件:

- ①中子吸收截面大;
- ②在水中有足够的溶解度;
- ③不引进或少引进其他无关元素;
- ④无感生放射性;
- ⑤物理化学稳定性好;
- ⑥与反应堆材料相容;
- ⑦价廉易得。

美国阿贡实验室(Argonne National Laboratory, 简称 ANL)和贝蒂斯核动力实验室通过对若干可供选择的天然元素进行系列实验研究和综合评价得出,硼是最合适的选择。

硼具有一系列优点:天然硼同位素混合物中 ^{10}B 占 19.78%,其 (n, α) 反应的中子吸收截面为 3 837 b。最大丰度的同位素 ^{11}B 约占 80%,其热中子截面为 5×10^{-3} b,活化几率很低;从中子物理角度看, ^{11}B 只是一种镇定物,但化学性质上有效。硼能够以水合物(硼酸)形式存在,能形成简单的盐类化合物,在强电离辐射下的 300 °C 水中处于稳定状态;不会生成不溶解的化合物和沉淀;在压水堆运行条件下,硼酸水溶液对锆合金、不锈钢、镍基合金等材料的腐蚀无显著不良影响,具有从一回路冷却剂中去除杂质和放射性核素的能力,同时不改变化学中子毒物的浓度;在冷却剂硼浓度范围内(0 ~ 2 500 ppm),其热工水力学特性变化甚小。此外,硼酸已在工业上大规模生产,价格也不贵。因此,硼酸就成为得天独厚的可溶性中子吸收剂。

但是,采用可溶性中子吸收剂也常带来负面效应,即引进了正反应性温度系数。温度升高 1 °C 引起的反应性变化称为反应性温度系数。非化控压水堆的反应性温度效应是负的,即温度升高会自发地引起反应性降低,从而控制温度的进一步提高,这种自稳调节作用显然对安全有利。压水堆的负反应性温度系数是多普勒效应和冷却剂温度效应的综合结果。多普勒效应表现在燃料元件温度升高时, ^{238}U 对中子的共振吸收截面增大,导致反应性下降。慢化剂温度效应表现在温度升高引起水的密度降低,慢化能力降低,从而也导致反应性下降。向冷却剂引入硼酸后,情况则相反。温度升高引起冷却剂膨胀,硼浓度相应降低,使冷却剂吸收中子能力下降,反应性上升,引入了正反应性温度系数。显然,硼浓度越高,正反应性温度系数越大。欲使反应堆最终具有负反应性温度系数,必须控制冷却剂中的硼浓度,使其引入的正温度系数小于多普勒效应和慢化剂温度效应所具有的负温度系数之和,始终保持负的反应性温度系数,称此为临界硼浓度。临界硼浓度随着燃耗加深、反应性降低而减小,如图 5.1 所示。

同时反应性温度系数随燃耗加深而减小的幅度比临界硼浓度降低更明显,二者变化规律

相似(图 5.2), 尤其表现在燃耗初期, 临界硼浓度和反应性温度系数都急剧下降。前者是由于裂变产物中毒物积累引起的。

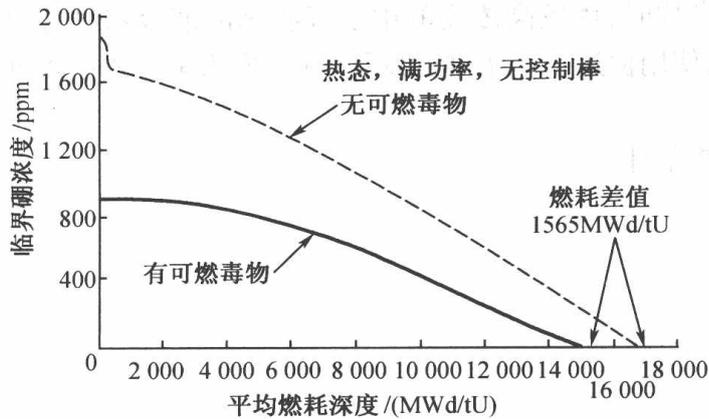


图 5.1 临界硼浓度随燃耗的变化

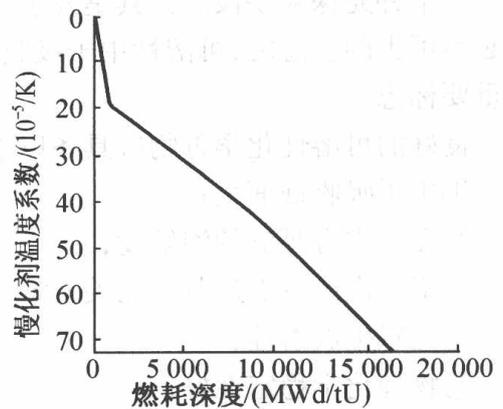


图 5.2 反应性温度系数随燃耗的变化

化学补偿控制的另一个弱点是通过向回路注入硼酸或纯水, 以提高或降低硼的浓度, 这一过程一般需要八分钟到几十分钟才能完成, 因此对反应性的调节速度较慢。通常所能控制的最大反应性变化速率为 $3 \times 10^{-5} \Delta\rho/s$ 左右, 故仅适宜于较慢的反应性变化, 如补偿燃耗和堆启动升温过程中的负反应性变化, 补偿裂变产物钐和氙的积累引起的反应性降低等。而控制快速反应性变化必须用控制棒, 如补偿多普勒效应、空泡效应、快速功率调节、快速停堆等。

天然硼中 ^{10}B 的中子吸收截面很大, 其 (n, α) 反应生成 ^7Li , 在运行过程中 ^{10}B 被逐渐消耗。以1300 MWe电站为例, 分配于一回路冷却剂、各类贮罐、乏燃料水池和其他系统的硼酸总量约为550 kg。美国电站每年需更换500 kg硼酸, 其中200 kg被中子俘获反应消耗。因此, 提出用 ^{10}B 富集的硼酸取代天然硼酸, 既经济又可能在较长的燃料循环周期内使冷却剂保持恒定的pH值(协调的Li/B冷却剂化学), 进而降低一回路的辐射剂量。迄今已有7座西门子公司设计的压水堆实现了所有含硼系统由天然硼酸转换为 ^{10}B 富集的硼酸(EBA)。

5.3 硼酸及其水溶液的主要物理化学性质

硼是元素周期表中第三族元素。元素硼的基态原子的价电子层结构为 $ns^2 np^1$, 氧化态一般为+3价。硼的原子半径较小, 电负性又较大, 所以在硼的+3价氧化态化合物中, 化学键的共价性较大。

硼在自然界中主要以各种形式的硼酸盐矿存在。天然硼由 ^{10}B (19.8%)和 ^{11}B (80.2%)组成。最常见的硼酸盐是硼酸和硼砂。

硼酸亦称正硼酸, 分子式为 H_3BO_3 , 分子量 61.84, 密度 1.46 g/cm^3 , 熔点 $184 \text{ }^\circ\text{C}$ (分解)、沸点 $300 \text{ }^\circ\text{C}$, 硼酸可溶于水、醇及甘油。正硼酸加热到 $100 \text{ }^\circ\text{C}$ 以上时, 它会失去一个分子水生成

焦硼酸($\text{H}_2\text{B}_4\text{O}_7$)。

作为中子吸收剂用的硼酸要求使用核级硼酸,即硼酸含量应 $> 99.95\%$,杂质钠 $< 0.003\%$,水不溶物 $< 0.005\%$,氯化物 $< 0.004\%$,磷酸盐 $< 0.003\%$,硫酸盐 $< 0.0006\%$,钙含量 $< 0.005\%$,铁含量 $< 0.0002\%$ 。

5.3.1 硼酸及其溶液的组成

水溶液中能稳定存在的硼酸及其离子主要有以下几种:

(1)正硼酸 H_3BO_3 或 $\text{B}(\text{OH})_3$ 。在正硼酸、偏硼酸 HBO_2 、焦硼酸等固体硼酸中,只有正硼酸能够稳定存在于水溶液中。偏硼酸溶于水后水解成 H_3BO_3 ,多硼酸在水中以多硼酸离子形态存在,水中不存在未离解的多硼酸。

(2)单硼酸离子 $\text{B}(\text{OH})_4^-$ 。这是通常在水溶液中存在的具有四面体结构的水合硼酸离子。固体硼酸钾及所有固体多硼酸盐类溶解于水,都水解成 $\text{B}(\text{OH})_4^-$ 和 H_3BO_3 。

(3)三硼酸离子 $\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_4^-$ 。这种含有三个硼原子的单电荷离子是水溶液中多硼酸离子的主要存在形式。

(4)四硼酸离子 $\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4^{2-}$ 。也是一种多硼酸离子。

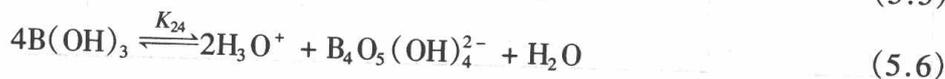
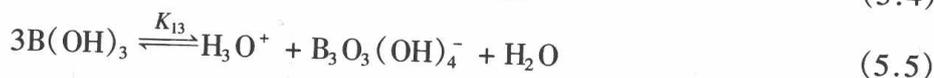
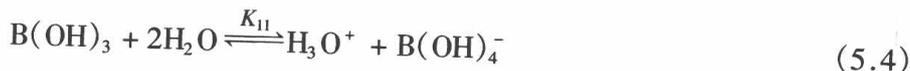
所以,硼酸在水溶液中的组成比较复杂,而且与硼浓度密切相关。这就势必对硼酸水溶液的物理和化学性质带来一定的影响,尤其是对其缔合性能将带来一系列特点,如硼酸在溶液中的离解常数随其浓度增高而变大;将碱类溶于硼酸溶液时,随硼酸浓度的不同可以制得多种硼酸盐;蒸发硼酸水溶液时,蒸馏液中硼浓度并不随溶液硼浓度成正比增加,而液面上水蒸气分压的降低数值比拉乌尔定律计算值低,并且此差值随硼浓度的增加而变大;阴离子交换树脂在浓硼酸溶液中对硼的交换容量大大超过稀硼酸溶液中的相应值等。

作为中子吸收剂用的硼酸要求使用核级硼酸。即硼酸含量以质量计 $> 99.95\%$;杂质含量以 mg/kg 计,Na < 30 ,水不溶物 < 50 ,氯离子 < 3.0 ,磷酸根 < 30 ,硫酸根 < 6.0 ,钙 < 50 ,镁 < 50 ,重金属(以 Pb 计) < 2.0 。

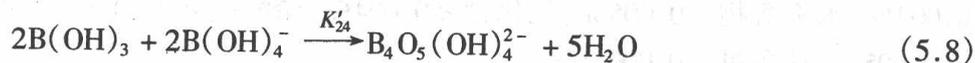
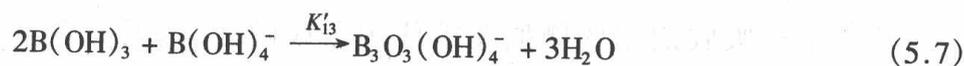
5.3.2 硼酸在水溶液中的电离

硼酸是一元弱酸,电离常数 $K_a = 5.8 \times 10^{-10}$,在溶液中呈弱酸性。

硼酸在水溶液中的电离可以用下列公式表示:



其中单硼酸根可以和未离解的硼酸生成多硼酸根离子。



上述反应的平衡常数列于表 5.2 中。表中 K_w 为水的电离平衡常数。

表 5.2 硼酸在水溶液中的离解平衡常数

(温度 25 °C; $[\text{H}_3\text{BO}_3] = 0.025 \sim 0.06 \text{ mol/L}$; $[\text{NaClO}_4] = 3.0 \text{ mol/L}$)

pK_w	pK	pK_{13}	pK_{24}	pK'_{13}	pK'_{24}
14.22 ± 0.02	9.0 ± 0.05	6.68 ± 0.10	15.71 ± 0.20	145	195

硼酸离解伴随生成硼酸盐络合物 $\text{B}(\text{OH})_3$, $\text{B}(\text{OH})_4^-$, $\text{B}_3(\text{OH})_{10}^-$, $\text{B}_2(\text{OH})_7^-$, $\text{B}_4(\text{OH})_{14}^{2-}$, 反应式如下:



计算硼浓度的平衡方程式如下:

$$[\text{B}] = [\text{B}(\text{OH})_3] + [\text{B}(\text{OH})_4^-] + 2[\text{B}_2(\text{OH})_7^-] + 3[\text{B}_3(\text{OH})_{10}^-] + 4[\text{B}_4(\text{OH})_{14}^{2-}] \quad (5.13)$$

硼酸溶液的电中性列于式(5.14)中:

$$[\text{OH}^-] + [\text{B}(\text{OH})_4^-] + [\text{B}_2(\text{OH})_7^-] + [\text{B}_3(\text{OH})_{10}^-] + [\text{B}_4(\text{OH})_{14}^{2-}] = [\text{H}^+] + [\text{Li}^+] \quad (5.14)$$

5.3.3 硼酸水溶液的物理化学性质

1. 密度

稀硼酸水溶液的密度比纯水略大,其随溶液的变化见表 5.3。

表 5.3 硼与碱浓度对溶液组成的影响

浓度(质量)/%	温度/°C	密度/(g/cm ³)
1	15	1.004 5
2	15	1.010 3
3	15	1.016 5
3.2	25	1.008
5.7	25	1.016

2. 溶解度

(1) 硼酸在水中的溶解度

根据硼的价电子层结构,每个硼原子与氧原子结合成平面三角形结构。每个氧原子在晶体内又通过氢键联成层状结构,层与层之间以微弱的分子间力联系在一起。因此硼酸晶体是片状的,有节理性。另外,这种缔合结构使硼酸在冷水中溶解度很低,而在热水中因部分氢键断裂而溶解度增大,具体见表 5.4。一回路冷却剂的最高含硼量一般为 0.1% ~ 0.2%,在室温下不会产生沉淀,但浓硼酸制备及贮存过程中的硼酸浓度较高(一般为 4% 或 12%),故设备与管道均应加热防止硼酸遇冷结晶而造成管道堵塞等事故。

表 5.4 硼酸在水中的溶解度

温度/℃	溶解度(质量)/%	温度/℃	溶解度(质量)/%
压力 = 1 大气压			
0	2.07	55	11.54
5	3.14	60	12.97
10	3.51	65	14.42
15	4.17	70	15.75
20	4.65	75	17.41
25	5.43	80	19.06
30	6.34	85	21.01
35	7.19	90	23.27
40	8.17	95	25.22
45	9.32	100	27.53
50	10.32	101.3	29.97
饱和压力			
107.8	31.47	143.3	54.79
117.1	36.69	151.5	62.22
126.7	42.34	159.4	70.67
136.3	48.81	171	硼酸与水完全互溶

(2) 硼酸盐在水中的溶解度

反应堆含硼冷却剂中往往有碱金属存在,某些碱金属的偏硼酸盐具有负的溶解度温度系数,表 5.5 为偏硼酸锂溶解度随温度变化情况。

通过 LiBO_2 溶解平衡求得 LiBO_2 沉淀的溶解度极限,即



$$K_s = \frac{[\text{Li}][\text{B}(\text{OH})_4^-]}{[\text{LiBO}_2][\text{H}_2\text{O}]^2} \quad (5.15)$$

如果 $[\text{Li}^+][\text{B}(\text{OH})_4^-]$ 离子积大于溶解度积 K_s , LiBO_2 将发生沉淀。

3. 硼酸的挥发性

$\text{B}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$ 系统气相中存在三种含硼组分, 即 $\text{B}(\text{OH})_3$, HBO_2 , $\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_3$ 。但在较高压力下, 气相中仅有一种含硼组分——正硼酸。据此, 压水堆一回路气相主要成分应是正硼酸。伯恩斯等测定了纯硼酸水溶液及碱-硼酸水溶液中硼酸的挥发性。硼酸在水溶液中的挥发性可用分配系数表示, 当气相中仅有一种正硼酸组分时, 分配系数 D 为气、液两相硼的总浓度之比, 即

$$D = \frac{C_{\text{气相}}}{C_{\text{液相}}} \quad (5.16)$$

式中, $C_{\text{气相}}$ 和 $C_{\text{液相}}$ 分别表示平衡时硼在气相冷凝液和液相中的浓度。100 °C 以下, 硼酸挥发性较小, 随着温度升高而增大(见图 5.3)。在含碱溶液中, 硼酸挥发性较小(见图 5.4)。

表 5.5 偏硼酸锂的溶解度

温度/°C	无水 LiBO_2 的溶解度/%	固相
125	9.90	$\text{LiBO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
150	8.75	$\text{LiBO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
180	8.30	$\text{LiBO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
200	7.90	$\text{LiBO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
225	3.20	$\text{LiBO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
245	2.85	LiBO_2
275	2.60	LiBO_2

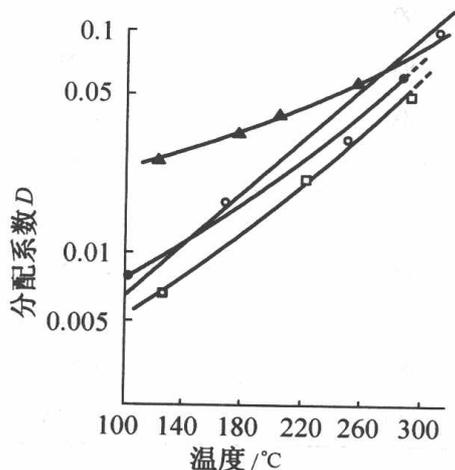
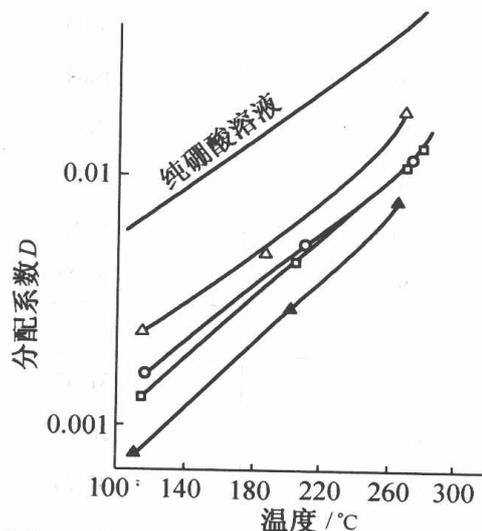


图 5.3 硼酸在水溶液中的挥发性



△—0.5 mol Li, 0.5 M B; ○—0.4 mol Li, 0.8 M B;
□—0.4 mol Li, 0.8 M B; ▲—1.1 mol Li, 2.2 M B;

图 5.4 硼酸在含碱水溶液中的挥发

反应堆一回路存在不少气-液接触部位, 如稳压器、容积控制箱等。这些设备的气(汽)空间都会存在硼酸(尤其是稳压器气空间), 含硼水蒸发处理过程也涉及硼的挥发问题。常压下,

当溶液浓度为 0.033 ~ 5.0 mol/L、相应沸腾温度 100 ~ 103 °C 时, 硼酸的汽/液分配系数为 0.003 6。

4. 电化学性质

(1) 电导率

纯硼酸溶液的电导率很低, 且与浓度有关, 浓度增加, 电导率随之上升, 但在高温下这种差异变小(图 5.5(a))。碱能显著增加硼酸溶液的电导率(图 5.5(b))。但是, 碱硼酸溶液的电导率几乎与同样浓度的纯碱水溶液相同, 说明硼酸存在与否对碱溶液的电导率影响甚小, 这是因为硼酸根离子的迁移率较氢氧根离子小得多的缘故。

(2) 电离常数

硼酸的电离按照反应(5.1), (5.2)和(5.3)进行, 电离常数基本上随温度升高而减少。图 5.6 为电离常数随温度变化的曲线, 为比较起见同时给出了水的电离常数 K_w 。300 °C 时溶液中 $B(OH)_4^-$ 和 $B_3O_3(OH)_4^-$ 的浓度较室温下分别减少 10 倍和 100 倍。

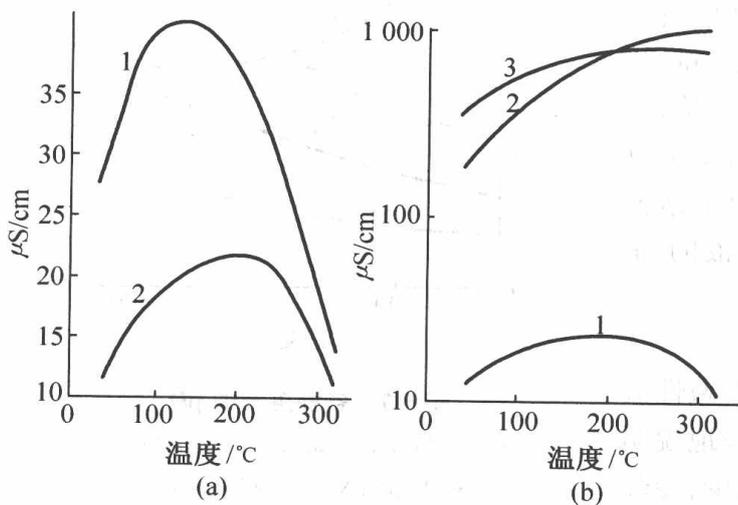


图 5.5 硼酸水溶液的电导率

(a) 1—0.5 mol H_3BO_3 ; 2—0.25 mol H_3BO_3 ;

(b) 1—0.2 mol H_3BO_3 ; 2—0.013 mol LiOH;

3—0.25 mol H_3BO_3 ; 0.0014 mol LiOH

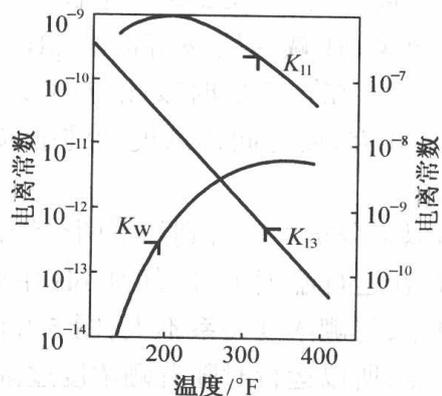


图 5.6 硼酸和水的电离常数

(3) pH

压水堆主冷却剂中一般含有少量控制 pH 的碱, 将对硼酸的电离平衡发生影响。根据计算公式, 通过溶液中离子强度取近似值的方法, 对 $H_2O - LiOH - B(OH)_3$ 体系(高温 pH)与含硼酸和氢氧化锂高温水溶液的试验值对比, 结果列于表 5.6 中。从表中数据可知, 计算的 pH_T 与试验值之差不超过 0.2。

表 5.6 在不同浓度硼酸与氢氧化锂水溶液中计算的 pH_r 与试验值比较

B	Li	250 °C		300 °C	
		计算值	试验值	计算值	试验值
0.0	1.5	7.50	7.50	7.70	7.60
250	1.5	7.01	6.90	7.19	7.10
250	5.0	7.51	7.50	7.68	7.60
500	1.5	6.77	6.60	6.97	6.90
1 000	0.0	5.10	5.00	5.21	5.20
1 000	1.0	6.30	6.10	6.53	6.65
1 000	3.0	6.76	6.70	6.99	7.00

根据图 5.6 中的 K_w, K_{11}, K_{13} 的数据及 $\text{LiOH}, \text{NH}_4\text{OH}$ 的电离常数可求得溶液的 pH , 绘制成图, 如图 5.7 所示。

从图 5.7 可以看出, 随温度上升, 纯水的 pH 下降, 而硼酸溶液(浓度为 1 500 ppm B)的 pH 却上升, 高温下二者的 pH 非常接近; 铵和强碱溶液的 pH 随温度上升而减小; 铵 - 硼酸溶液的 pH 先随温度升高而增加, 在 250 °F 左右达到最大值, 而后逐渐减少; 强碱 - 硼酸溶液的 pH 随温度上升而持续增大, 在 575 °F 时较相应的铵 - 硼酸溶液的 pH 高 0.75, 而与同样浓度的纯强碱溶液的 pH 非常接近。

由以上分析可以得到如下两个结论:

(1) 在运行温度下, 冷却剂 pH 主要由碱性添加物决定, 与硼浓度关系不大, 图 5.8 清楚地说明了这一点, 所以运行时随着硼浓度逐渐减少, 冷却剂 pH 变化并不显著, 基本上保持恒定。

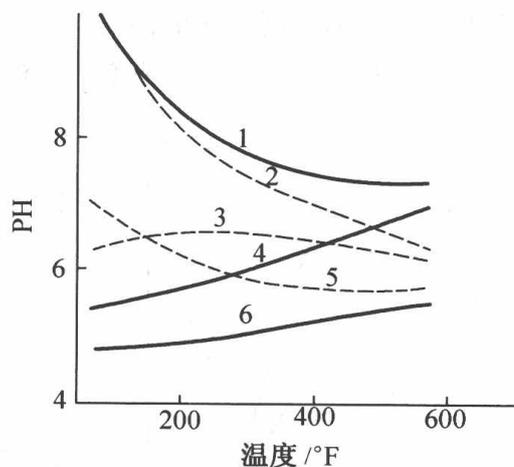
(2) 停堆换料时因冷却剂温度降低, 硼浓度增高, pH 比高温时低得多, 对材料有腐蚀作用, 应引起重视。

① 反应性的 pH 效应

pH 通过对燃料元件表面腐蚀产物沉积量的影响而间接影响反应性。 pH 升高时堆芯沉积以 Fe_3O_4 为主的腐蚀产物的溶解作用使腐蚀产物逐渐向回路部分转移, 燃料元件表面沉积物减少提高了传热系数, 因而燃料基体温度下降, ^{238}U 的中子共振吸收亦随之减少(即多普勒系数降低), 最终引起反应性上升。反之亦然。

② pH 对燃料温度的影响

萨克斯登反应堆所做的实验中发现, 若燃料元件表面沉积物多, 则传热差, 元件内部温度高, 蓄热多, 停堆后系统温度下降也慢; 反之, 若燃料表面沉积物少, 那么一定会有相反过程发

图 5.7 各种溶液的 pH

- 1— 10^{-4} mol/L(强碱); 2—11 ppm NH_3 ;
 3—11 ppm NH_3 + 1 500 ppm B;
 4— 10^{-4} mol/L(强碱 + 1 500 ppm B);
 5—纯水; 6—1 500 ppm B

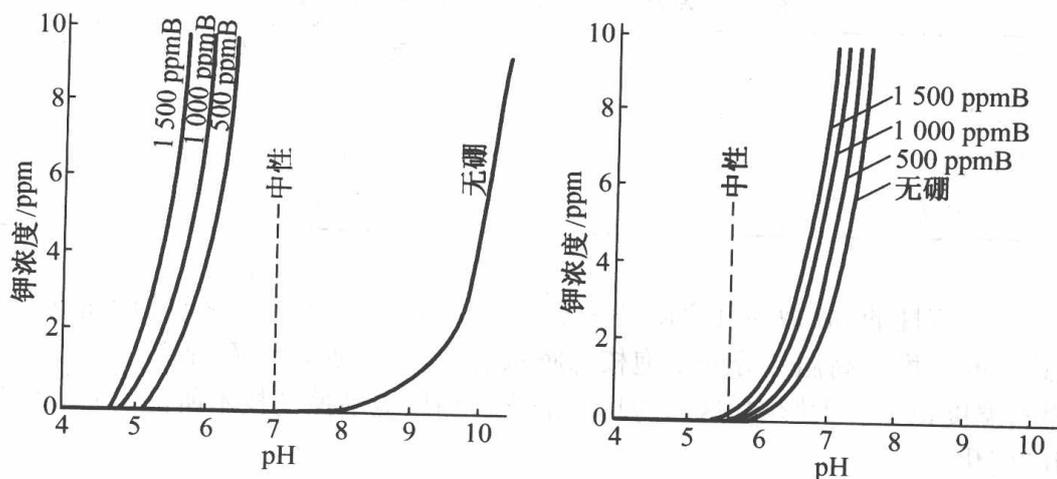


图 5.8 pH 随碱和硼浓度的变化

生。实验结果见图5.9。

显然,冷却剂 pH 高,停堆后系统冷却较快,这对上述反应性的 pH 效应的解释是一个佐证。根据此实验结果,并参照燃料组件温度和冷却剂流量参数,可以得到如表 5.7 所示的不同 pH 下燃料温度的差值,这些数据完全符合反应性 pH 效应的定量关系。由表可以看出,堆芯温度较低部位(外部组件)的 pH 效应非常显著(表中内部组件的负温度差值,系在实验误差范围内)。由此可以推断,反应性的 pH 效应与堆功率有关。萨克斯登、杨基和基尔尼反应堆的反应性 pH 效应与堆功率的关系见图 5.10。

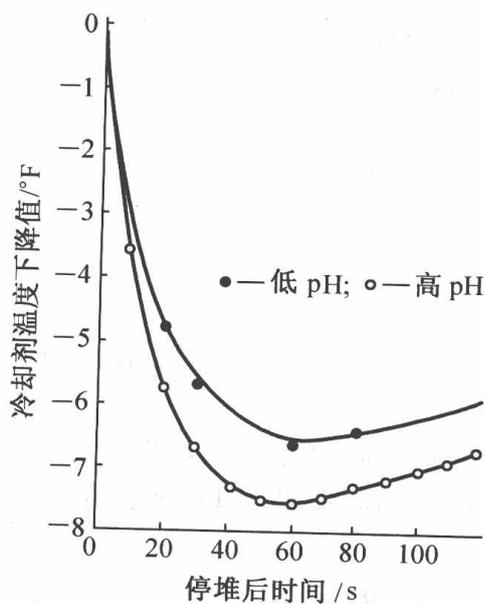


图 5.9 停堆后冷却剂平均温度的变化

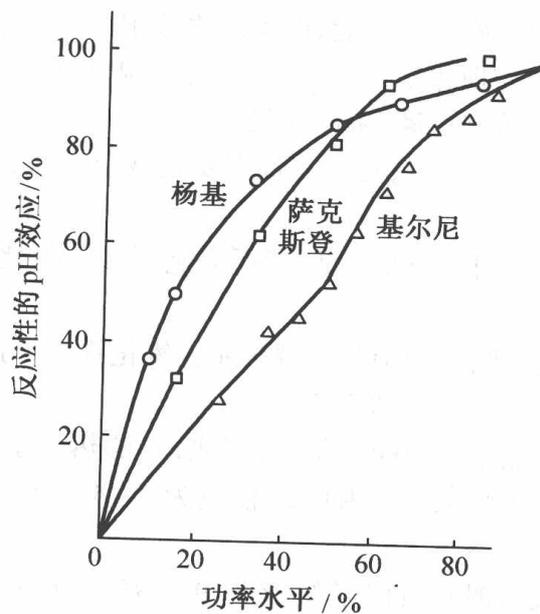


图 5.10 堆功率对反应性的 pH 效应的影响

表 5.7 冷却剂 pH 对燃料组件温度的影响

测量部位	燃料组件温度 $\Delta T(T_{\text{低pH}} - T_{\text{高pH}})/^{\circ}\text{F}$
堆芯(平均)	110
中心组件(高功率)	- 30 ~ 42
周围组件(低功率)	+ 211 ~ + 214

低功率时反应性的 pH 效应几乎随功率水平逐渐减缓,而在高功率时趋于饱和,从而充分证实了上述推断。堆芯高温部分处于泡核沸腾状态,即使热通量和腐蚀产物沉积量发生一些变化,对燃料温度也无多大影响(这已为功率谱分析和反应堆振荡技术所证实),因此反应性亦不会有相应变化。

5.4 氢氧化锂

一回路冷却剂中的硼酸会发生部分离解,使 pH 处于酸性范围,对金属的释放率和对金属的选择性腐蚀有不利的影响。为补偿 pH,必须加入碱性的氢氧化锂。

在冷却剂化学中可控制的参数就是锂浓度。控制锂浓度实际上就是控制冷却剂 pH。现代压水堆采用优化的 Li/B 协调化学减少结构材料腐蚀,减少腐蚀产物向堆芯转移和活化,从而降低辐射场的积累。良好的 pH 控制剂应具备以下几个条件:

- (1)有效的 pH 控制能力;
- (2)良好的核性能,即不产生或很少产生感生放射性,对冷却剂的特性无不利影响;
- (3)物理化学稳定性好,不与结构材料或冷却剂中其他成分发生不利作用;
- (4)价格低廉,来源充足。

可供选择的 pH 控制剂主要是碱金属的氢氧化物以及氢氧化铵。

5.4.1 钠、钾、铷和铯的氢氧化物

钠、钾、铷和铯几种碱金属氢氧化物均为强碱,但由于下述种种原因,目前在压水反应堆中并没有或极少得到应用。

天然钠由 100% 的 ^{23}Na 组成,它的热中子吸收截面为 505 mb,和中子反应生成 ^{24}Na 。 ^{24}Na 是一种很强的 γ 辐射体, γ 能量为 2 ~ 4 MeV,半衰期 15 小时,因此添加氢氧化钠会给冷却剂带来很强的感生放射性。

天然钾的同位素组成为 93.09% ^{39}K , 0.011% ^{40}K 和 6.19% ^{41}K ,其中 ^{41}K 与中子反应 ($= 0.95$ 靶)生成 ^{42}K ,它也是一种强 γ 辐射体(γ 射线能量为 1.51 MeV,半衰期 9.2 小时),因此其核性能也不理想。只有为数不多的反应堆曾用它作为 pH 控制剂。

铷和铯的氢氧化物在压水堆中没有得到应用,其原因除了感生放射性外,主要还在于它们很稀缺,不宜作为 pH 控制剂这种消耗性材料使用,只有氢氧化锂和氢氧化铵在压水堆中被广泛地用作 pH 控制剂。

5.4.2 氢氧化锂

天然锂的氢氧化物作为 pH 控制剂是不合适的。天然锂中含有 7.52% 的 ${}^6\text{Li}$ 和 92.48% 的 ${}^7\text{Li}$, ${}^6\text{Li}$ 热中子吸收截面很大(980 b), ${}^6\text{Li}(n, \alpha){}^3\text{H}$ 反应生成大量的氚。氚是 β 辐射体,其 β 射线能量虽低(平均约为 5.96 keV),但半衰期相当长(12.36 年)。在冷却剂中,由于同位素交换作用,几乎 99% 以上的氚以氚水(T_2O)的形式存在,难以用一般方法分离和去除,给堆的运行、维护、三废处理以及环境保护带来不利影响。因此天然锂的氢氧化物不适合作为 pH 控制剂。为减少氚的产生,可以用高纯度 ${}^7\text{Li}$ 的氢氧化物作为 pH 控制剂。美国希平港压水堆自 1960 年 12 月起,用纯 ${}^7\text{Li}$ (99.9%) 代替了原来的天然锂作为 pH 控制剂,使冷却剂氚浓度由 280 $\mu\text{Ci/L}$ 减少到 2 $\mu\text{Ci/L}$ 。

${}^7\text{Li}$ 作为 pH 控制剂主要有以下优点:

(1) 在用硼酸作为可溶性中子吸收剂的反应堆中,由于 ${}^{10}\text{B}$ 的 (n, α) 反应, ${}^7\text{Li}$ 必然地要在冷却剂中产生,所以用 ${}^7\text{LiOH}$ 作 pH 控制剂,恰与堆内自生的 ${}^7\text{Li}$ 相吻合,不引进额外的核素。

(2) ${}^7\text{Li}$ 的中子吸收截面很低(0.039),一般不产生感生放射性。

(3) pH 控制能力强。

(4) 对冷却剂净化有利。使用任何一种碱作为 pH 控制剂,都必须将冷却剂净化回路的阳离子交换树脂转换成该种碱离子的形式。对阳离子交换树脂进行比较,冷却剂中各种金属离子在锂型树脂上最易被截留,即 ${}^7\text{Li}$ 型树脂对冷却剂的净化效果最好。

(5) 腐蚀性较少。不锈钢苛性腐蚀断裂的概率以所用碱来排列为 $P_{\text{NaOH}} > P_{\text{KOH}} > P_{\text{LiOH}}$, 对于锆合金也有同样的规律。

基于上述优点,世界上大多数压水堆采用高纯 ${}^7\text{Li}$ 的氢氧化物作 pH 控制剂。但是其价格较贵,不易得到。

应该指出,氢氧化锂这种非挥发性碱还有一个缺点,即当冷却剂发生泡核沸腾时的局部浓缩会造成结构材料苛性腐蚀。实验表明,冷却剂 pH 为 10 时, LiOH 在燃料组件缝隙处的浓缩就可能加速锆-2 合金的腐蚀。

1. 氢氧化锂水溶液的物理化学性质

(1) 电导率

对电介质溶液用当量电导的概念表达电导率,即

$$\lambda = \chi \frac{1000}{N} \quad (5.17)$$

式中 λ ——当量电导；

N ——当量浓度；

χ ——溶液的电导率。

实验测得的低浓度 LiOH 水溶液 (0.000 73 ~ 0.001 5 N) 的当量电导与温度的关系如图 5.11 所示。

(2) 电离常数与 pH

LiOH 电离程度比 NaOH 和 KOH 小, 室温下其电离常数为 0.12, 而 NaOH 几乎全部电离, KOH 则完全电离。表 5.8 及图 5.12 显示了 LiOH 水溶液的电离常数随温度变化的情况。为比较起见, 将 NH_4OH 的电离常数也一并列于表 5.9 中, 两者的电离常数均随温度的升高而减小。

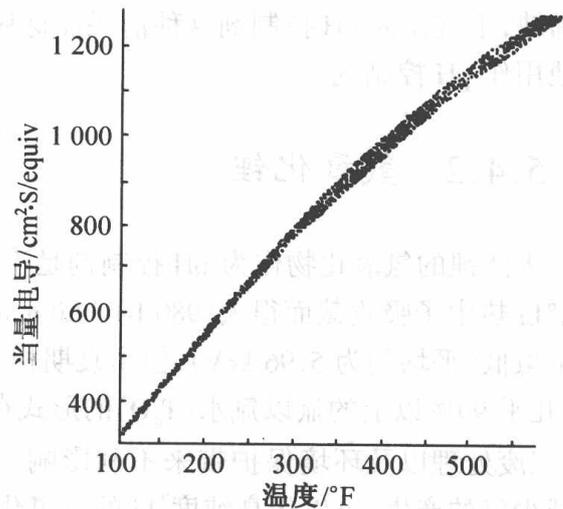


图 5.11 LiOH 水溶液的当量电导

表 5.8 LiOH 和 NH_4OH 的电离常数

温度/°F	LiOH 溶液的电离常数 $K_{\text{LiOH}}/\text{mol}$	NH_4OH 溶液的电离常数 $K_{\text{NH}_4\text{OH}}/\text{mol}$
120	0.128	2.08×10^{-5}
160	0.068 5	1.79×10^{-5}
200	0.074 2	1.49×10^{-5}
240	0.045 6	1.15×10^{-5}
280	0.031 0	9.05×10^{-5}
320	0.043 5	6.41×10^{-5}
360	0.039 6	4.39×10^{-5}
400	0.041 4	2.82×10^{-5}
440	0.025 5	1.75×10^{-5}
480	0.023 4	9.98×10^{-5}
520	0.017 2	6.16×10^{-5}
560		2.40×10^{-5}

用下述方法可以计算出部分电离的碱溶液的 pH。首先列出水和碱溶液的电离平衡和电荷平衡方程：

$$K_{\text{水}} = [\text{H}^+][\text{OH}^-] \quad (5.18)$$

$$K_{\text{碱}} = \frac{[\text{M}^+][\text{OH}^-]}{[\text{MOH}]} \quad (5.19)$$

$$[\text{OH}^-] = [\text{M}^+] + [\text{H}^+] \quad (5.20)$$

$$[\text{MOH}] = C(1 - \alpha) \quad (5.21)$$

式中 $[\text{M}^+]$ ——碱性阳离子浓度；
 $[\text{MOH}]$ ——未电离碱的浓度；
 C ——碱的总浓度；
 α ——碱的电离度。
 由上述关系式可得

$$\alpha = \frac{K_{\text{碱}}}{K_{\text{碱}} + \frac{K_{\text{水}}}{[\text{H}^+]}} \quad (5.22)$$

$$C = \frac{K_{\text{水}} - [\text{H}^+]^2}{\alpha[\text{H}^+]^2} \quad (5.23)$$

将式(5.23)变换后,最后可得

$$K_{\text{碱}}[\text{H}^+]^3 + (K_{\text{水}} + K_{\text{碱}} \cdot C)[\text{H}^+]^2 - K_{\text{水}} K_{\text{碱}}[\text{H}^+] = K_{\text{水}}^2 \quad (5.24)$$

将不同温度下的 $K_{\text{水}}$, $K_{\text{碱}}$ 和 C 值代入上式,即可求得该温度下溶液的 pH。表 5.9 和图 5.13 为用上述方法计算所得的 LiOH 和 NH_4OH 溶液的 pH,同时也显示出 LiOH 溶液温度升高时的 pH 比纯水的高 1.5~2,而 NH_4OH 仅高出 0.5,足见前者较后者能更有效地控制冷却剂的 pH。

(3) 溶解度

LiOH 在水中溶解度见图 5.14。在 240~480 °F 的范围内 LiOH 出现负温度系数,即随温度上升溶解度降低。总的来说, LiOH 的溶解度有限,但对于调节冷却剂 pH 却绰绰有余。LiOH 和硼酸反应能生成偏硼酸锂,偏硼酸锂的溶解度很小,而且在 41.7 °C 以上具有负温度系数。在 LiOH 浓度不超过冷却剂限值(一般为 2 ppm Li)的条件下,偏硼酸锂不会发生沉淀。

(4) 对反应性亏损的影响

任何堆芯换料时,卸出的燃料中尚留有一定的反应性余额不能充分利用。反应性余额越小,燃料利用率就越高。如图 5.10 所示的反应性的 pH 效应,说明提高冷却剂 pH 能够提高反应性,也就意味着能够使其反应性亏损值降低。表 5.10 为杨基类型核电厂反应性亏损值与冷却剂碱性的关系。

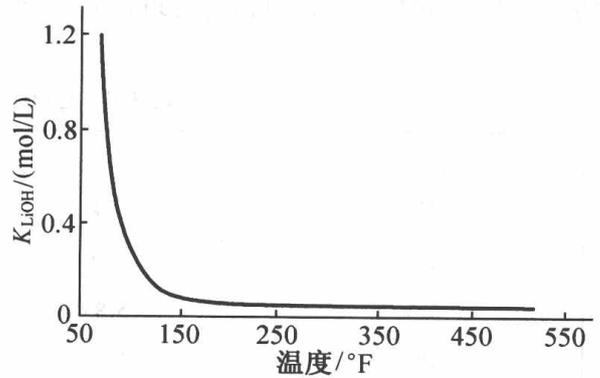


图 5.12 LiOH 水溶液的电离常数

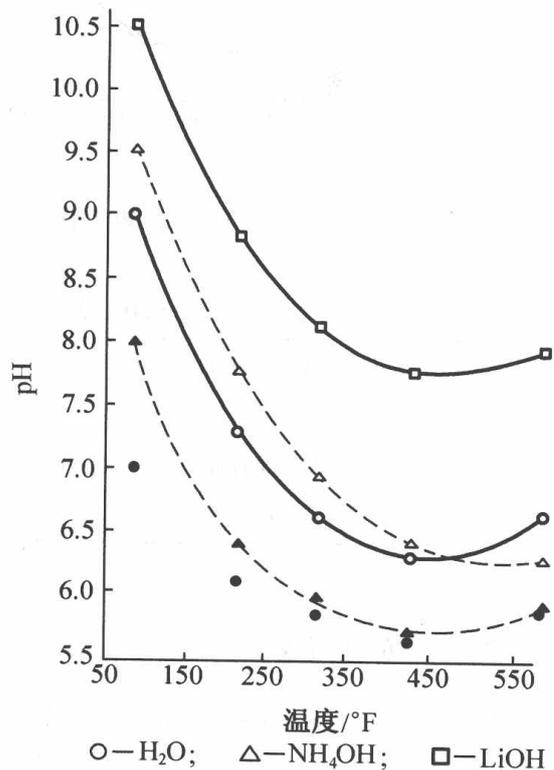


图 5.13 LiOH, NH_4OH 溶液及水的 pH 随温度的变化

将反应性的 pH 效应应用到反应堆的长期燃耗控制中,可进一步提高燃料的经济性。

表 5.9 LiOH 和 NH₄OH 水溶液的 pH

温度/°F	纯水	NH ₄ OH 溶液	LiOH 溶液
77	7.00	8.50	9.00
212	6.16	6.41	7.30
313	5.83	5.96	6.62
424	5.67	5.71	6.29
583	5.89	5.90	6.64

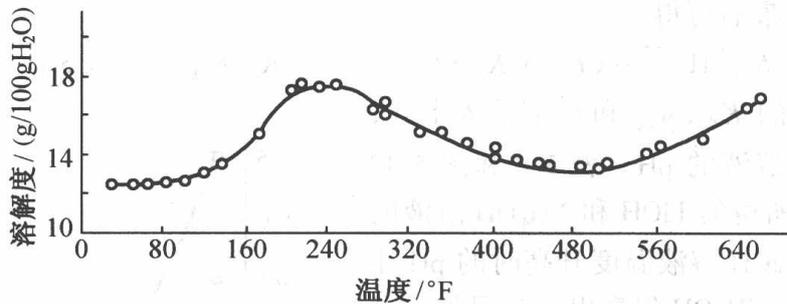


图 5.14 LiOH 在水中的溶解度

表 5.10 反应性亏损与冷却剂碱性的关系

冷却剂碱性添加剂	反应性亏损/%
无	0.8
NH ₃ (11 ppm)	0.33
强碱(10 ⁻⁴ mol)	0.13

2. 锂的形成与回收

在用硼酸作为反应性控制的冷却剂中,¹⁰B 的中子反应会产生⁷Li,即



反应速度正比于单位冷却剂体积中靶核密度(硼浓度)与中子通量的乘积,中子通量又与堆功率成正比。对萨克斯登反应堆给出了如下公式:

$$\frac{dC_{\text{Li}}}{dt} = 10^{-3} C_{\text{B}} P_t \quad (5.26)$$

式中 $\frac{dC_{\text{Li}}}{dt}$ ——冷却剂中 ^7Li 浓度增加速率, ppb/d^①;
 C_{B} ——冷却剂硼浓度, ppm;
 P_i ——堆的热功率, MW。

当然,对于不同反应堆,式(5.26)右边系数会有差异。但是,现代压水堆中子通量相差不大,当冷却剂硼浓度相近时, ^7Li 的产生量也大致相同。例如,康涅狄格格杨基和圣奥诺弗莱功率为2 570 MW的反应堆,冷却剂硼浓度为1 080 ppm时,其中 ^7Li 浓度增值可达106 ppb/d。如冷却剂容积以250 t计,则每天将产生25 g ^7Li 。在堆芯寿期内,冷却剂硼浓度是呈直线减少的,故可取上限值的一半(12.5 g)作为 ^7Li 的日平均量。以一年运行300天计,则一座反应堆每年能产生3.75 kg ^7Li ,几乎相当于 ^7Li 总消耗量的1/4~1/3。反应堆运行初期,一个月之内 ^7Li 的净浓度增值即能达到Li的允许浓度。为防止冷却剂中 ^7Li 浓度超过允许标准,净化回路备有H型阳离子床(简称除锂床),必要时使净化流通过,除去多余的 ^7Li ,同时应充分利用堆内自生 ^7Li ,以减少昂贵的高纯 ^7Li 添加量。若运行前,将H型阳树脂(而不是 ^7Li 型树脂)装入冷却剂净化回路的混合离子交换器,则在运行初期,随着 $^{10}\text{B}(n, \alpha)^7\text{Li}$ 反应树脂将逐渐被 ^7Li 饱和转化为Li型树脂。到运行后期,由于冷却剂浓度很低,自生的 ^7Li 量不足,当冷却剂通过离子交换混床时,水中其他阳离子杂质就会将树脂上的 ^7Li 交换下来。这时,进入冷却剂的 ^7Li 就起到了pH控制作用,从而可大大减少 ^7Li 的添加量。

高纯 ^7Li 是一种较为贵重和难得的材料。反应堆中大部分 ^7Li 用作锂型树脂转型,小部分用作冷却剂的pH碱性剂。 ^7Li 型树脂填充净化回路混床后,在运行过程中部分 ^7Li 将被杂质离子置换下来。当冷却剂锂含量过高时,用净化回路除锂床除去多余的锂(包括添加的、回路中自生的以及从混床上置换下来的)。在反应堆排水时,可使冷却剂先经混床,再经除锂床,以收集其中的 ^7Li 。也就是说进入回路的 ^7Li 最终都集中在两个离子交换器——混合离子交换器和除锂离子交换器中,如果这些吸附的 ^7Li 能够回收使用,则借助堆内自生 ^7Li 补充,可以做到在最初投入一定数量 ^7Li 后,无需另外添加高纯 ^7Li 。

离子交换树脂上除吸附有碱金属锂外,还有铯、锶、铬、铁、镍等裂变产物和腐蚀产物。在用适当流速的稀硝酸淋洗已化学饱和的树脂床时,绝大部分Li被淋洗下来的同时,仅有少量Cs流出,而Sr, Ni等高价金属离子则可以完全与Li, Cs分离。如果使淋洗液再次通过另一阳树脂分离柱,则树脂的色层分离作用又能把Li和Cs分开。收集上述 LiNO_3 淋洗液,蒸浓并用甲醛脱硝,最后再用电渗析工艺转化成LiOH。这种方法已由实验证实完全可行, ^7Li 回收率可达90%以上,放射性活度去污系数高达 10^4 。实际上,反应堆净化回路的混合离子交换器或除锂离子交换器均有备用的,可作为分离柱使用,稀硝酸淋洗液体积不大,浓缩后体积更小,因此,最后将 LiNO_3 转化成LiOH的电渗析设备体积也不大。此时溶液经分离柱再次去污,放射性已大为减弱,操作也比较方便。总之,用上述方法回收 ^7Li 较同位素分离法生产高纯 ^7Li 便宜,特别当 ^7Li 供应短缺时更为可取。

① ppb = 1×10^{-8}

5.5 氢氧化铵

氢氧化铵作为 pH 控制剂具有以下优点:

- 1) 不产生感生放射性。
- 2) 作为一种挥发性碱,一般不会对堆芯缝隙处浓缩而造成金属材料的苛性腐蚀。实验表明,在 360 °C 水中,氢氧化铵浓度即使达到 11.5 mol/L,对于 Zr-2 合金也无不利影响。氢氧化铵对金属的腐蚀很缓慢,腐蚀深度也较浅,在操作扩大前可以及早发现并采取补救措施,这是非挥发性强碱难以办到的。

3) 氢氧化铵辐射分解产生的氢能抑制水的分解,降低冷却剂中游离氧的浓度。这一特性使得希平港在使用 NH_4OH 作为 pH 控制剂后,允许直接补进未经除气的去离子水。

4) 价格低廉,来源广。前苏联和东欧国家的压水堆大多采用氢氧化铵作为 pH 控制剂。

氢氧化铵作为 pH 控制剂的缺点如下:

- 1) 碱性较弱,所需添加的量较多;
- 2) 在辐射作用下,氢氧化铵会发生分解,生成 N_2 和 H_2 ,故需不断添加氨水以弥补其损失;
- 3) 同时,需要不断对冷却剂除气,以使气体含量不超过允许数值。因此其运行比较复杂。

5.5.1 冷却剂中铵的辐射合成与分解

氨极易在水中溶解,在 20 °C,1 个大气压下,1 个体积水能溶解 700 体积的氨。部分溶解的氨和水作用生成氢氧化铵:



NH_4OH 系弱碱,按照下式电离:



溶解于冷却剂中的氢气和氮气,在辐射作用下能够合成氨,同时氨也能被辐射分解为氢气和氮气:



对希平港反应堆冷却剂中氨的辐射分解与合成所做的详尽的研究结果表明:

(1) 有过量氢存在时(30 ~ 100 mL/kg H_2O (STP)),氨的合成与氮浓度成一次函数关系,与氢浓度无关。

(2) 氨浓度很低时(< 1 ppm),其分解速率与氨浓度成一次函数关系。

(3) 氨的合成与分解速率正比于水中吸收的辐射能,后者则与堆功率成正比。当堆功率超过某一限值后,冷却剂中氨浓度与堆功率无关。氨浓度不随功率变化是它能作为 pH 控制剂的先决条件之一。

氢氧化铵是一种弱碱,冷却剂中溶解的氮和氢气辐射合成得到的 NH_4OH 浓度远不能满足控制冷却剂 pH 的需要。欲达到最佳 pH,需向冷却剂注入氨水,使反应式(5.29)向左移动,加快氨的辐射分解,但氨的分解速率相当慢。以杨基电站为例,功率为 600 MW 时,每克水所吸收的能量为 2.64 W 时,氨的分解率仅为 1.1×10^{-3} 分子 NH_3 /吸收 100 eV 能量 [$G(\text{NH}_3) = 1.1 \times 10^{-3}$]。

另外,氨分解产生的氮、氢气体将逐渐在冷却剂中积累,氢气能抑制水辐射分解产生氧气,因此不需要加氢。

但是,冷却剂中分解气体含量过高时可能会引起泵的空泡效应;可能在压力壳顶部控制棒套管中累积,使控制棒与套管间失去水的润滑以及在稳压器中积累过多的不凝气,会影响稳压效果等负面效应,因此需对冷却剂中气体含量加以限制。希平港反应堆规定,气体含量在每千克水中不得超过 125 ml。通过净化回路中的除气装置可以定期除去氨分解生成的气体。

5.5.2 氢氧化铵的物理化学性质

(1) 电导率

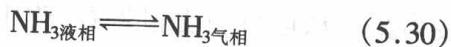
NH_4OH 溶液(浓度为 0.00473 ~ 0.0933 mol/L)当量电导与温度的关系示于图 5.15 中。

(2) 电离常数与 pH

氢氧化铵在溶液中仅能少量电离成 NH_4^+ 和 OH^- ,其电离常数随温度变化参见表 5.8, NH_4OH 溶液的 pH 参见表 5.9 与图 5.13。

(3) 氨在气液两相的分配

氨是一种挥发性物质,当液体上部存在气空间时,氨就会挥发出来:



在稳压器、容积控制箱和蒸汽发生器中会发生这种情况。通常用分配系数 K_d 来衡量氨在气-液两相的分配:

$$K_d = \frac{[\text{NH}_3]_{\text{气相}}}{[\text{NH}_3]_{\text{液相}}} \quad (5.31)$$

式中 $[\text{NH}_3]_{\text{液相}}$ ——液相中未离解氨的浓度;

$[\text{NH}_3]_{\text{气相}}$ ——气相中氨的浓度。

以 $\sum \text{NH}_3$ 表示液相氨的总浓度, α 为 NH_4OH 的电离度,则

$$[\text{NH}_4^+] = \alpha \sum \text{NH}_3 \quad (5.32)$$

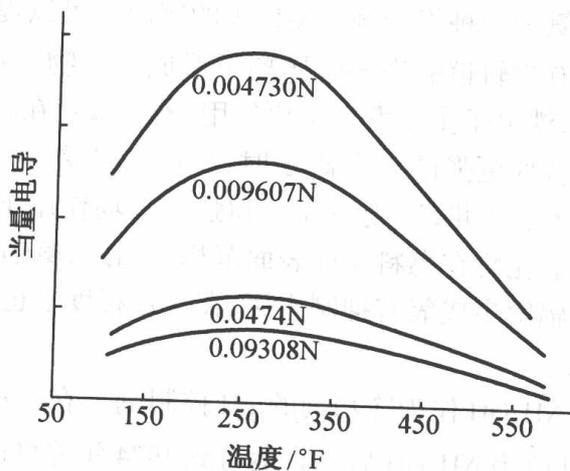


图 5.15 氢氧化铵溶液的当量电导

$$[\text{NH}_4\text{OH}] = (1 - \alpha) \sum \text{NH}_3 \quad (5.33)$$

结合式(5-32), (5-33)与反应式 $K_w = K[\text{H}_2\text{O}] = [\text{H}^+][\text{OH}^-]$ 得出下式:

$$\sum \text{NH}_3 = K_{\text{碱}} \frac{1 - \alpha}{\alpha^2} - \frac{K_w}{K_{\text{碱}}} \left(\frac{1}{1 - \alpha} \right) \quad (5.34)$$

若已知系统中氨的总量,即可求出气相氨浓度 $[\text{NH}_3]_{\text{气相}}$ 与液相氨总浓度 $\sum \text{NH}_3$ 之比值,可得到

$$K'_d = \frac{[\text{NH}_3]_{\text{气相}}}{\sum \text{NH}_3} = K'_d(1 - \alpha) \quad (5.35)$$

式中, K'_d 称为表观分配系数。若已知 K_d 和 α 则可求得 K'_d 。

图 5.16 示出不同温度和压力下未离解的氨在液相(氨的总浓度为 1.73 ~ 180 ppm)和饱和蒸汽压中的分配系数 K_d 。

(4) 热稳定性

在反应堆运行温度和压力下,热稳定性良好。

(5) 络合作用

氨是一种络合剂。 NH_3 中的氮原子可以提供孤对电子,能与带有空轨道的许多金属离子形成络合物。在冷却剂无氧条件下,铁离子主要发生水化作用,若有氧存在,回路中又没有比铁络合性更强的络合离子时,氨能与铁离子形成不稳定络合物。若进入堆芯,则在高温和强辐射场作用下发生分解,致使铁的氧化物在燃料元件表面沉积。因此,氨辐射分解产生的氢对水辐解生成氧有抑制作用,在一定程度上也抑制了络合物的形成。

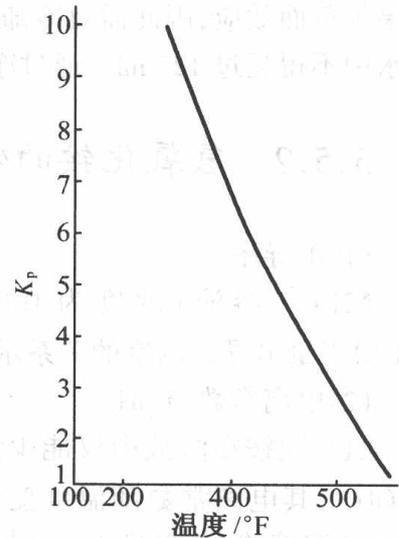


图 5.16 未离解氨在气-液两相中的分配系数

NH_4OH 作为冷却剂的 pH 控制剂已在一些压水堆中应用。如希平港反应堆自 1965 年由 LiOH 改为 NH_4OH 后一直运行到 1974 年停堆改装为止。从运行历史报告看,改用氨后,在腐蚀速率、冷却剂腐蚀产物浓度、放射性活度水平以及离子交换树脂净化效率等方面均与使用 LiOH 时类同。

5.6 本章小结

反应堆的运行、停闭和变动功率是通过调节反应性实现的。反应性控制的主要任务是控制堆芯剩余反应性,使反应堆能够长期自持的运行,通过控制材料合理的控制布置和最佳的提棒程序,使反应堆在整个堆芯寿期内保持平坦的功率分布和减小功率峰因子,核电厂电网负荷发生变化时,能自动调节反应性,使发电功率具有自动跟踪能力;发生事故时,能自动迅速停堆

并保持一定的停堆深度。反应性控制的基本原理是调节有效中子增殖系数 K_{eff} 。

压水堆因剩余反应性较大,控制棒的价值(一根完全提出来的控制棒全部插入临界的反应堆中引起的反应性变化)又比较低,全靠棒控需要的数目很多,而压水堆体积比较小,栅格稠密,要安排很多控制棒需要在压力容器上封头增多开孔,会严重影响上封头强度。所以压水堆均采用控制棒和冷却剂加硼酸(化学补偿控制)以及固体可燃毒物三种方式联合控制。

化控的优点是硼酸随冷却剂循环,调整硼浓度可使堆芯各处的反应性变化均匀,不会引起堆芯功率分布畸变,从而能提高平均功率密度,不占堆芯栅格位置,可省去驱动机构、减少堆顶开孔及其相应的密封,提高了结构安全性和经济性。此外,硼酸是弱酸,硼原子与氧原子通过氢键结合成缔合结构,在水溶液中溶解度很低,对冷却剂水中的 pH 值影响小,因此不会增加主回路材料的腐蚀速率;硼酸在强电离辐射下的 300 °C 水中处于稳定状态,不会生成不溶解的化合物和沉淀,以及除硼离子交换净化系统具有从一回路冷却剂中去除杂质和放射性核素的能力,同时又不改变化学中子毒物的诸多优点。

化控的缺点表现在它只能补偿一些慢变化的反应性亏损,例如燃耗和裂变产物积累所引起的反应性变化和反应堆冷态到热态(零功率时),慢化剂温度效应引起的反应性变化以及平衡毒性($\text{Xe} - 133, \text{Sm} - 199$)所引起的反应性变化;在一定条件下有可能出现正的反应性温度系数,导致反应性增加,如图 5.17 所示。

由图可见,硼浓度高时,慢化剂反应性温度系数随硼酸浓度升高而增加,对反应堆正常运行有威胁(可能超临界);慢化剂温度低时,当硼浓度超过 500×10^{-6} 时,也可能出现正的反应性温度系数,所以反应堆不容许在低温下达到临界。由于在反应堆工作温度(280 ~ 310 °C)区间,硼浓度大于 1400×10^{-6} 才会出现正反应性温度系数,标准中规定堆芯硼浓度应在 1400×10^{-6} 以下,以保证反应堆慢化剂在运行中始终保持负的反应性温度系数(称为临界硼浓度)。

一回路冷却剂中添加的硼酸会发生部分离解,使冷却剂的 pH 处于酸性范围,对金属释放率和结构材料的选择性腐蚀有不利影响。为补偿 pH 必须加入碱剂(氢氧化锂或氨)。其次是表现在反应性的 pH 效应方面:pH 通过对燃料元件表面腐蚀产物沉积量和腐蚀产物溶解转移的影响间接影响反应性,反应性的 pH 效应与堆功率密切相关。堆芯换料时,卸出的燃料中尚留有一定的反应性余额。反应性余额越小,燃料利用率就越高,提高冷却剂 pH 能提高反应性,使反应性亏损值降低。将反应性的 pH 效应应用到反应堆的长期燃耗控制中,可进一步提高燃料的经济性。

大多数用硼酸作为可溶性中子吸收剂的压水堆都选用 $^7\text{LiOH}$ 作为 pH 控制剂,基于以下理

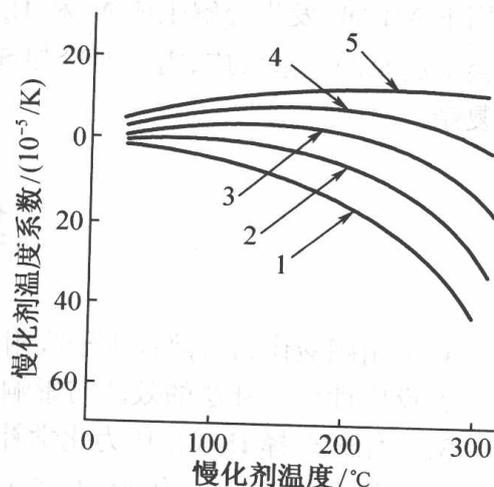


图 5.17 在不同硼浓度下慢化剂温度系数与慢化剂温度的关系

1— 0×10^{-6} ; 2— 500×10^{-6} ;
3— 1000×10^{-6} ; 4— 1500×10^{-6}

由： ^{10}B 的中子反应在堆内生成 ^7Li 与 $^7\text{LiOH}$ 两者吻合， ^7Li 的中子吸收截面很小，产生的感生放射性(^3H)少，pH控制能力强，对结构材料腐蚀性较小，以及 ^7Li 型离子交换树脂对冷却剂的净化效果好。

采用 $^7\text{LiOH}$ 作pH控制剂应特别关注它是一种非挥发性强碱，当冷却剂发生泡核沸腾时局部浓缩使结构材料发生苛性腐蚀；其次是 $^7\text{LiOH}$ 在水中的溶解度随温度升高而降低。停堆换料时冷却剂温度降低，硼浓度增高，pH比高温时低得多，对材料有腐蚀作用。

WWER型压水堆大多采用氢氧化铵作为pH控制剂。其理论依据如下：氢氧化铵是一种挥发性弱碱(溶解于冷却剂中的氨与水反应生成氢氧化铵)，一般不会对堆芯缝隙处浓缩而造成金属材料的苛性腐蚀，氢氧化铵辐射分解产生的氢能抑制水辐射分解产生氧，不需要向堆中注氢，氢氧化铵对金属的腐蚀很缓慢，腐蚀深度也较浅；价格低廉且不产生感生放射性。

选用 NH_4OH 作pH控制剂的缺点突出表现在以下几个方面：碱性较弱，用量较多；在辐射作用下 NH_4OH 发生分解生成 N_2 和 H_2 ，需不断加氨水弥补其损失；冷却剂中辐解气体含量过高会引起泵的空泡效应，需要对冷却剂除气，使气体含量保持在限制值内，因此堆运行操作比较复杂。

复习思考题

1. 采用硼酸作为可溶性中子吸附剂与pH控制之间的相互关系如何？
2. 反应性化学补偿的效能与影响如何？
3. 为什么选择 H_3BO_3 作为化学补偿控制剂？
4. 为什么选择 LiOH 作为pH控制剂？

第6章 压水堆核电站的水化学管理

6.1 概 述

压水堆(PWRs)和加压重水堆(PHWRs)的一回路、二回路以及若干辅助系统都使用水作为传热和慢化介质。水是一种侵蚀性的介质,特别是在高温下与堆结构材料接触时,材料会遭受腐蚀。核电站许多系统(燃料、蒸汽发生器等)的可靠性在正常运行、开堆、停堆和异常情况下都与水化学有关。水化学管理的重要性至少表现在四个方面,即材料的完整性、电站的辐射水平、沉积物积累、电站的安全性和经济性。水化学管理的依据是运行经验、实验室测试和在运行条件下的腐蚀与释放数据,以及腐蚀积垢物/腐蚀产物的运移与沉积。核反应堆化学主要由以下两部分组成:

(1)添加化学物质用以抵消由辐解和结构材料腐蚀产生的有害效应,同时也用来抵消由化学补偿引起的酸度偏离;

(2)将促使材料、冷却剂和保护性氧化膜品质下降的化学杂质浓度减至最低。

水化学对反应堆的运行安全有重大的影响,具体表现在以下方面:

(1)影响燃料包壳和一回路结构材料的完整性;

(2)影响堆芯外的辐射场从而影响人·Sv的预先排定;

(3)形成沉积物,因而降低传热效率和加剧局部腐蚀。

优良可靠的水化学管理可以提高反应堆运行的安全性和电站效率。世界各国的运行经验表明,水化学管理良好的电站集体剂量在100~200人·rem范围内,水化学管理差的电站集体剂量要高出5倍。除实施水化学管理,防止由水质引起的系统设备损伤外,还要实施放射化学管理,确保燃料完整性,抑制或消除放射性核素产生。

核电站应根据本电站的设计特点、采用的燃料包壳材料、结构材料、蒸汽发生器种类和性能,特别是传热管的管材,根据以下原则制定水化学管理准则和反应堆不同运行工况下的水化学指标:

(1)确定一、二回路水中杂质在不同运行工况下合理达到的最低值;

(2)行动基准和纠正措施应与核电站制定的技术指标相一致;

(3)行动基准应以水化学变化对反应堆系统结构材料(如主管道、蒸汽发生器、传热管)、燃料包壳腐蚀行为和一回路系统辐射场放射性活度积累的影响的定量数据为依据,缺乏定量数据时,拟定行动准则要慎重并且要切实可行;

(4)化学控制和参数值确定应利用目前可能得到的仪器设备和操作方法,并且数据的重现

性要好。

核电站水化学管理针对电站运行过程中不可避免的腐蚀问题,因而在电站水化学控制、技术规定、燃料保证、水质规定等方面有若干化学要求,用以保证核电站运行的可靠性。下面简单介绍常用的一些名词。

(1)期望限值

凡影响反应堆运行安全的重要化学参数定义为控制参数。首先应该确定每个控制参数的限值。超出限值就必须采取行动,纠正存在的问题。对于虽不直接影响运行安全,但可能影响反应堆材料、燃料包壳性能和辐射场积累,并可帮助化学工作者解释水化学偏离正常值原因的其他化学参数定义为“诊断”参数。这些“诊断”参数虽不具有行动基准,但也应设预定限值。

(2)行动基准

化学限值和行动基准要与保护系统材料、确保燃料包壳完整性和控制辐射场积累相适应。准则的原则是在核电厂运行过程中冷却剂的杂质维持到合理的最低水平。三种行动基准规定如确认控制参数超过限值,就应采取纠正措施。行动基准不能代替水化学技术指标,但应与技术指标上的要求相连接。

①行动基准 1

行动基准 1 规定的参数值有一个区域。如运行过程中的数据超过此值,从工程经验判断,在这种条件下长期运行对系统的可靠性有害。因此要采取改正水化学运行的措施,行动基准 1 规定的值通常是核电站正常运行的限值。如水化学中的一个参数超过行动基准 1,采取的纠正措施包括以下方面:

(a)采取措施使该参数在 7 天内恢复到技术指标上规定的限值以内;

(b)如在 7 天之内不能使超标参数恢复到正常值,应对此做出技术评审和实行纠正措施,这种步骤可能要求增加设备或改进现有设备。

②行动基准 2

行动基准 2 规定了参数的限值,如运行中的数据超过此限值,从工程经验判断,在短期内就能对系统的完整性构成显著的损害,因此要迅速采取纠正措施,改变不正常的水化学条件。为此,如水化学中的一个参数超过行动基准 2 的限值,应采取如下措施:

(a)采取措施使超标参数值在 24 小时内降到行动基准 2 的限值以内;

(b)假若超标参数在规定时间内不能降到行动基准 2 的限值以内,则核电站应该有秩序地停堆并尽快地使反应堆到达冷停堆条件,如在停堆之前水化学情况恢复到行动基准 2 要求的范围内,则反应堆可提升到满功率运行;

(c)超过了行动基准 2 规定的时间限值,实施了反应堆停堆,此时首先应对此事件作技术评审,并且在反应堆重新启动之前应采取相应的纠正措施。

③行动基准 3

行动基准 3 规定了参数的限值,运行过程中如果水化学的参数超过行动基准 3 的限值,从工程经验判断,继续运行将对核电站极为不利,为此规定如一个参数超过行动基准 3 的限值,

则应采取如下措施:

(a)迅速地有秩序地停堆,并尽可能利用其他手段使冷却剂温度降至 $\leq 250\text{ }^{\circ}\text{F}$;

(b)由于达到行动基准3规定的条件迫使反应堆停堆之后,应该对此事件进行技术审评,一定要求采取相应的纠正措施后,反应堆才能重新启动。

(3)纠正措施

在运行过程中当一个参数接近或超过基准值,纠正措施就应该执行。纠正措施采取的方法取决于各核电站的设计特点和参数类别,每个核电站应该根据本电站特别关心的问题预先制定纠正措施的程序,以下提出带有普遍性措施的几点建议:

①将现有的分析结果与以前的分析数据进行比较,判断是否一致,以确认目前水化学所处的状态;

②证实并切断杂质来源;

③增加取样和分析频度以观察水化学的短期趋势,并且证实临界化学参数分析结果的正确性;

④证实反应堆冷却剂净化系统是否以达到的最大流量投入运行,并确认离子交换树脂床净化效率是否良好。

(4)冷停堆

反应堆处于次临界状态和冷却剂温度小于 $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

(5)堆启动状态

反应堆处于次临界,但冷却剂温度大于 $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

(6)运行工况

反应堆处于临界和达到或处于满功率状态。

(7)异常工况

反应堆在异常状态下控制参数在不同的行动水平下一一直处于限值以外。

6.2 一回路的水化学管理

压水堆电站的一回路(反应堆系统)与二回路(汽轮机系统)完全隔离。两个系统分别采用各自独立的优化的水化学管理模式。

一回路系统包括一回路冷却剂系统与各核辅助系统(化学容积控制系统、反应堆安注系统、换料水箱水系统、反应堆设备冷却水系统等),一回路冷却剂系统示于图6.1中。重水堆一回路系统见图6.2。

一回路冷却剂在堆芯被加热后进入蒸汽发生器,将热量传给二回路系统,将水加热成做功的蒸汽。自蒸汽发生器出来的一回路冷却剂除一部分通过一回路冷却剂泵返回堆芯外,还有一部分流经净化系统,将在堆芯产生的裂变产物与放射性腐蚀产物等杂质去除。

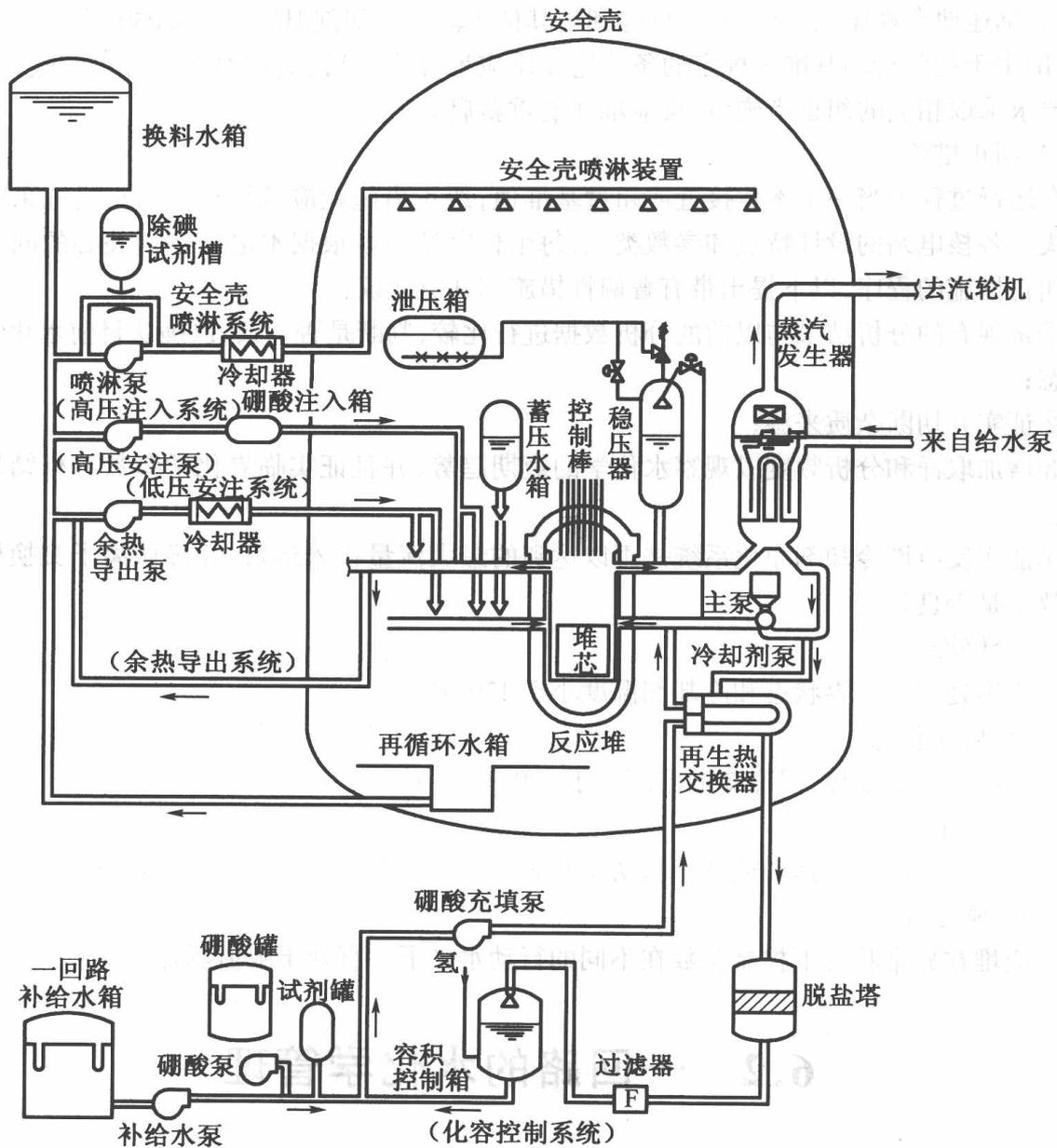


图 6.1 压水堆(PWR)一回路冷却剂系统

一回路冷却剂除作为中子的慢化介质外,在能量传递过程中水温升高,堆芯结构材料在高温水中受到腐蚀,使停堆剂量增加,主要设备材料和燃料包壳发生破损以及放射性废物量增加。一回路冷却水在高温下产生的负面效应示于图 6.3,腐蚀产物的行为参见图 6.4。

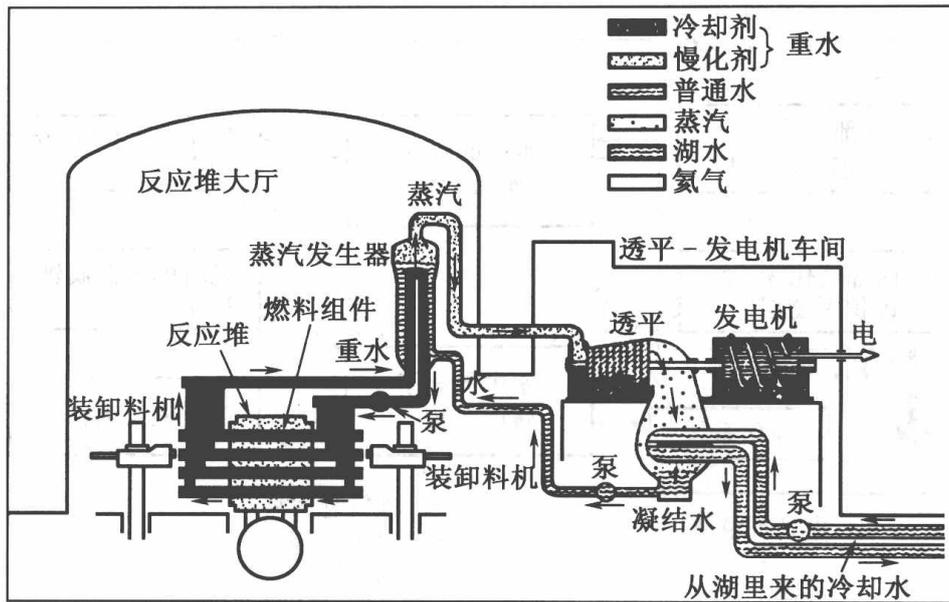


图 6.2 重水堆 (PHWR) 一回路冷却剂系统

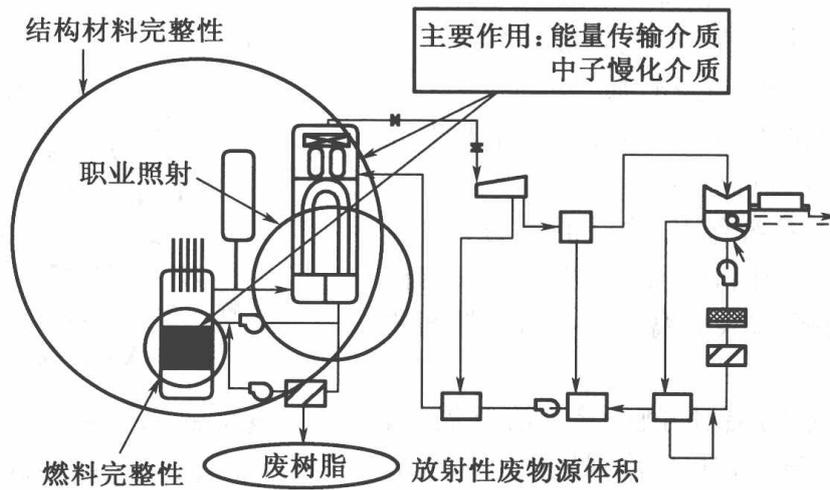


图 6.3 PWR 一回路冷却水的主要作用与负面效应

可见,冷却剂水化学不仅是维持电站可靠性的最重要的参数之一,也是衡量压水堆运行状态的一个最重要的指标。不难看出,压水堆一回路冷却剂水化学与各功能系统之间的关系十分复杂,参见图 6.5。由此可见,压水堆水化学管理是一项动态的系统工程。

一回路冷却剂系统,包括构成放射源的堆芯,在高温、高压、强辐射场及强冲刷条件下运行,其水化学管理具有以下特征:

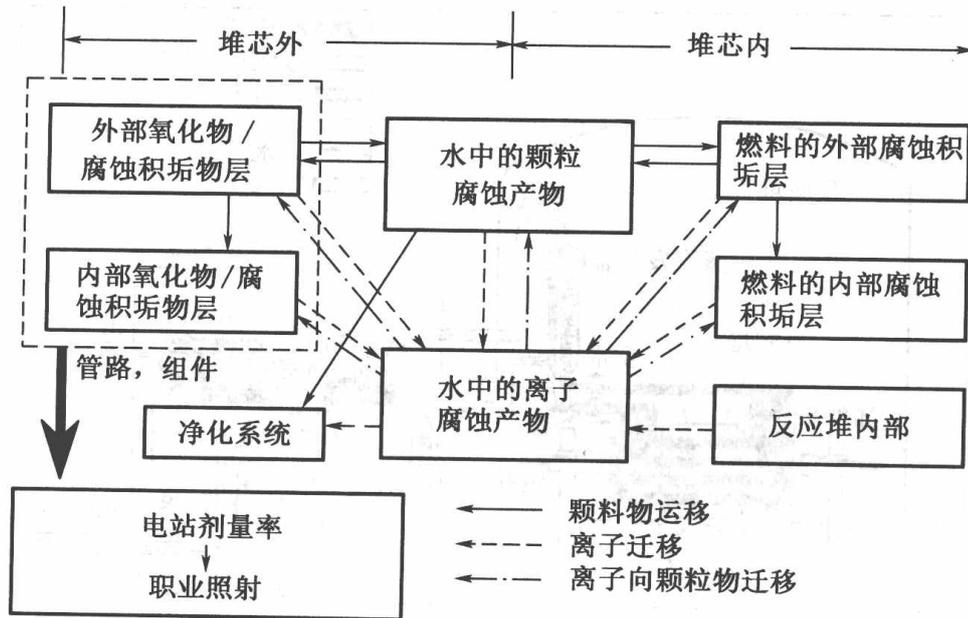


图 6.4 腐蚀产物行为: PWR 冷却水中腐蚀产物的形成、活化、积累

(1) 在一回路冷却剂中添加硼酸作为堆芯反应性控制剂。从水化学角度阐明硼酸水溶液在反应堆运行条件下的物理、化学性质, 发生的变化以及对结构材料腐蚀的影响。含硼冷却剂主要组成应满足堆芯反应性控制的要求。

(2) 为了抑制系统结构材料的腐蚀, 添加 LiOH 调节 pH。冷却剂 pH 稍偏碱性能减少结构材料的腐蚀和减少金属表面腐蚀产物向冷却剂的释放量。

(3) 为了抑制水的辐射分解, 除去溶解氧, 向一回路冷却剂中注氢。在反应堆强辐射场作用下冷却剂将发生辐射分解, 产生强氧化性产物引起结构材料腐蚀, 加氢使冷却剂水质由氧化性转化成还原性, 保护材料少受腐蚀。

(4) 通过对一回路冷却剂中放射性活度浓度监测, 评价燃料的完整性。

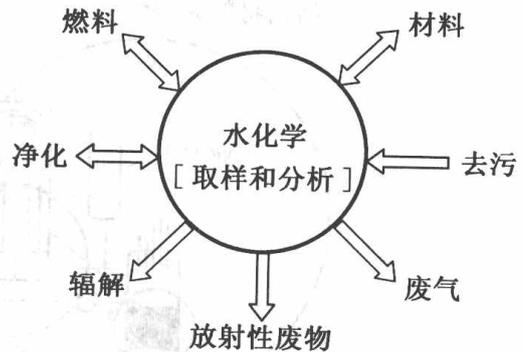


图 6.5 反应堆冷却剂水化学与各功能部件之间的关系

6.2.1 正常运行工况下的水化学管理: 一回路冷却剂水质指标与限值

水质标准值指的是电站在正常运行状态下可能达到的期望值或管理目标值。限值则是指水质指标超出规定值时, 必须采取检修或停堆等某种处理措施的值。

冷却剂水化学管理的根本目的是保证适当的化学条件,保证一回路冷却剂不会危害一回路系统结构材料的长期完整性。原则上,反应堆在运行和停堆期间,任一类型的腐蚀都应消除或至少保持在规定的限值以下;腐蚀产物在一回路中的迁移也应保持最少;腐蚀产物沉积对燃料棒到冷却剂之间的热通量不应产生不利影响;此外,腐蚀产物沉积物也会加速锆合金包壳材料的腐蚀;在极端情况下,沉积在燃料棒上的大量腐蚀产物也会引起轴向堆芯功率密度分布不均匀(可能是由于硼酸根离子不可逆地吸附在沉积的腐蚀产物氧化物上),而冷却剂的化学条件也会影响腐蚀产物污染物的积累程度。

为了满足这些要求,对一回路冷却剂水质规定的添加剂和杂质浓度应根据一回路使用的材料加以调整。以 KWU 型压水堆一回路结构材料为例:

- 锆合金(Zr-4 合金)作燃料棒包壳;
- Ni-Cr-Fe 合金(Incoloy 800)用于蒸汽发生器传热管;
- 奥氏体 Cr-Ni 钢用于一回路系统的设备和管道;
- 特殊合金(如 Cr 合金)用于有特殊要求的较小表面上(例如抗磨损处)。

西屋或法玛通公司设计的压水堆一回路设备材料采用 Inconel-600 或 690。材质不同对冷却剂化学最佳参数也可能有影响。

我国大亚湾核电站堆芯内材料为锆-4 合金(燃料棒包壳)和 Inconel 718 (一回路设备材料),堆芯外采用不锈钢、Inconel 600 与 690、Inconel 718 及钨铬钴合金。压水堆正常运行工况下高温水与材料的相互作用汇总于表 6.1 中。

表 6.1 PWR 运行工况下冷却剂水与材料的相互作用

水化学因子		降低剂量率	燃料完整性	结构完整性
微观因子				
pH _{高温} 电导率	[6.8~7.2] [<30 mS/cm]	高 pH 减少燃料表面上产生的 ⁶⁰ Co 和 ⁵⁸ Co		高 pH 减缓腐蚀
辐解产物				
H ₂	[~2000 ppb]	H ₂ 浓度高增加燃料表面 ⁵⁸ Ni(⁵⁹ Co)	高 H ₂ 浓度促进 Zr 吸收氢	高 H ₂ 浓度促进 PWSCC
O ₂	[<5 ppb]	在规定范围内影响很小	在规定范围内影响很小	在规定范围内影响很小
H ₂ O ₂	[<1 ppb]	在规定范围内影响很小		
金属元素				
Ni	[<1 ppb]		厚沉积物促进锆合金腐蚀	
Zn 注 Zn 碱金属	[<50 ppb] [<1 ppb]	减少管道上沉积 ⁶⁰ Co 减少管道上沉积 ⁵⁸ Co		Zn 减少 IGSCC
Li	[0.7~2.2 ppm]		高 Li 浓度促进 Ni 基合金的 PWSCC	
B	[0~2500 ppm]		高硼浓度减少腐蚀	
放射性活度				
⁶⁰ Co	[~Bq/ml]	高 ⁵⁸ Co 浓度增加剂量率	燃料破损造成大量裂变产物释放	剂量率高,影响检修与维护

表 6.2 列出一些国家的压水堆稳态运行期间一回路冷却剂水质规定。在启动和停堆阶段容许在有限的时间段内偏离表中规定值。

表 6.2 压水堆功率运行期间一回路冷却剂水质规定

参数	电力 研究所 (美国)	西屋 (美国)	VGB (德国)	西门子 /KWU (德国)	J-PWR (日本)	EDF (法国)	WVER440/ 1 000(瑞典)	WVER440 (芬兰)
LiOH	0.2~2.2*	0.7~2.2*	0.2~2.2*	0.2~2.2*	0.2~2.2* 0.45~2.2*	0.6~2.2*		
KOH	—	—	—	—	—	—	2~16.5 ⁰⁾	2~2 ²⁰⁾
氨	—	—	—	—	—	—	>5	>5
氢	2.2~4.5	2.2~4.4	1~4	2~4	2.2~3.15	2.2~4.4	2.7~4.5	2.2~4.5
氧	<0.01	<0.005	<0.005	0.005	<0.005	<0.1	<0.01	<0.01
氯离子	<0.15	<0.15	<0.2	<0.2	<0.05	<0.15	<0.1	<0.1
氟离子	<0.15	<0.15	—	—	<0.1	<0.15	<0.05	<0.1
电导率 (25 ℃)	*	*	—	<30	—	1~40	4~80*	—
pH(25 ℃)	*	4.2~10.5*	—	5~8.5	4.2~10.5	5.4~10.5	>6	>6
pH(300 ℃)	—	6.0~7.9	—	—	—	—	—	—
溶解铁	—	—	—	(<0.05)	—	—	—	—
总铁	—	—	(<0.01)	—	—	—	<0.2	—
硫酸盐	0.1	—	—	—	—	—	—	—
二氧化硅	—	<0.2	—	(<0.5)	—	<0.2	—	—
悬浮物	0.35	<1	—	(<0.1)	<0.5	<1	—	—
铝	—	<0.05	—	—	—	<0.1	—	—
钙	—	<0.05	—	—	—	<0.1	—	—
镁	—	<0.05	—	—	—	<0.1	—	—

我国核行业标准中对反应堆冷却剂水化学参数的规定列于表 6.3 中。

表 6.3 反应堆冷却剂的水化学参数和建议取样频率

水化学参数	控制范围	取样频率
电导率(25 ℃)	1 ~ 40	1 次/天
pH(25 ℃)	4.2 ~ 10.5	1 次/天
溶解氧/(mg/kg)	功率运行期间 ≤ 0.005 启动期间 < 0.10	1 次/天
氯离子/(mg/kg)	≤ 0.10	1 次/天
氟离子/(mg/kg)	≤ 0.10	1 次/天
氢(STP)/(mL/kg)	25 ~ 50	3 次/周
悬浮固体/(mg/kg)	≤ 1.0	1 次/周
氢氧化锂 - 7, 以 ^7Li 计/(mg/kg)	0.22 ~ 2.2	1 次/天
硼酸, 以 B 计/(mg/kg)	0 ~ 2 400	1 次/天
二氧化硅/(mg/kg)	< 0.80	1 次/周
铝/(mg/kg)	≤ 0.05	1 次/周
钙/(mg/kg)	≤ 0.05	1 次/周
镁/(mg/kg)	≤ 0.05	1 次/周

我国大亚湾核电站与秦山核电站正常运行工况下一回路冷却剂的化学限值分别列于表 6.4 和表 6.5 中。

表 6.4 反应堆功率运行期间冷却剂化学的限值

参数	限值	化验校核频度
硼酸(含硼 ppm)	0 ~ 2 500	连续、自动进行
氢氧化锂(含锂 ppm)	0.7 ~ 2.2	每周三次
氢, mL/kg H ₂ O(STP)		
正常运行(T > 100 ℃)	25 ~ 50(推荐值 25 ~ 35)	连续, 至少每周三次
反应堆容器要打开顶盖, 计划停堆前 24 h	≤ 15	
T < 100 ℃, 当反应堆容器要打开顶盖时	< 5	
pH	由硼酸和 LiOH 浓度决定	每天、自动进行
氯化物/ppm	< 0.15	每周一次
氟化物/ppm	< 0.15	每周一次

表 6.4(续)

参数	限值	化验校核频度
氧/ppm	< 0.10	每周一次
悬浮物/ppm	< 1.0	每周一次
二氧化硅/ppm	< 0.20	每周一次
钙/ppm	< 0.10	每周一次
镁/ppm	< 0.10	每周一次
铝/ppm	< 0.10	每周一次

表 6.5 堆冷却剂系统水化学技术规定

参数		规定
电导	$\mu\text{S}/\text{cm}(25\text{ }^\circ\text{C})$	1 ~ 40
pH, 25 °C		5.4 ~ 10.5
溶解氧	ppm	≤ 0.1
氯化物	ppm	≤ 0.1
悬浮物	ppm	≤ 1.0
颗粒大小	μm	≤ 25
LiOH	ppm ^7Li	0.22 ~ 2.2
硼酸	ppm B	0 ~ 2 400
氢	mL/kg $\text{H}_2\text{O}(\text{STP})$	25 ~ 35
比活度	Bq/L	$\leq 2.6 \times 10^8$

1. 溶解氧

水中游离氧的存在是造成金属材料腐蚀的重要原因。在堆芯的强辐射场下水发生辐射分解。从化学的角度可将压水堆一回路视为一个封闭的系统,其中所有化学反应产物都处于平衡状态。

高温水中有溶解氧存在时,会通过如下反应在不锈钢表面上生成氧化膜:



简化的反应式(6.1)在温度低于 400 °F(222.2 °C)、存在较高氧浓度下发生反应,腐蚀产物疏松地附着在不锈钢表面上,易受水力冲刷而剥落,并在整个一回路系统中输运,继而沉积并可能受到照射被活化。简化的反应式(6.2)在温度大于 400 °F(222.2 °C)、存在较低氧浓度下

发生反应,形成富铬的氧化亚铁腐蚀膜、致密地贴附在金属表面上,对材料表面具有保护功能。两种反应的腐蚀速率均随溶解氧浓度增加而加速;系统中有其他物质存在时会进一步加剧腐蚀。

溶解氧除了促进材料腐蚀外,氧同氮发生如下反应使堆水 pH 降低,也使腐蚀率增加:



从式(6.3)可以看出,堆冷却剂中溶解氧浓度会加速材料腐蚀。要将腐蚀减至最小,溶解氧浓度必须维持尽可能低。大多数 PWR 冷却剂系统中溶解氧浓度保持在 ppb 级水平。溶解氧浓度可利用在线分析系统连续监测或定期取样分析。监测游离氧浓度不只是保证不存在氧腐蚀,也显示系统中是否有空气进入。

由于溶解氧会使多数腐蚀历程加速,欲控制和降低冷却剂中的氧浓度需加氧的清除剂。通常用氢气(H_2)与联胺(N_2H_2)作为溶解氧的清除剂,按以下反应清除氧:



联胺在 200 °F (111.1 °C) 以上容易分解:



联胺分解会给化学控制带来额外的问题,即要求投加足量的联胺来补偿分解造成的损失;此外,由于发生以下反应导致冷却剂的 pH 不稳定,即



于是,在反应堆热运行时加氢清除氧,而堆冷却剂系统降温到 200 °F (111.1 °C) 以上加 H_2 , 利用水辐射分解的可逆反应清除氧,即



此反应为平衡反应过程,与反应物和产物的相对浓度有关。在保持氢过量的情况下,反应向右进行,冷却剂水经辐射分解后立即复合成水。

为了防止加速锆合金腐蚀(特别是高能耗的燃料包壳)和不锈钢的应力腐蚀破裂,冷却剂中 O_2 平衡浓度应保持低于 0.01 ppm。加 H_2 量控制在最小氢氧浓度比为 240。在此条件下,辐射反应产生的氧化性初级原子团被清除,保证抑制产生 O_2 的 H_2 浓度下限约为 1 mg/kg 冷却剂;上限不应超过 4 mg/kg 冷却剂,以防止锆合金燃料包壳吸氢产生氢脆,尤其是产生长期故障。氢不但能抑制水的分解,同时还能通过辐射合成 NH_3 而除去水中的氮气。氮气虽不能直接引起腐蚀,但在有氧时能辐射合成硝酸而引起 pH 下降。这种既有氧又处于低 pH 的条件将加速材料腐蚀。所以,除了用 NH_3 作为 pH 添加剂的反应堆外,都应尽可能除去水中的氮气。

2. 氯离子

氯离子的浓度应保持在实际可行的最低水平,因为氯离子会使不同类型的腐蚀加速,令人

最为关注的是氯离子的应力腐蚀。

不锈钢应力腐蚀破裂的几率正比于氯离子浓度和游离氧含量的乘积。当氧含量较高时,即使氯离子浓度低于 1 ppm,应力腐蚀破裂也会发生。特别是在泡核沸腾条件下,氯离子可能在传热表面或结构缝隙处浓缩,从而增加应力腐蚀的机会。为防止应力腐蚀,除应严格控制氧含量外,氯离子浓度亦不宜超过 0.1 或 0.15 ppm。因此,要严格监测和控制堆冷却剂中的氯离子浓度。此外,溶解于冷却剂中的离子杂质因干扰初级辐解产物的复合反应影响系统中的 H_2O 与 H_2 的比,如 Cl^- 与 Fe^{3+} 会破坏平衡态使所有辐解产物浓度增加,包括 O_2 在内。因此,氯离子应保持可行的低浓度。

在蒸汽发生器二回路侧,杂质因蒸发而浓缩,所以用不锈钢作为管材的蒸汽发生器补给水含氯量应严格控制在 0.1 ppm 以下,炉水中氯离子浓度也不宜超过 1 ppm。对于 Inconel 材料,氯离子含量可放宽到 75 ppm,因为这种合金对氯离子引起的应力腐蚀不甚敏感。

3. 氟离子

水中微量氟离子(约 10 ppm)既能显著加速锆合金的腐蚀和吸氢,又能在氧与其共同作用下引起不锈钢的应力腐蚀。在不发生沸腾的情况下,氟离子含量小于 2 ppm 的水对锆合金已无危害。考虑到堆芯可能发生局部沸腾浓缩,目前压水堆冷却剂的质量标准均将氟含量控制在 0.1 ppm 以下。

氟离子可能经由补给水和泵、阀的密封填料,以及化学添加物进入冷却剂。除此之外,还可能由燃料元件包壳带入。燃料元件加工的最后一道工序是用 40% HNO_3 和 3.5% HF 混合溶液对包壳表面进行处理,而后用 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 溶液清洗,通过生成 AlF_6^{3-} 络离子来除去氟离子,最后再用清水冲洗干净。若后续工序进行得不彻底,则残留在包壳表面的氟离子会被带入堆芯。

氟离子通过燃料包壳上不可避免的小破口或“针孔”进入包壳内,加速锆合金内表面的应力腐蚀。此外,冷却剂中由补水带进的氧的同位素 ^{18}O 在堆芯区中子通量作用下与 ^{18}O 发生 (n, p) ^{19}F 核反应,生成 ^{19}F ($t_{1/2} = 112 \text{ min}$), 停堆后,成为堆冷却剂的主要放射源(^{13}N 除外),使辐射水平提高。

4. 冷却剂 pH

冷却剂中存在过量的 H^+ 离子会形成酸性环境。一回路冷却剂处于酸性条件下首先通过材料表面保护膜的品质降低或脱落而加快腐蚀;其次,腐蚀产物组成的主体(Fe_3O_4)在酸性溶液中的溶解度很高,如图 6.6 所示。

为减少腐蚀产物向堆芯转移,从而减少腐蚀产物的活化及由此引起的辐射危害,通常冷却剂的 pH 偏碱性能减少金属离子释放量和使选择性腐蚀的危险减至最小。以 Fe_3O_4 作为腐蚀产物组成的主体时推荐的 pH 为 6.9,因为该值与 Fe_3O_4 溶解度的零温度系数相对应。随着研究与实践的进展,普遍认为铁酸镍是最重要的腐蚀产物化合物,推荐最佳 pH 取 7.4。在 300 °C 下水的中性点的 pH 为 5.6,取 pH 6.9 或 pH 7.4 均在碱性范围内。pH 同时又受燃料组件腐蚀与一回路水

应力腐蚀破裂(PWSCC)所限,高Li浓度会引起不锈钢或镍基合金的苛性腐蚀,特别是在泡核沸腾情况下,尤为严重。此外,LiOH有局部浓缩和生成溶解度较低的 LiBO_2 的可能性。为避免这两种现象发生,LiOH浓度最大控制在2.2 ppm。这样,即使在堆芯特定部位浓缩 $10^2 \sim 10^3$ 倍,仍不至于造成锆合金腐蚀或 LiBO_2 沉淀(LiBO_2 在 312°C 水中的溶解度为 0.21 mol/L),但在高硼酸浓度下(运行温度下)开始燃料循环时,最高浓度 $2.2 \text{ mg Li/kg H}_2\text{O}$,

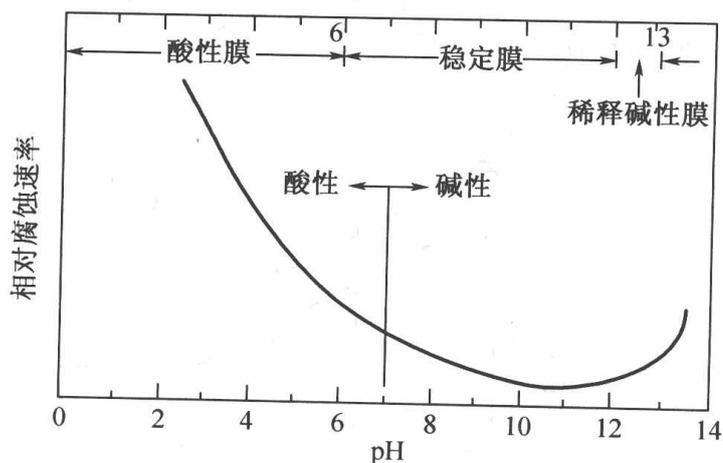


图 6.6 腐蚀速率随 pH 降低而增加

不足以达到 $\text{pH } 7.2 \sim 7.4$ 。欲达此目的,还有另一种可能的途径,即在整个燃料循环周期内维持恒定的 pH,称之为“协调的”Li/B 化学。由美国电力研究院(EPRI)推出的 Li/B 协调化学系基于腐蚀产物的溶解度温度系数(TCS)是腐蚀产物沉积在回路设备表面的推动力。负的溶解度温度系数使腐蚀积垢物从冷表面溶解并沉积在相对热的表面上,而正的 TCS 恰好相反。TCS 是正值或是负值取决于溶液的 pH。倘若冷却剂的 pH 能维持 TCS 值接近“0”或很小的正值,则不存在推动力使表面腐蚀产物沉积在堆芯表面而被活化,参见图 6.7 中 B 区。

起始锂浓度为 2 ppm 时,随硼酸浓度降低,锂浓度连续减少,在整个燃料循环中 pH 维持在 6.9 左右。第三种途径是以锂浓度超过 2.2 ppm(如瑞典的 Ringhals 电站取 3.5 ppm)开始,被称为“提高的”Li/B 化学。

硼酸作为反应性化学补偿控制与中子吸收棒共同控制堆芯的反应性。通常,控制棒控制短期反应性变化,硼酸则用于控制较长期的反应性变化。一回路冷却剂中的硼酸部分发生离解使 pH 呈酸性,将影响金属释放率和选择性腐蚀,导致腐蚀产物污染物在一回路中积累,添加 LiOH 来补偿 pH。压水堆电站普遍采用改进的 Li/B 协调化学运行模式,规定⁷Li 的上限值为 2.2 mg/kg 冷却剂。

更严格的管理 PWR 一回路冷却剂的 pH 对于控制辐射场极其重要。日本从 1989 年至 1995 年从结构材料的完整性、燃料包壳的完整性和降低

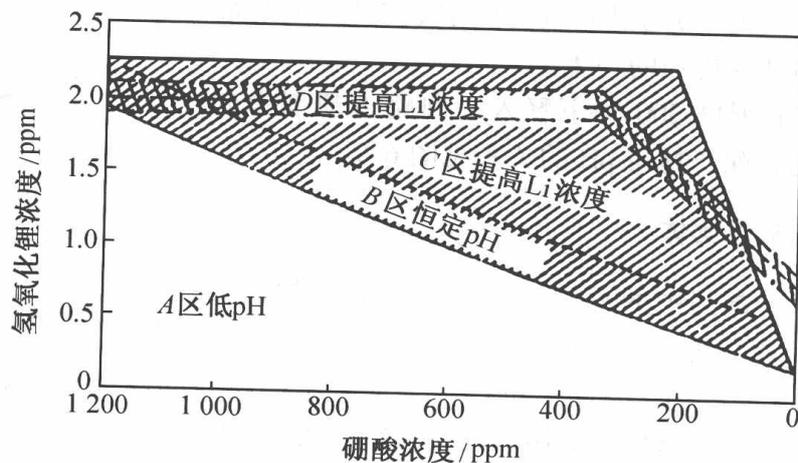


图 6.7 各种锂-硼运行模式

辐射剂量率三方面确定了 pH 控制方法。二回路则从蒸汽发生器和二回路系统设备的完整性出发确定 pH 控制方法。根据电站运行周期制定的 pH 控制流程见图 6.8。

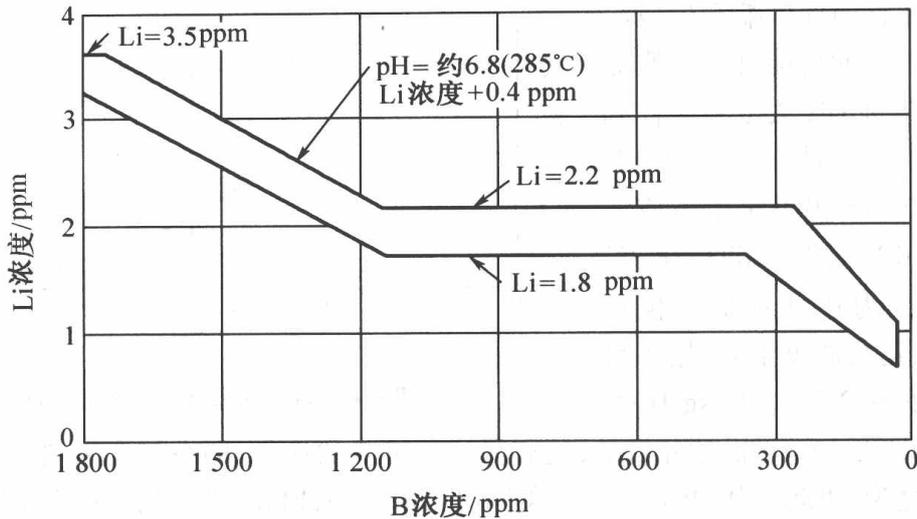


图 6.8 日本推荐的 pH 控制方法

提高燃耗要求在电站运行的初期阶段有较高的硼浓度,预示相应的 pH 降低,锂浓度处于上限以便控制燃料包壳腐蚀。为解决这一相互矛盾的问题,建议使用¹⁰B 富集的硼酸代替天然硼酸。此外,在研究堆中用模拟的回路材料所做的试验结果也说明,高 pH 能有效减少辐射剂量率,但未必会对 Inconel 材料(存在硼的情况下)的晶间应力腐蚀破裂(IGSCC)形成腐蚀性更强的环境。

在温度 300 °C 下释入一回路冷却剂中的活化腐蚀产物与 pH 的关系见图 6.9。

5. 总固体

冷却剂中的总固体量由悬浮固体颗粒和溶解盐类两部分组成,不包括人为加入的硼酸或 pH 控制剂。总固体量过多会加剧结构材料的腐蚀。一般冷却剂中的总固体量不宜超过 1 ppm。这项指标主要用来衡量补给水的纯净度。

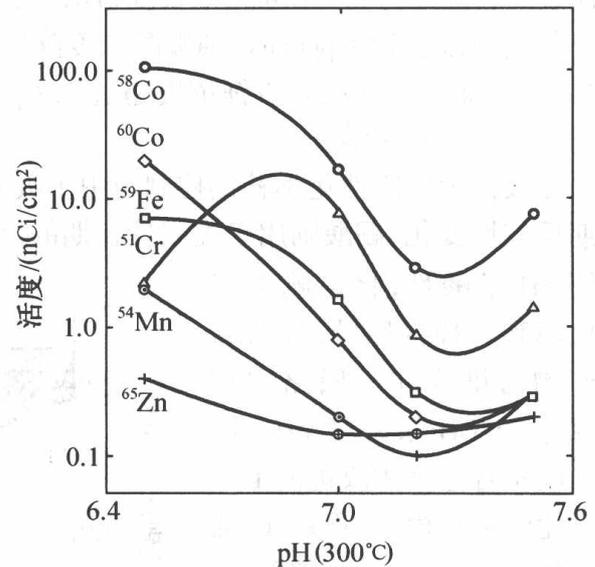


图 6.9 在 300 °C 下冷却剂 pH 与腐蚀产物活度的关系

一般冷却剂中的总固体量不宜超过

1 ppm。这项指标主要用来衡量补给水的纯净度。

6. 放射性活度浓度

冷却剂中的放射性物质来自4个途径:①水及其中杂质的活化;②裂变产物的释放;③腐蚀产物的活化;④化学添加物的活化。水活化产物中最重要的是 ^{16}N ,即由 $^{16}\text{O}(\text{n},\text{p})^{16}\text{N}$ 反应生成,其 γ 射线很强,是决定一回路系统二次屏蔽的主要因素。但 ^{16}N 半衰期极短,当冷却剂进入辅助系统,或当反应堆停堆时, ^{16}N 很快就衰变了,一般无需列入冷却剂放射性总活度。

水及其中杂质的活化产物中除 ^{16}N 外,最重要的由 $^{16}\text{O}(\text{p},\alpha)^{13}\text{N}$ 核反应生成的 ^{13}N ($t_{1/2} = 10 \text{ min}$), $^2\text{H}(\text{n},\gamma)^3\text{H}$, $^6\text{Li}(\text{n},\text{n}\alpha)^3\text{H}$, $^{10}\text{B}(\text{n},\alpha)^7\text{Li}(\text{n},\text{n}\alpha)^3\text{H}$ 生成的氚($t_{1/2} = 12.3 \text{ a}$)和 $^{14}\text{N}(\text{n},\text{p})^{14}\text{C}$ 反应生成的 ^{14}C ($t_{1/2} = 5730 \text{ a}$)。

轻水堆每生产1000 MW(e)电力,冷却剂中每年产生的氚活度为500~1000 Ci/yr;重水堆大约为 $2 \times 10^6 \text{ Ci/yr}$ 。

监测和控制堆冷却剂系统的放射性活度浓度可以作为判断系统中可能发生各种情况(腐蚀率增加、杂质、破裂、燃料元件缺陷和破损以及离子交换床运行不正常)的良好指示剂。监测堆冷却剂中气体活度浓度,可提供包壳破损和堆运行时空气进入系统的指示信号。

放射性活度由燃料包壳破损率和冷却剂净化系统的净化效率决定。堆冷却剂系统中的放射性活度水平在离子交换床正常运行条件下一般保持在设定值。从电站工作人员辐射防护的观点出发,有的电站设定了氚的限制值。

氚衰变时发射弱 β 粒子伴随发射一个反中微子($^3\text{H} \rightarrow ^3\text{He} + \beta^- + \bar{\nu}$)。氦是一种单原子气体,1 mol ^3H 衰变产生2 mol ^3He ,于是在含有双原子氚气(或HT或DT气体)的密封压力容器中的压力增大。

氢气(包括氚气)在多数材料中都有一定程度的溶解。氢原子或双原子氢分子和一些较大的氢分子在材料的孔隙中溶解并扩散到结构中定位在原子或分子结构的骨架之间。随着氢溶解,材料的结构骨架会分裂使材料发生膨胀。分裂程度与氢和材料之间的化学吸引力/排斥力大小有关,决定着最终的平衡状态。

氢气以分子氢形态溶解于一回路冷却剂中。氢的溶解一般是吸热反应,与气体的超压成正比。在150℃以下,氢以分子态溶解于有机聚合物和玻璃中。有机聚合物在其聚合物链中存在原子尺度的空隙被氢分子占据,氢在玻璃中的溶解行为与此类似。

除上述外,应关注加压重水堆(PHWR)产生的 ^{14}C 。据Joshi ML Ramamirtham B的报道,PHWR的 ^{14}C 主要来自燃料的活化产物。此外,也在一回路冷却剂和慢化剂的重水以及压力管和排管之间的环形空间和排管圆顶的自由空间中产生 ^{14}C 。在印度Kota的Rajasthan核电站,对一台机组在三年期间测量了通过气态途径 ^{14}C 的释放量,从中发现,释放的 ^{14}C 主要呈 $^{14}\text{CO}_2$ 形态。还原态的 ^{14}C 少于释放量的5%。归一化的 ^{14}C 释放量其集合平均值为5.17 TBqGWe/a,几何标准偏差为1.52。在液态流出物中 ^{14}C 呈碳酸盐形态,只占气态释放量的0.14%。

7. 电导率

测量水的电导率可给出冷却剂中存在溶解离子的信号,但电导率只提供冷却剂中存在的离

子的定量数据而不能给出存在的具体离子,因为许多离子如 Fe^{3+} , Cr^{3+} , Cu^{2+} 与 Al^{3+} 易形成氧化物并在传热表面结垢。堆冷却剂电导率一般控制在实际可行的低水平并与 pH 协调一致。监测系统的电导率时,运行人员应交叉检验冷却剂化学,使测量的参数达到较高的置信水平。

除规定的运行限值外,还可建立起冷却剂 pH 和电导率之间的运行关系。例如,冷却剂系统采用高 pH,以氢氧化铵作为 NH_3 浓度的函数进行化学控制可得到堆冷却剂系统典型的 pH 与电导率关系曲线,如图 6.10 所示。

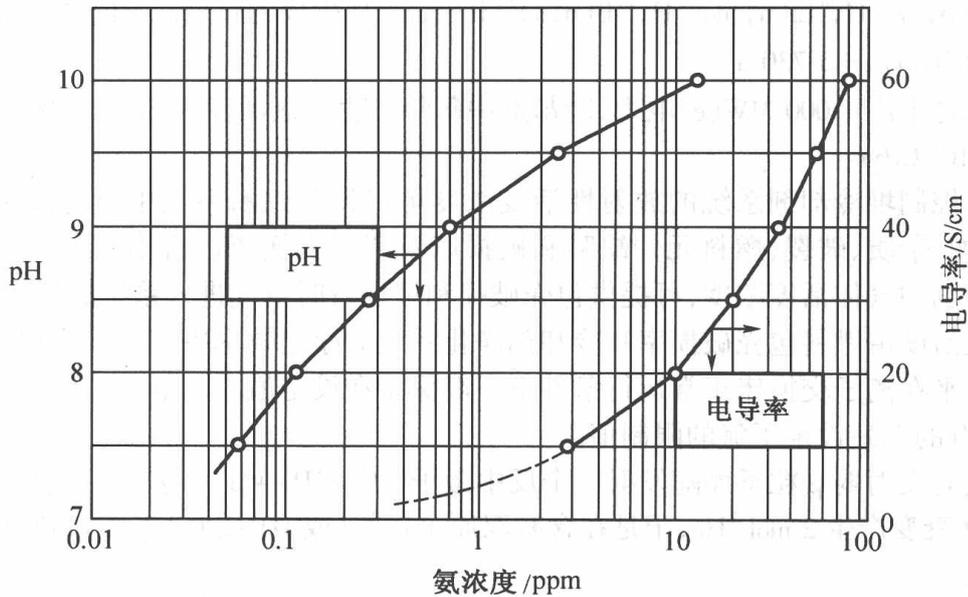


图 6.10 冷却剂 pH 与电导率的关系曲线

电导率过高,说明系统中存在杂质离子,应进一步追踪杂质的来源。除此之外,高电导率一般源于电化学腐蚀速率增加。此时应校核补水纯度与投加的 pH 控制剂、pH 和其他化学参数,如 Cl^- 和 F^- 离子。找出电导率升高的原因之后,应采取适当措施使电导率回到正常值。

低电导率也是存在潜在问题的指示信号。在高纯度碱性系统中,低电导率唯一可能的原因来自于低 pH。

正常运行工况下,由于一回路冷却剂中的杂质含量极低,其 pH 与电导率基本上由硼酸浓度和氢氧化锂浓度所决定,并随燃料的燃耗而变化。当硼浓度低,锂浓度最高时,电导率达到上限值,当两者的浓度都最低时,其电导率为下限值。

我国核行业标准中对冷却剂补水的水化学参数规定列于表 6.6 中供校核补水纯度参考。

表 6.6 反应堆冷却剂补水的水化学参数

水化学参数	控制范围	建议取样频率
阳离子电导率(25 ℃), $\mu\text{S}/\text{cm}$	< 1.0	1 次/周
pH(25 ℃)	6.0 ~ 8.0	1 次/周
溶解氧/(mg/kg)	< 0.10	1 次/周
氯离子/(mg/kg)	< 0.10	1 次/周
氟离子/(mg/kg)	< 0.10	1 次/周
悬浮固体/(mg/kg)	< 0.10	1 次/周
总固体/(mg/kg)	< 1.0	1 次/周
二氧化硅/(mg/kg)	< 0.80	1 次/周
铝/(mg/kg)	< 0.02	1 次/周
钙/(mg/kg)	< 0.02	1 次/周
镁/(mg/kg)	< 0.02	1 次/周

8. 钙、镁、铝的硅酸盐氧化物

钙、镁、铝的许多硅酸盐氧化物,其溶解度具有负温度系数的特点。因此,它们将在反应堆冷却剂系统温度最高的燃料元件棒表面上优先沉积,形成致密的沉积物,可能加重 Zr-4 合金的腐蚀,特别是在发生显著沸腾的部位。

9. 总气体

总气体是指堆冷却剂系统中所有气体的总和,主要由 H_2 , N_2 , Ar 和 O_2 组成。冷却剂中少量的裂变气体氪(Kr)与氙(Xe)也对总气体浓度有贡献,但是实际上在正常工况下探测不到。

关注总气体是因为在系统的高位处流速低或停滞流动,高浓度气体会形成气穴,尤其关注在一回路冷却剂泵叶片上发生侵蚀与腐蚀。随着气体浓度增加,在一回路冷却剂泵叶片(使用离心泵)入口处的低压区大量气体从液体释出的概率也随之加大。在叶片的高压侧迫使气泡返回溶液中时,由于气泡在叶片上弹跳而发生侵蚀。在气体总浓度极高的情况下,泵注入量会减少,同时气泡连接在一起导致机械泵受损。为了减少 PWR 的气体总浓度,一般在化学容积控制箱的气空间进行排气。

作为与现行水质规定的对比,表 6.7 列出一些核电站曾采用过的一回路冷却剂几项水质控制指标。

由此可见,随着材料抗腐蚀性能的不不断提高、研究工作的深入、测试技术的发展和实践经验的积累,压水堆主冷却剂水质技术规定处于动态变化中。随着新技术的开发和在现场实施,美国电力研究院每隔 2~3 年就对水化学指南进行修改,供压水堆运行人员应用。

表 6.7 早期核电站冷却剂化学规定

	氢氧化锂 (以 ppm Li 计)	硼* /ppm	氢 /(mL/kg)(STP)
西屋(W)	0.7~2.2 (过去为 0.2~2.2)	0~800 (第一次循环 0~1100)	25~50 (正常运行 30~40)
燃烧工程(CE)	1.0~2.0** (过去为 0.2~1.0)	< 4 400	25~50 (过去为 10~50)
巴布可可与威尔科斯 (Babcock and Wilcox B & W)	0.2~2.0	0~2 270	15~40

注: * 从循环初期高浓度到循环末期低浓度;

** 接近寿期末,除硼离子交换剂投入运行时为 30 ppm, Li 为 0.2~0.5 ppm。

6.2.2 非正常化工况

当有一个特定的化学参数发生改变时,就会影响到更多的参数,而在许多不正常的化学状态下也会造成堆冷却剂系统运行不正常,如有少量空气进入冷却剂系统后,大量的氧消耗氢,在保持高碱性 pH 的堆中形成了酸性 pH 环境。

1. 堆冷却剂 pH 降低伴随产生次级效应

pH 降低,材料腐蚀膜的溶解度发生改变,使一部分脱落的膜运移遍及整个冷却剂系统。

可通过辐射水平升高(因附着在堆芯表面上已被中子活化的腐蚀产物随冷却剂运移到系统的其他部位)、电导率增加(因许多腐蚀产物以离子或原子团的形态释放出来并具有导电能力)和离子交换树脂净化效率降低探测到膜脱落或腐蚀沉积物裂开。

2. 在空气进入的初期阶段,由于电导率和 pH 有关,电导率会显现出反常的不稳定行为

(1)除了存在悬浮的腐蚀产物偏离理论电导率外,随着 pH 降低,电导率也随之变化。腐蚀产物浓度增加,反应产物也增多。

(2)离子交换树脂净化效率降低源于由颗粒物和胶体组成的杂质总量增加:

①离子交换树脂作为过滤器与作为离子交换剂的净化效率相比只有 90%左右,因此出水中放射性活度浓度以很大的比例增加;

②胶体形态的杂质通过离子交换或过滤去除的概率比颗粒物低,也使出水的放射性活度水平增加;

③空气中含有 N_2 和 O_2 ,进入系统后系统中气体总量增加,由于氢与 N_2 和 O_2 发生反应,导致氢浓度减少。

3. 空气中含有约 1% 体积的氩 (Ar)

当有大量空气进入堆冷却剂系统时,氩被堆芯区的中子通量活化,使堆冷却剂的气体活度增加,即



4. 燃料元件破损

反应堆在正常运行工况下,冷却剂中的裂变产物处于平衡状态。这些裂变产物来自包壳表面上的痕量天然核燃料杂质,或来自燃料加工过程的燃料污染物。

(1) 裂变产物一般借助于裂变反冲进入冷却剂,参见图 6.11。

(2) 焊缝的孔隙是裂变产物进入冷却剂的另一条可能的途径,通过质量控制避免发生。

(3) 反应堆正常运行期间,这些裂变产物对堆冷却剂系统的总放射性活度贡献较小。

(4) 如果燃料元件存在缺陷或破损,大量裂变产物会通过此途径进入冷却剂。此时,堆冷却剂化学状况会发生明显的变化。

多数电站采用连续或定期分析放射性总活度的分析程序,其中不包括燃料包壳破损。由于气体比暴露的燃料颗粒(暴露的燃料一般经历侵蚀过程将燃料颗粒冲刷到冷却剂流中)更具游离性,在例行监测气体放射性水平时会看到此参数值增大。有些电站监测堆冷却剂中特定的裂变产物(如 ^{131}I)总量获取本底资料,如有缺陷或破损,其活度水平显著增大。

(5) 其他可能改变的参数是树脂床的离子交换效率。由于释放出来的许多裂变产物对树脂球上交换点的亲和力比阴离子或阳离子小,离子交换树脂不会有效去除这类裂变产物,从而使出水的放射性活度大大增加。离子交换树脂不能去除裂变气体,裂变气体穿过树脂导致出水放射性活度增加。此外,有些裂变产物的半衰期较短,持留在离子交换树脂上的时间足以使一些气体衰变成放射性固体颗粒而对出水放射性活度有贡献。

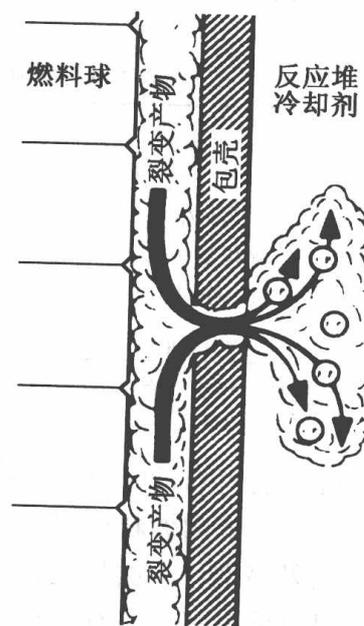


图 6.11 裂变产物向反应堆冷却剂中的释放

6.2.3 反应堆启动时的水化学管理

反应堆启动时,在一回路冷却剂达到 82 °C 之前,除溶解氢外,应将一回路冷却剂的其他各项水质指标调整到满足正常运行标准值的要求。因此,电站启动时应进行一系列的水化学管理。

(1)启动前应确认蓄压水箱、换料水箱、硼酸注入箱等设备内的硼浓度与除碘试剂槽中的氢氧化钠浓度不低于规定的数值;

(2)反应堆升温时向一回路冷却剂中注入联胺,在一回路冷却剂温度上升到 82 °C 之前,将溶解氧浓度降到 0.1 ppm 以下;

(3)在一回路冷却剂温度升至 82 °C 之前,向一回路冷却剂中注入氢氧化锂,将锂的浓度调整到 0.2 ~ 2.2 ppm 的范围(如采用 Li/B 协调化学的管理模式,起始锂浓度应调整到 2 ppm);

(4)清除氧结束后,确认容控箱气相中的氧浓度不超过规定值后进行气体置换,将气相中的氮气置换成氢气;

(5)当反应堆达到临界时,应定期测定一回路冷却剂中的硼浓度。

反应堆冷却剂系统启动控制参数(以大亚湾核电站为例)见表 6.8。

表 6.8 反应堆冷却剂系统启动控制参数(反应堆次临界 > 250 °F)

控制参数	取样频度	期望值	运行基准			临界前值
			1	2	3	
氧化物/ppm	*	< 0.15	—	> 0.15	> 1.50	≤ 0.15
氟化物/ppm	*	< 0.15	—	> 0.15	> 1.50	≤ 0.15
氢 ml(STP)/kg H ₂ O	*	—	—	—	—	≥ 15
溶解氧/ppm	*	< 0.010	—	> 0.10	> 1.00	≤ 0.10

* 依据核电厂启动程序表确定取样频度。

停堆后再启动时有一新的碘尖峰释放,其最大浓度一般比停堆释放时低很多。堆启动出现的峰值可能因燃料棒温度上升和停堆时残留在破损燃料棒内溶有裂变产物的水分被逐出所致。如果停堆后电站只运行几天再次停堆,则在第二次停堆期间出现的碘尖峰释放比第一次停堆时要低得多。只有较长时间运行后(10 天以上),新的最大峰值才能再次达到第一次停堆的水平。依据 Schuster 等人的计算结果,在负荷跟踪工况下降低负荷出现的峰值只比稳态运行的活度水平高 2 ~ 3 倍。负荷跟踪运行时,碘释放率增大可能与包壳破损性质有关。破损很小时(< 100 μm),一次功率瞬变只释放出间隙中总量的 10% ~ 20%。所以,在负荷每天改变一次的负荷跟踪运行工况下,每次降功率都会出现碘以稳态降低尖峰高度的态势释放。

6.2.4 停堆时的放射化学管理

压水堆核电站人员的辐射照射大部分来自定期检修作业。为了降低作业人员的辐射照射量,或者由此使去污易于进行,停堆时的放射化学管理极其重要。

1. 测定¹³¹I 增加量,评价燃料的完整性

在正常运行工况下,破损的燃料棒间隙被蒸汽和/或水所充满,与冷却剂压力处于平衡状

态,裂变产物释放率取决于燃料破损的大小。而在功率降低或停堆时,多数情况下会出现活度尖峰释放。具体的释放历程如下:

(1)堆功率降低时,一部分燃料被冷却迫使液态水进入破损的燃料间隙,此时衰变热仍然很高,完全能将水蒸发成为蒸汽,有些裂变产物则随蒸汽泄漏出来,当停堆在零功率时泄漏过程达到高峰;

(2)停堆后反应堆压力容器仍然保持高压,裂变产物释放速率很慢,而冷却剂中裂变产物活度浓度由于净化系统的净化作用而减小;

(3)压力开始下降时,燃料包壳中的压力较高,推动水和蒸汽挟带裂变产物通过包壳的破损孔释放出来,在压力降和水温减少到接近环境温度的条件时释放过程达到高峰;

(4)由于燃料间隙和燃料棒腔室并未完全连通,在两个大的尖峰释放之间可能会有一些较小的释放峰出现。

Neeb 对 Obrigheim 电站停堆期间碘的峰值释放进行了详细的分析。停堆过程中当堆负荷减少到额定功率的 40% ~ 60% 时,一回路冷却剂中碘同位素活度浓度开始急剧上升,见第 2 章图 2.3。 ^{131}I 的活度浓度于 60 分钟后达到最大值,比稳态水平高出 50 ~ 100 倍。达到最大值后活度浓度再次降低,活度降低速率与净化速率和 ^{131}I 的物理半衰期相对应。在一回路冷却剂净化速率为每小时 10% 的情况下,冷却剂中 ^{131}I 的有效半衰期约为 6.5 小时。随着冷却剂压力降低出现卸压尖峰释放,该峰值一般比刚停堆时的小得多。

Seveon 等人(1984)利用研究堆试验的结果(与 Obrigheim 电厂实测值一致)表明,稳态释放与停堆期间的峰值释放的比值与破损燃料棒破损位置、破损大小、破损燃料棒的热功率以及棒间隙中的气相组成有关。

此外,寿命较短的 ^{133}I 在尖峰释放时冷却剂中 ^{133}I 的活度浓度最高值比稳态运行阶段只高出 10 ~ 30 倍。定负荷运行工况下,一回路冷却剂中 ^{131}I 与 ^{133}I 的活度浓度比值为 0.3 ~ 0.5,相应两种同位素的源强比为 3 ~ 4。通过分析一回路冷却剂中碘的活度浓度可了解燃料的性能;测量 ^{131}I 的活度水平来估算破损燃料棒数;测量 I-131 与 I-133 比值用于鉴别破损类型。

压水堆停堆换料期间一回路冷却剂的物理化学特性发生变化,引起腐蚀产物的体积活度升高 2 ~ 3 个数量级,释放的活度达到甚至超过了沉积在一回路堆芯外的总活度,参见表 6.9 和图 6.12。

这些腐蚀产物活度基本上通过一回路净化系统去除,不过也可能沉积在回路内侧。

表 6.9 停堆期间的活度

同位素	堆芯外沉积的总活度/GBq	释放到溶液中的活度 GBq			
		热停堆	温度降低 280 ~ 150 °C	温度降低 150 ~ 90 °C	温度降低 终止与氧化
^{58}Co	66 000	33	2 000	3 500	67 000
^{60}Co	11 420	4	73	66	930

法国电力公司(EDF)对压水堆在停堆期间所做的大量测量分析结果显示,功率降低时进入回路的体积活度(主要由颗粒物组成)迅速改变,这些颗粒物会非常迅速地再沉积,但活度释放与停堆相比很小。热停堆时未观测到液体的体积活度发生变化。降温与硼化时,钴同位素的体积活度和镍的浓度迅速增大,如图 6.13 所示。停堆氧化阶段几乎所有活度都释放到一回路水中,参见表 6.7 与图 6.14。

2. 除气运行

除气运行的主要目的是除去溶解于一回路冷却剂的气体(放射性惰性裂变气体、氢气等)。在反应堆降温运行(热停堆-降温卸压-冷停堆)过程中,随着硼酸浓缩与一回路冷却剂温度降低,硼酸盐离子的离解度增加,通过阳离子交换床去除冷却剂中 Li^+ 离子,使一回路 pH 降低的同时去除腐蚀产物放射性核素。在此期间,由于一回路冷却剂系统是在满水状态下运行,因此对去除蒸汽发生器及反应堆压力容器顶盖部分沉积的放射性腐蚀产物也颇为有利。

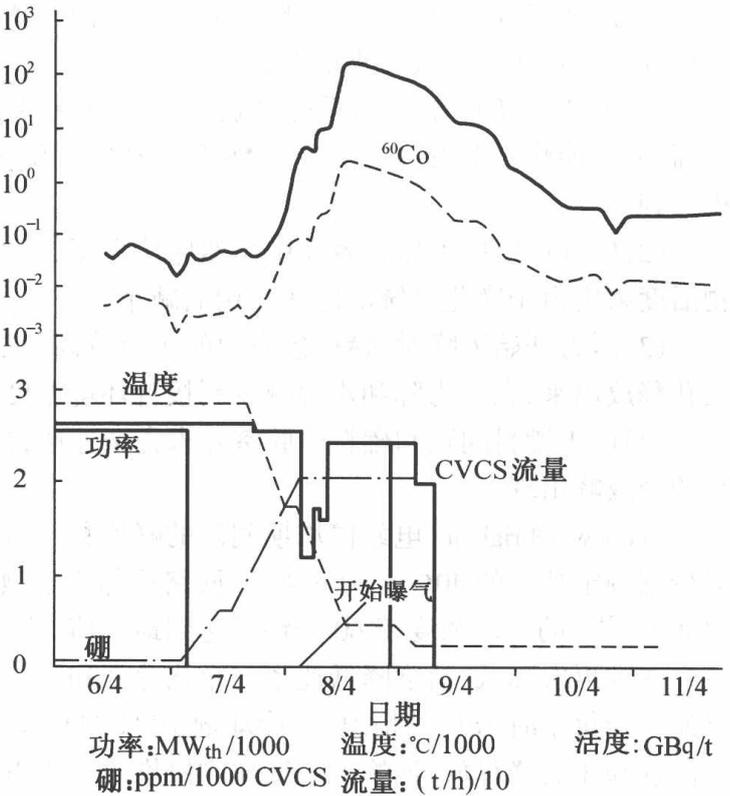


图 6.12 压水堆停堆换料期间一回路冷却剂的物理化学特性 (CVCS - 化学容积控制系统)

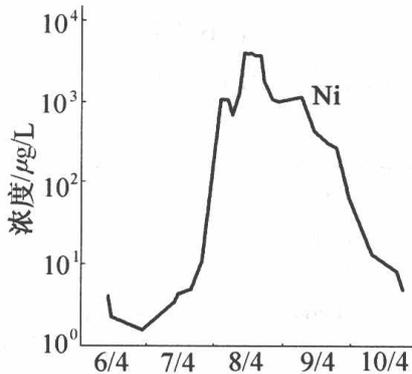


图 6.13 降温与硼化时镍的浓度变化

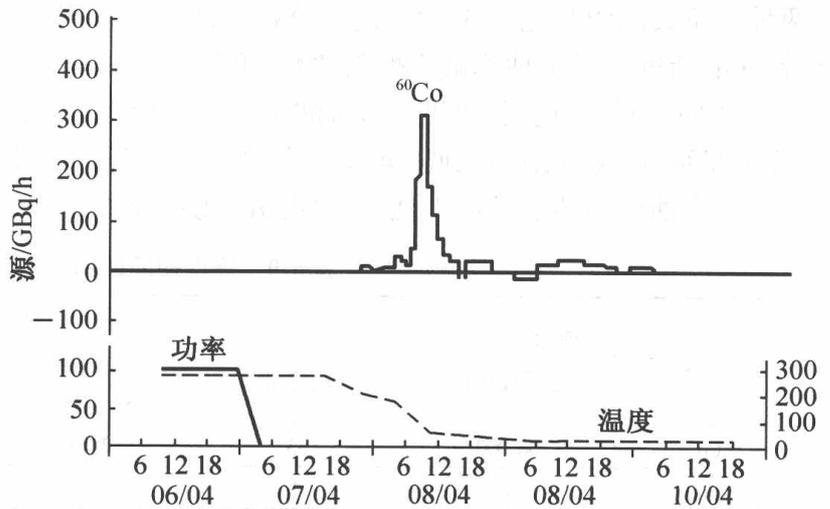


图 6.14 停堆氧化阶段活度的释放

除气运行时,将一回路冷却剂通过余热排出系统管线泵送到净化系统,顺次通过前置过滤器、混床离子交换器和后过滤器,分别去除冷却剂中悬浮的腐蚀产物颗粒、可溶性裂变产物和腐蚀产物、破碎的树脂颗粒后,在容积控制箱中雾化,其中部分裂变气体将通过液滴表面扩散释出,使气液分离。半衰期较短的裂变气体在容积控制箱滞留过程中很快衰变殆尽,而长半衰期的核素如 ^{85}Kr ,喷雾除气效果被气体立即溶解抵消了许多。因此,喷雾除气对短半衰期的裂变气体除气效果优于长半衰期裂变气体。在喷雾除气的同时定期用氢气吹扫容积控制箱上部空间,将放射性裂变气体载带到气体衰变箱贮存。容积控制箱内的冷却剂经加压泵加压,通过再生热交换器加热升温后返回一回路冷却剂系统。

余热排出系统的水质规定(参见我国核行业标准)列于表 6.10 中。

表 6.10 余热排出系统的水化学参数

水化学参数	控制范围	建议取样频率
pH(25 °C)	4.0~8.0	1次/天
溶解氧/(mg/kg)	≤ 0.10	1次/天
氯离子/(mg/kg)	≤ 0.10	1次/天
氟离子/(mg/kg)		1次/天
悬浮固体/(mg/kg)	≤ 1.0	1次/天
硼酸,以 B 计/(mg/kg)	2 000~2 400	1次/天
二氧化硅/(mg/kg)	≤ 0.80	1次/天
铝/(mg/kg)	≤ 0.08	1次/天
钙/(mg/kg)	≤ 0.08	1次/天
镁/(mg/kg)	≤ 0.08	1次/天

3. 氧化运行

在一回路不锈钢结构材料表面形成的多孔氧化膜,外层一般具有混合尖晶石结构,其组成为非化学定量的铁酸镍($\text{Ni}_x\text{Fe}_{(3-x)}\text{O}_4$)。双层氧化膜的内层一般由富铬的 $\text{Ni}_x\text{Fe}_{(1-x)}\text{Cr}_2\text{O}_4$ 组成。外部的铁酸镍层一般比内层厚,但掺杂的 ^{60}Co 绝对含量较小。在停堆期间氧化膜外层厚度与组成主要受所处环境的化学与物理条件影响。在不锈钢表面上生长的典型的氧化膜如图 6.15 所示。

为了有控制地使溶解性放射性核素释放到冷却剂中,许多压水堆停堆时采取酸-氧化步骤,在停堆作业时注入过氧化氢使氧化膜进一步氧化。注入 H_2O_2 不会使释放的总活度增加,但活度释放时间大大缩短,并能够更有效地去除冷却剂中的放射性活度。注入 H_2O_2 浓度与温度则定位在维持材料表面上形成的氧化物保护膜不被损伤。因此,将研究工作的重点集中在

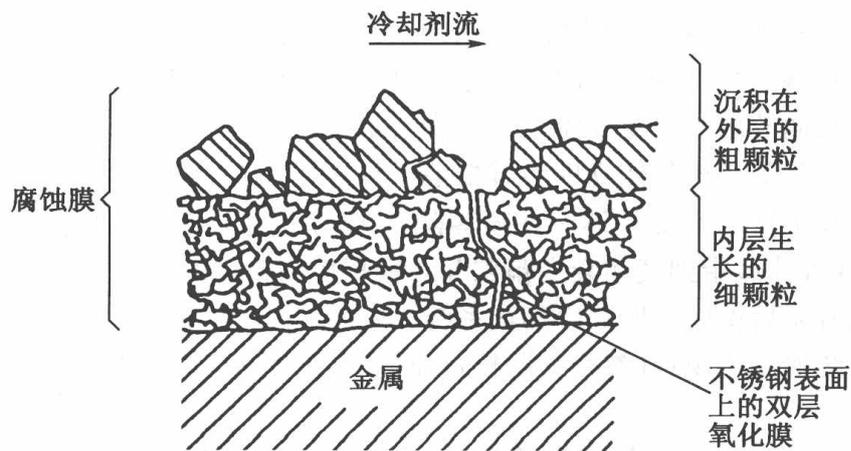


图 6.15 压水堆水中 316 型不锈钢表面生成氧化膜的示意图

停堆和堆启动条件下 H_2O_2 注入温度对不锈钢表面上氧化膜稳定性的影响和在不同温度下注入 H_2O_2 氧化膜的厚度与结构可能发生的变化。芬兰 M Bojinov T Buddas 等人对模拟 Loviisa 核电站 VVER 堆停堆和堆启动所做的试验结果如下：

(1) 在 $130\text{ }^\circ\text{C}$ 下注入 H_2O_2 ，扫描电镜分析发现氧化膜外层发生很大变化。不锈钢表面上大的晶体颗粒数与暴露到试验的冷却剂之前相比明显减少和/或晶体转化为非常小的颗粒。

(2) 注入 H_2O_2 时不锈钢表面上氧化膜由于进一步被氧化其阻抗明显减小。注入 H_2O_2 温度越低，氧化膜的电阻越大。膜电阻较大易于使膜表面上 H_2O_2 的氧化-还原速率放慢。

(3) 阻抗测定结果显示，氧化膜中的离子随着 H_2O_2 注入而增多，说明氧化膜中致密部分的稳定性降低，材料的腐蚀率增大。

(4) 氧化膜暴露到 $50\text{ }^\circ\text{C}$ ， $90\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $130\text{ }^\circ\text{C}$ 注入的 H_2O_2 中，随后冷却和升温，氧化膜的稳定性极其相似。这意味着 H_2O_2 注入温度对氧化膜致密内层的影响没有扩及下一步的升温。

从上述结果得出结论，在 VVER(水冷却-水慢化堆，一种压水堆)条件下降温期间注入 H_2O_2 对不锈钢表面形成的致密氧化膜的稳定性没有很大影响。在温度为 $50\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $130\text{ }^\circ\text{C}$ 下注入 H_2O_2 ，氧化膜的稳定性比 $90\text{ }^\circ\text{C}$ 时高，但在后续的升温期间未观测到这种差别。说明， H_2O_2 注入温度不会改变不锈钢的稳态腐蚀率。因此，注入 H_2O_2 的长期效果将会很小。另一方面， H_2O_2 注入温度对膜外层沉积的结晶有很大影响。在 $130\text{ }^\circ\text{C}$ 温度下注入 H_2O_2 ，晶体颗粒消失和/或转化为较小颗粒，而在温度为 $50\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $90\text{ }^\circ\text{C}$ 下注入未发现这种影响。这些变化甚至在下一步的升温阶段仍然会出现。腐蚀产物沉积物层发生的这种变化可能会影响放射性核素在氧化膜内和表面上的结合速率。

氧化运行效果以西班牙压水堆核电站停堆化学为例说明。1992 年，由西屋公司设计的大型西班牙压水堆电站积累了 4 次停堆换料的经验。每座电站自第一次换料循环开始就实施注 H_2O_2 迫使冷却剂充氧。启动换料停堆化学程序要求满足以下条件：

- (1)堆冷却剂系统的全部水和一个主冷却剂泵处于运行状态;
- (2)在 60 ~ 80 °C 温度下向冷却剂中分步加入 H_2O_2 ;
- (3)通过化学和容积控制系统的混床除盐器以最大流速净化堆冷却剂;
- (4)达到以下终端极限值后排出系统中的水, Co - 58, Co - 60, Cs - 134, Cs - 137 总活度浓度 $\leq 0.05 \mu Ci/mL$, I - 131 $< 0.01 \mu Ci/mL$ 。

执行此化学程序成功地加速了易于离解的可溶性腐蚀产物释入堆冷却剂中。西屋公司设计的西班牙压水堆核电站 20 年工业运行规模经验证明,该程序既有效又安全。因为停堆时间进程已定,为了使冷却剂净化在堆冷却剂系统仍然充满的情况下达到放射性核素的终点限值,投加 H_2O_2 和系统排水历时 3 天。

1996 年在西屋公司支持下, Almaraz 和 Asco 核电站先后实施了改进的程序,使停堆的关键流程大大减少。改进的程序采用一次投加 H_2O_2 , 在确认 Co - 58 峰值和净化系统开始显示净化效率降低时尽快排出堆冷却剂系统的水。

在取出燃料后控制蒸汽发生器作业时间在 1 天左右,改进的化学程序大约节省 2.5 天。作业时间列于表 6.11 中。

表 6.11 ASCO 电站 2 号机组第 1 次与第 2 次停堆装料减少的时间

时间/h	R - 1	R - 2
从投加 H_2O_2 到开始排水	84	19
从投加 H_2O_2 到打开蒸汽发生器	94	38.5
从投加 H_2O_2 到满足终点净化限值为腔室淹没做准备	84	82

改进的化学程序利用化学容积控制系统的硼酸型树脂床去除溶解的活化腐蚀产物和放射性碘,去污因子高,对放射性碘的去污因子达到 0.995 左右,并提高了从冷却剂除锂,锂浓度降至很低的 ppb 水平。与此同时,冷却剂中硼酸浓度达到换料停堆的水平。停堆后在最快的时间内冷却剂中建立了酸 - 还原性环境。随后活化的腐蚀产物溶解并释放到冷却剂中。

西班牙五座大型压水堆核电站自 1996 年起对换料停堆程序作了一系列改进,取得了节省时间和减少堆芯外放射性活度的效益,化学程序改进归纳如下:

- (1)降温前冷却剂硼化到换料停堆浓度水平;
- (2)化学容积控制系统除盐器混床使用新的 H^+ / OH^- 型树脂用于停堆期间净化冷却剂;
- (3)确认 Co - 58 溶解度达到峰值和离子交换树脂净化效率显示降低时尽快排出冷却剂水,残留的 H_2O_2 随排水排除;
- (4)数座电站采用此优化的化学程序证明,堆芯外辐射场活度有所减少,对 Vandellos 电站 2 号机组第二次换料停堆所作的计算,堆芯外的活度减少约 20%;
- (5)换料停堆关键流程用去的时间明显减少。Asco 电站 2 号机组第二次换料停堆大约节

省了 2.5 天。

我国秦山核电站在换料大修前实施的三次氧化运行分析结果显示,主冷却剂系统温度低于 180 °C 时,活化腐蚀产物浓度明显上升。这说明随着 pH 降低和温度下降大量活化腐蚀产物溶解进入主冷却剂。注入 H₂O₂ 后,主冷却剂活度浓度迅速上升,在溶解氧达到一定值时出现峰值,通过化容系统的净化作用冷却剂的活度浓度迅速下降。氧化运行期间各主要监测点的 γ 辐射水平比氧化前的辐射水平大体约低一半。氧化运行期间对主冷却剂中裂变气体 ¹³³Xe, ¹³¹I 和裂变产物 ¹³⁴Cs, ¹³⁷Cs 进行跟踪监测发现,第四次(第一次没有实施氧化运行)换料大修氧化运行时,主冷却剂中上述裂变产物活度浓度均出现峰值,说明第四次燃料循环周期期间燃料组件可能出现破损,已为停堆后堆外啜吸检查所证实。

秦山核电厂氧化运行实践结果表明,在停堆过程中实施氧化运行能有效降低集体剂量,是实现辐射防护最优化的措施之一。

4. 反应堆冷停堆时水化学限值

核电站的运行模式按反应堆主冷却剂系统的热工水力条件划分,运行模式影响水化学环境,应与一回路水化学管理准则的技术规范相一致,并确定分析的化学参数,具体见表 6.12。反应堆冷停堆时水化学限值可按核电站的具体情况修改。

表 6.12 反应堆冷却剂系统冷停堆时控制参数(反应堆 ≤ 250 °F)

控制参数	取样频度	期望值	行动基准 1	超过 250 °F 前的值
氯化物/ppm	3/星期	< 0.15	> 0.15	≤ 0.15
氟化物/ppm	3/星期	< 0.15	> 0.15	≤ 0.15
氧/ppm	*	N/A	N/A	≤ 0.10

* 仅在升温期间适用。在超过 250 °F 之前必须核实, N - 正常, A - 非正常。

6.3 一回路侧水的化学与放射化学监测

核电站基本有两种类型水化学监测方法,即离线分析(人工取样在实验室进行分析)和连续在线(或在线)监测。

为了使一回路冷却剂水质达到规定的技术要求,在线连续监测 B 浓度, H₂ 浓度, 浊度, pH 与总 γ 活度, 实验室分析测定 Li, Na, NH₃, Cl⁻, F⁻, 悬浮物, 电导率, 总 B, ³H, ⁹⁰Sr, 总 α 活度和 γ 能谱。

离线取样分析在下述情况下是必不可少的:

(1) 对十分重要的化学参数没有有效的监测仪器(例如锂);

(2)要求的分析频度与离线间歇取样分析(例如每周一次,分析诊断参数)相比需要耗费更多时间维护在线监测仪;

(3)系统容量不允许在线监测,水不停地流动(例如安注箱保持充满状态);

(4)有时在线监测受到经济条件限制而要求的监测频度并不是需经常监测的参数;

(5)在很少情况下,在线监测仪的可靠性或灵敏度不如实验室的方法好。

对极少的参数如低电导率、阳离子电导、腐蚀率、极化阻抗等因受样品/空气接触干扰,不宜采用离线取样分析。

通过一条长取样管线从压水堆一回路冷却剂取有代表性的样品存在的问题是冷却剂化学相当复杂,在冷却剂降温 and 水的 pH 改变时,某些放射性核素的溶解度很容易改变并同样品管线上的氧化膜发生反应。Ringhals 的经验表明,一般来说,测得的某些活化腐蚀产物的活度浓度与运行温度下冷却剂中腐蚀产物浓度之间没有任何有效的相互关系。测得的某些腐蚀产物(如溶解的 Co-60 和 Mn-54)与取样流速和硼浓度密切相关。Cs-137 的活度浓度直接与硼浓度有关。

为了使样品误差最小和保持与取样的放射性活度一致,必须以恒定的流速吹洗取样管线,并应兼顾减少放射性废液产生量。

6.3.1 取样程序

如果不测量挥发性核素,从取样管线取出的样品通过粒子过滤器和阳离子/阴离子交换膜过滤进行分离。

若测量挥发性核素,使用取样压气瓶(“炸弹”)收集样品,分析液体和气体组成。许多电站采用以下取样程序:

(1)使用取样压气瓶在一回路冷却剂取样坑中收集堆冷却剂样品;

(2)将压气瓶传送到实验室,安放在样品操作台上;

(3)气瓶排气、通过气体循环使液体和气体在近于大气压力下达到平衡;

(4)测量放出的气体总体积,利用此值计算样品中气体总浓度;

(5)等分气体和对液体样品进行分析。

6.3.2 一回路冷却剂取样系统

一回路冷却剂取样系统操作程序如图 6.16 所示。

(1)在连接样品瓶之前关闭阀门#1,水经与样品罐连接的上游阀门#2流到系统下游的阀门#7;

(2)通过弹簧夹(阀门#8)排水在量管中建立起始水位,记录初始量管水位;

(3)关闭阀门#3与阀门#4,将样品瓶固定到装置上;

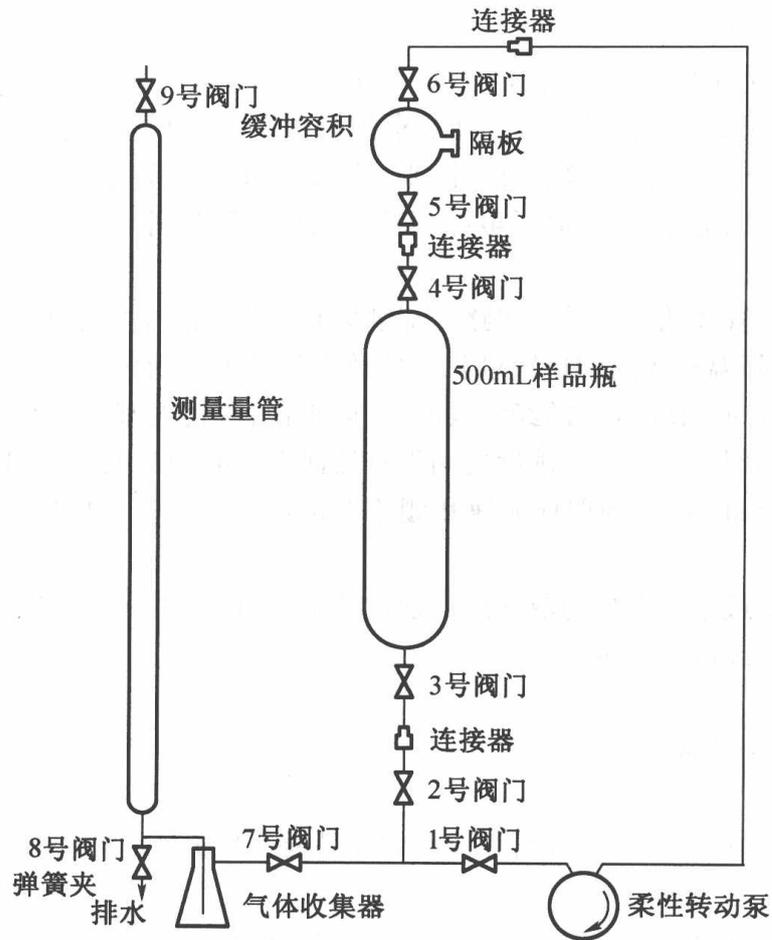


图 6.16 一回路冷却剂取样系统操作设计图

- (4) 通过开启的阀门#2, #7与阀门#9和关闭的阀门#1使样品缓慢经由阀门#3扩充到测量量管中, 记录量管的新水位;
- (5) 关闭阀门#7并打开阀门#1, #2, #3, #4, #5与#6; 开动柔性转动泵。
- (6) 定期停止泵运转, 关闭阀门#1, 打开阀门#7使系统气体膨胀, 记录测量量管中水位的所有变化情况;
- (7) 当记录到水位没有变化后从样品中提取气体;
- (8) 通过调节容积隔板帽等分气样, 再转化成校准的样品测量放射性活度;
- (9) 断开调节容积下游的连接使空气进入系统。从气瓶中等分水样进行化学分离与分析。

6.3.3 实验室分析(过滤)

堆水的辐射水平很高。分析不溶解的核素一般取 1 L,溶解的核素取 100 mL。任何情况下取样量都不能小于 10 mL。溶解与不溶解核素通过过滤分离。如果进行元素分析或检测低活度核素如 Ni-65 与 Fe-55,建议采用在线过滤浓集活度。典型的在线过滤取样装置见图 6.17。

(1)过滤器装置包括直径 47 mm 的不锈钢微孔过滤器,一只 2 L 的过滤抽吸瓶和一台真空泵。置放 47 mm 直径的 $0.45\ \mu\text{m}$ 微孔过滤膜或等当量的两张以上的阳离子交换膜。将过滤膜与阳离子交换膜置放于阴离子交换膜上。过滤所用膜的数量由在一定滤速下离子交换膜的交换容量与过滤效率确定。抽真空使水样以 $50\sim 100\ \text{mL}/\text{min}$ 流速通过过滤器。

(2)从样品管线中取水样

①以大于 $1\ \text{kg}/\text{min}$ 的流速冲洗样品管至少 10 分钟或至少用 3 倍样品管线长度的水量冲洗。

②小心慢慢地操作样品管线阀门,以防止扰动积累在样品管线中的腐蚀沉积物。

③冲洗管线后,随着水的连续流动,收集 1 L 样品于一只新的或清洁的聚乙烯瓶中,记录取样时间。

④断开样品流,盖上样品瓶盖,将样品尽快送到实验室,使沉降在瓶壁上的不溶解核素量最少。

(3)用力摇动样品瓶,然后用带刻度的量筒量取 100 mL 水样。

(4)用过滤器过滤 100 mL 水样,调节真空,在约 $50\ \text{mL}/\text{min}$ 滤速下大约 2 分钟完成过滤(如果辐射水平容许,最好过滤 1 L 水样用于颗粒物和溶解物分析)。

(5)断开真空,取下阳离子与阴离子交换膜,并分别将每张膜置放于瓷皿中供活度测量用。

(6)将微孔(或等当量)过滤膜返回到过滤器装置上,过滤剩余的 900 mL 水样,将不溶解物收集在过滤膜上。

(7)水样全部过滤完后,用 200 mL 去离子水漂洗样品瓶与过滤漏斗,之后用样品过滤器过滤漂洗水。

(8)漂洗水全部过滤完后取下过滤膜置放于石质器皿上供活度测量用。

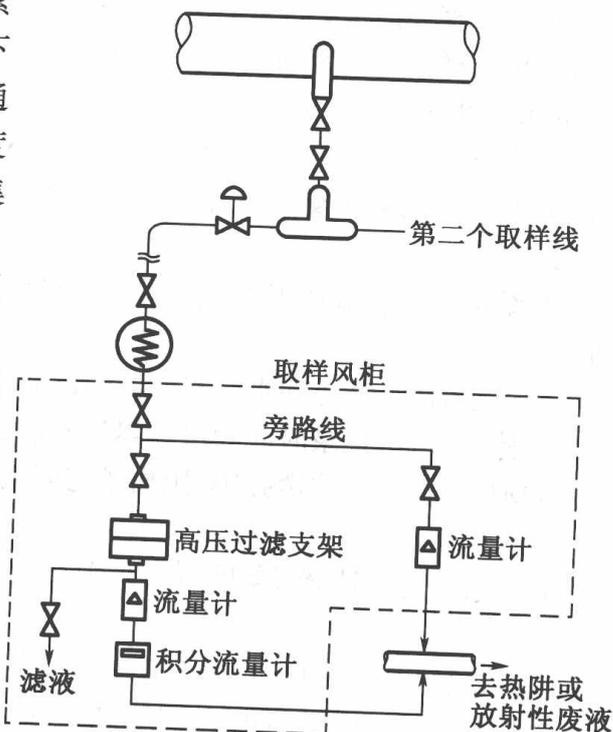


图 6.17 典型的在线过滤取样装置

6.3.4 含有低放射性活度的高纯水在线过滤取样

(1) 利用直接连接到样品管线上的标准的腐蚀产物取样器收集水样。

(2) 用取样器上的旁通管以 ≥ 1 kg/min 流速冲洗样品管线至少 10 分钟, 或用 3 倍样品管线长度的水量冲洗。

(3) 在高压微孔过滤器支架上将一个 $0.45 \mu\text{m}$ 微孔过滤膜置放于上部, 三张阳离子交换膜置于中间, 三张阴离子交换膜置于底部, 分别收集与浓集不溶解的阳离子与阴离子的放射性核素活度。

(4) 维持旁通管流速不变, 小心慢慢地打开进口阀门, 使水以 $0.1 \sim 0.2$ kg/min 的流速通过过滤器。

(5) 记录时间、流速和水量累计器的读数, 在固定流速下收集需要的水量(至少 1 kg)。

(6) 停水、再次记录时间和水量累计器读数。

(7) 取出过滤器, 将微孔膜、阳离子与阴离子膜分别置放于石质器皿上供活度测量用。

6.3.5 放射性活度浓度测定

监测放射性活度的目的在于通过裂变产物和超铀元素活度判断燃料包壳完整性; 通过活化产物监测注入一回路的化学物质; 通过活化产物监测杂质; 通过活化腐蚀产物监测腐蚀与沉积过程; 监测净化系统的功能; 监测系统的完整性; 监测活度释放情况。

活度测量一般用间歇式取样, 既简单又准确, 不足之处是分离气态(惰性气体)放射性核素很困难, 也无法在短时间内测量放射性核素总浓度。

核电站监测堆冷却剂和工艺过程中流出物的放射性活度浓度最常用的测量技术是使用配有高分辨率固体探测器的 γ 射线能谱测定仪。

测定放射性核素活度前, 先对探测器用标准源进行标定, 包括能量标定与效率标定, 然后测量样品的 γ 射线发射率。对计数数据应进行蜕变校正与计数和取样期间的蜕变校正, 以及复合光子加和校正与样品几何形状校正。

(1) 碘活度测量

① 将样品置放于搁置位置上, 其死时间应少于 5%, 为了获得最佳结果, 样品应计数数次, 类似按表 6.13 所示时间表计数。

样品计数最主要的是在样品制备好后尽快测量短寿同位素 I-134 和 I-132, 并于多数短半寿期同位素蜕变后对样品计数, 这样能准确测量活度较低的较长寿同位素 I-131。

表 6.13 计数时间表

取样后时间/h	计数时间/min
0.5	10
1.0	10
2.0	20
5 ~ 10.0	20
10 ~ 24.0	20 ~ 60

②在 γ 射线能谱分析中有5种主要的碘核素应予以采用(见表6.14)。

表 6.14 γ 射线能谱分析中的 5 种主要的碘核素

同位素	$T_{1/2}$	γ 射线 1		γ 射线 2	
		/keV	/%	/keV	/%
I-131	8.04 d	364.5	(81.2)		
I-132	2.28 h	667.7	(98.7)	772.6	(76.2)
I-133	20.8 h	529.9	(86.3)		
I-134	52.6 m	847.0	(95.4)	884.1	(65.3)
I-135	6.57 h	1 260.4	(28.9)	1 131.5	(22.5)

(2) 废气样品分析

①将样品管置放于样品架上(几何形状校正因子或样品管校正现成可用)。系统死时间应不大于5%。

②为获得最佳结果,样品应数次计数,用类似于表6.15所示的时间表计数。取样后应尽快测量寿命较短的同位素(Xe-138和其他同位素),并在这些同位素蜕变后计数样品,这样才能准确测量较长寿命的活度较低的同位素Xe-133。计数时间取决于样品的活度浓度。

③在 γ 射线能谱分析中应采用废气样品中的主要核素,见表6.16。

表 6.15 计数时间表

取样后时间	计数时间/min
< 10 min	5
20 min	5
1 ~ 2 hrs	10 ~ 20
2 ~ 5 hrs	10 ~ 20
10 ~ 24 hrs	20 ~ 50

表 6.16 γ 射线能谱分析中应采用废气样品中的主要核素

同位素	$T_{1/2}$	γ 射线 1		γ 射线 2		γ 射线 3	
		/keV	/%	/keV	/%	/keV	/%
Kr-85 m	4.48 h	151.2	(75.1)	304.9	(13.7)		
Kr-87	1.37 h	402.6	(49.6)				
Kr-88	2.84 h	196.3	(26.0)	834.8	(13.0)	1 530	(10.9)
Kr-89	3.15 h	220.9	(20.0)	585.8	(16.6)		
Xe-133	5.24 d	81.0	(38.3)				
Xe-133 m	2.19 d	233.2	(10.3)				
Xe-135 m	15.30 m	526.7	(80.5)				
Xe-137	3.82 m	455.5	(31.0)				
Xe-138	14.10 m	258.3	(31.5)	434.5	(20.3)	1 768.3	(16.7)
N-13	9.97 m	511.0	(199.6)				

(3) 发射 511 keV 光子的核素能谱分析

表 6.17 所列堆冷却剂样品中核素通过发射 511 keV 光子蜕变(湮没辐射)加以鉴别。

表 6.17 堆冷却剂样品中核素

核素	半寿期	光子强度	伴随发射的主要 γ 射线(keV)与强度
N - 13	9.97 m	200%	—
F - 18	109.8 m	195.5%	—
Na - 24	15.0 m	~ 2%	1 368.5 (100%)
Co - 58	70.8 d	30.0%	810.8 (99.4%)
Cu - 64	12.7 h	35.7%	1 345.9 (0.5%)
Zn - 65	243.8 d	2.8%	1 115.5 (50.7%)

上述核素中 Zn - 65, Co - 58 与 Na - 24 一般测其相应的 1 115 keV, 810 keV 和 1 368 keV 的 γ 射线活度。它们对 511 keV 峰的贡献一般很小, 也很容易估算。

准确测量其他三种核素的最简便方法是使用离子交换膜进行简单的阳离子 - 阴离子分离。F - 18 属阴离子部分, Cu - 64 被截留在阳离子交换膜上, N - 13 属于阳离子部分或者是阴离子部分。阳离子和阴离子两部分分别计数若干次追踪活度减弱。样品应尽快计数测量以便测到半寿期为 10 分钟的 N - 13。每部分 511 keV 光子峰得到的蜕变曲线很容易图解分成两部分: 在阴离子部分中有 N - 13 和 F - 18; 阳离子部分中有 N - 13 和 Cu - 64。分析前应减去 Zn - 65, Co - 58 和/或 Na - 24 对阳离子部分的贡献。

监测蒸汽发生器传热管破损, 在主蒸汽管线上安装耦合的 CsI 闪烁计数器监测主蒸汽管线表面剂量率和 γ 能谱。管路有破损时, 能谱图受¹⁶N 影响。

应当指出, 虽然 Cu - 64 在 1 346 keV 处发射低强度的 γ 射线, 但在包含许多核素混合物的 γ 能谱中不能准确测到它。

根据对不同放射性核素测得的结果来估算燃料破损情况, 参见表 6.18。

表 6.18 燃料破损情况估算

裂变惰性气体	出现破损
Xe - 133, Xe - 135	破损数目
Kr - 85 m, Kr - 87	破口大小
碘与铯	破口大小
I - 131, I - 133	破损发展
Cs - 134, Cs - 137	与水接触, 燃耗
镅	破口大小
Np - 239	燃料释放

6.4 二回路的水化学管理

蒸汽发生器是压水堆的关键设备,也是压水堆电站发电量减少的最大单一故障源,其可靠性对电厂的总功能和可利用效率有巨大的影响。从世界各国的运行经验看,蒸汽发生器普遍存在腐蚀(主要发生在二次侧)或机械性能退化的问题。这类问题常迫使非计划停堆或延长停堆时间以做预防性和纠正性维护。修复工作代价昂贵,供电中断,同时人员受到辐射照射。

除腐蚀问题外,在蒸汽发生器内腐蚀产物结垢使一次侧到二次侧的传热功能下降。与此同时,输出功率会减少到满功率的 80%。美国压水堆电站 1979~1997 年因蒸汽发生器腐蚀造成的发电量损失情况见图 6.18。

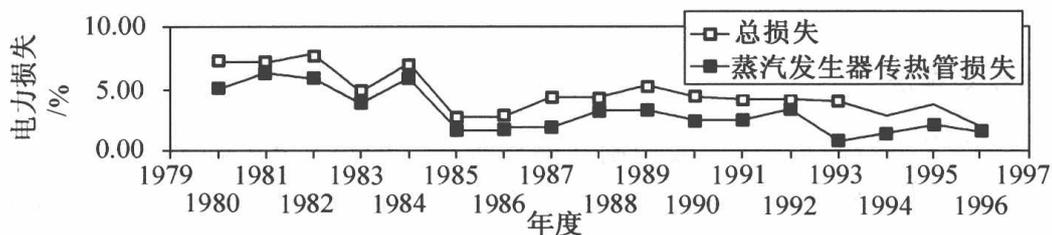


图 6.18 美国压水堆电站电力损失

在给水中存在的痕量非挥发性杂质随补水进入蒸汽发生器并浓集在管板上的沉积物内、U形管隔板缝隙内和传热管表面上。在二次侧可能发生各种腐蚀,如应力腐蚀(SCC)、晶间腐蚀(IGA)、凹陷(Denting)、点腐蚀(Pitting)和耗蚀(Wastage)。

二次侧水化学管理改进的主要任务是优化 pH、选择胺和减少试剂浓度,以达到限制材料腐蚀、对环境的影响最小,最终实现降低运行费用。

蒸汽发生器传热管束的完整性主要通过传热管与其隔板之间缝隙中的局部 pH 引起的传热管应力腐蚀开裂(SCC)来判断。pH 过高或过低都会加剧应力腐蚀开裂。为防止蒸汽发生器传热管发生应力腐蚀开裂,蒸汽发生器二次侧水的 pH,尤其是缝隙水的 pH 在 300 °C 下应控制在 5~9 范围内。

蒸汽发生器传热管由 Incoloy-800 或 Inconel-600/690 制造,要求有效的水化学条件与其相容。为满足此要求实施了不同的水化学改进战略。例如,美国和日本为了改进缝隙化学执行克分子比控制和硼酸处理减少传热管腐蚀性,并利用 EPRI 开发的 ChemWORKSTM 程序计算消除或减少蒸汽发生器的损伤,特别是晶间应力腐蚀破裂,使二次侧的腐蚀和运行与维修费用减至最少。美国压水堆执行的二次侧水化学程序如图 6.19 所示。德国的水化学战略定位在使蒸汽发生器中腐蚀产物沉积物少量化。

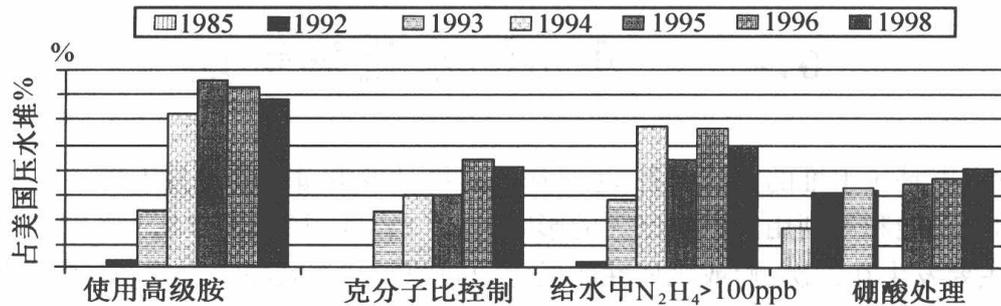


图 6.19 美国压水堆执行的二次侧水化学程序

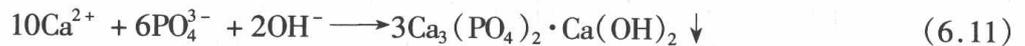
6.4.1 正常运行工况下的水化学管理

1. 磷酸盐处理法

二回路蒸汽发生器炉水 pH 一般控制在碱性范围。向炉水中投加磷酸钠盐,主要是磷酸三钠,能使炉水有效地控制在碱性范围内,并与结垢的化合物发生反应,生成松软的沉淀,通过排污系统排出。

磷酸根离子(PO_4^{3-})在水溶液中以一氢、二氢和三氢状态存在,并且可以给出或接受氢离子。此缓冲容量使得磷酸盐能有效防止因污染物侵入而导致炉水的 pH 摆动。磷酸盐的另一个作用是能吸附进入炉水中的污染物钙与镁。

磷酸盐直接与钙反应生成羟基磷酸钙沉淀:

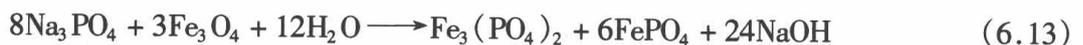


镁和硅与磷酸盐生成的碱反应形成松散的蛇纹石型碱渣:



磷酸盐处理(磷酸三钠)因高碱度引起结构材料苛性腐蚀,为此采用协调的磷酸盐法。除向炉水中投加磷酸钠外,还添加一定比例的酸式磷酸钠 Na_2HPO_4 ,使生成的游离碱最少。

Marcy 与 Halstead 的研究发现,在 300 °C 温度下 Na^+ 与 PO_3^- 的克分子比为 2.8,考虑到磷酸钠的可逆溶解度,Riven 与 Sheherbakova 提出 Na^+ 与 PO_4^{3-} 的克分子比应控制在 2.6 以下。磷酸盐溶液 pH 和 Na^+ 与 PO_4^{3-} 克分子比的关系示于图 6.20 中。化学反应如下:

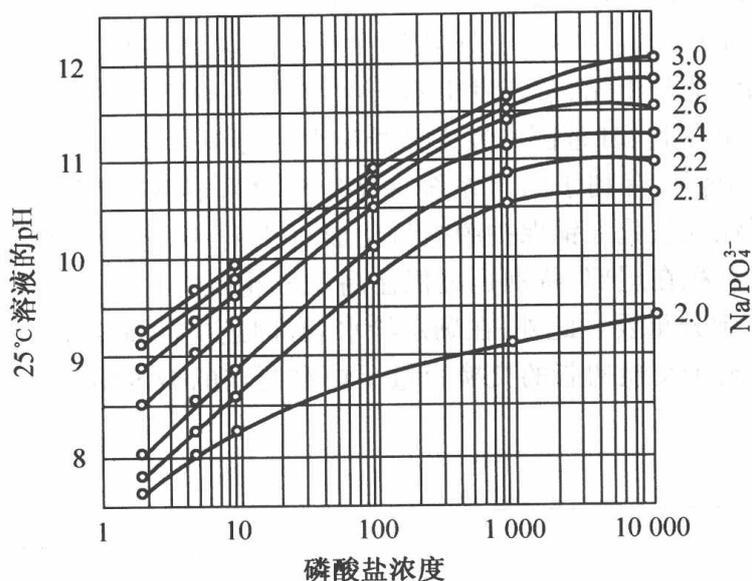


其 $\text{Na}^+/\text{PO}_4^{3-}$ 的值介于 2 ~ 2.2 之间;投加适量的 Na_2HPO_4 ,有



其 $\text{Na}^+/\text{PO}_4^{3-}$ 值 ≤ 2.2 ,且



图 6.20 磷酸盐溶液 pH 与 Na-PO₄ 克分子比的关系

此时,即使冷凝器有少量泄漏,产生的游离碱也可忽略。尽管如此,磷酸盐处理法还是不能完全避免蒸汽发生器传热管发生破损。

2. 全挥发处理(零固体处理)

为了消除蒸汽发生器传热管束的晶间腐蚀/晶间应力腐蚀,减少蒸汽发生器传热面和管板上的沉积物,减少生成酸性物质的可能性,自 20 世纪 80 年代起电厂采用以氨或胺作为碱剂控制 pH 的全挥发处理,以氨与联胺处理较多。选择胺作为蒸汽/水回路的 pH 控制剂需要考虑碱的强度、挥发性、热稳定性、回路设计与运行模式,以及潜在的健康风险和对环境的危害。可供选择的有机胺化合物不多,迄今最广泛采用的胺是吗啉。例如秦山三期 CANDU6 蒸汽发生器就采用吗啉-联胺全挥发处理。

表 6.19 给出了最常用的中性化合物。

表 6.19 可供选择的给水 pH 调节剂

化合物	相对碱度 $K_b \times 10$		
	72 °F	298 °F	338 °F
氨	20.6	6.9	4.6
环己胺	489	61	32
二乙基氨基乙醇	68	11.3	9.2
吗啉	3.4	4.9	3.8

选用哪一种 pH 调节剂与蒸汽发生器系统的性质与压力以及 pH 调节剂的特性有关。表中所列化合物环己胺碱性最高,吗啉的碱性则小得多。二乙基氨基乙醇与氨介于其中。

采用铁系给水系统的核电站,蒸汽发生器给水的最佳 pH 要求维持在 9.0~9.6 范围内,给水管路和热交换器管束在此 pH 范围内发生腐蚀最少。有铜合金材料的给水系统,给水 pH 建议控制在 8.8~9.1 范围内,有利于给水系统保持完整性和转移到蒸汽发生器的腐蚀产物最少。铜腐蚀源于金属铜或氧化亚铜保护膜被氧化成氧化铜,氧化亚铜和氧化铜会随蒸汽发生器产生的蒸汽转移并沉积在尾部,特别是沉积在高压气轮机叶片上,使电站的功率输出减少。因此,控制给水的 pH 十分重要。此外,在确定给水 pH 时还应注意给水 pH 大于 9.3 会大量消耗冷凝水净化系统中离子交换树脂的交换容量。炉水要求的碱度由氨或挥发胺提供,参见图 6.21 与图 6.22。

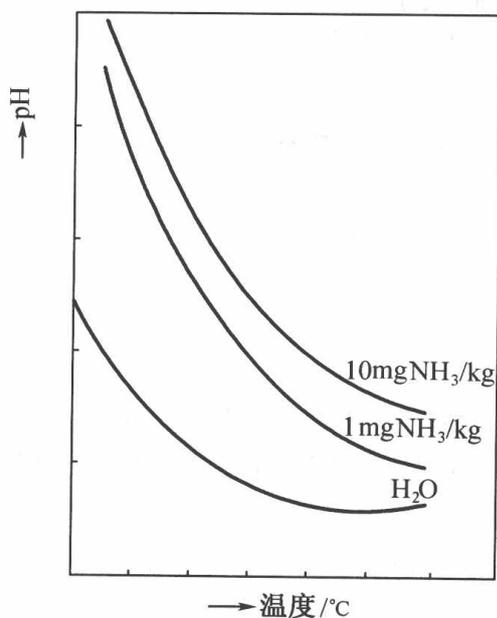


图 6.21 炉水 pH 与碱度(NH₃)的关系

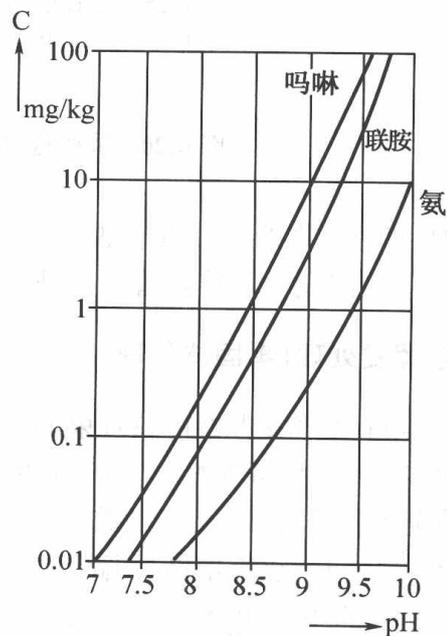


图 6.22 氨、联胺与吗啉作为碱化剂

从图中可以看到,随着温度升高离解的氢氧化铵减少,pH 随之降低,随温度升高 pH 与纯水接近。图 6.22 示出碱化剂浓度与 pH 间的依附关系。

由图可知,要达到既定的 pH,对不同碱化剂要求的浓度不同。达到 pH 9.5 要求氨浓度为 1 mg/kg,联胺需要 50 mg/kg 左右,而吗啉则需要 100 mg/kg。

给水中的胺会分解产生氨。不管氨是直接加到给水中的或是胺分解产生的,建议在铜合金换热管系统中氨浓度应限制在 0.5 ppm。即使在这种限制值下也常常有空气漏入系统中。

用胺做 pH 调节剂最为重要的是要考虑胺的分配比,即被蒸汽载带的胺的百分数与存留于炉水中胺的百分数的比值。为防止蒸汽发生器后非冷凝液管路腐蚀,最好使用汽-液分配

比高的胺。选择分配比使大部分胺留在炉水中的有机胺更为适用,将两种胺混合使用能起到防止各种腐蚀的作用。

德国于20世纪80年代采用高pH全挥发处理水化学管理模式,只注入联胺去除溶解氧维持蒸汽发生器内的还原条件。给水中铁浓度急剧减少,在很短的运行时间内给水中铁浓度达到1ppb或更低水平,转移到蒸汽发生器中的腐蚀产物量也因此减少。德国20世纪80年代新建的电厂全部采用高pH全挥发处理,蒸发器的腐蚀问题很少。每台蒸汽发生器每3年清除的沉积物为3~4kg。此外,给水中铁浓度减少也大大提高了蒸汽发生器的热性能。

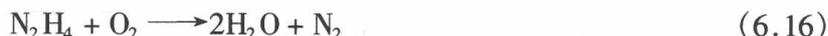
自20世纪90年代起,其他国家的二次侧水化学改良采用高级胺(吗啉 MorpHoline、乙醇胺 ETA、巯基丙酸 MPA、二甲胺 DMA、5-AP)处理,目的在于减少给水中的铁浓度。

3. 水化学参数

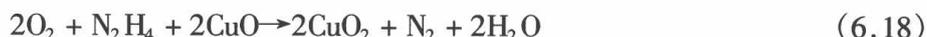
(1) 给水化学参数

① 溶解氧

利用联胺去除水中溶解氧的优点在于,不向给水中引入任何固体物质,与水中溶解氧反应时,虽然反应历程十分复杂,反应中间产物有过氧化物生成,但总的反应为化学定量反应,联胺与氧反应的质量比为1:1,反应产物是惰性的氮气和水,即



在温度25℃和70℃,此反应为化学定量反应,在实际运行中往往按过量0.1mg/kg投加。联胺的主要优点还表现在能钝化管道和管材的氧化区,可强化在金属表面生成氧化膜,即



按分子量计算,理论上1份联胺能钝化30份 Fe_2O_3 和10份 CuO ,剩余的联胺则保持在极低的浓度水平(20~100ppb),说明联胺不能完全清除溶解氧。不过,给水中存在微量溶解氧有利于防止流动加速的腐蚀(FAC)。

联胺清除氧的反应速率随温度和pH增加而增大。为了清除补给水和冷凝液中的溶解氧,补水中的联胺浓度水平应维持在氧浓度的2~3倍,由于试剂水溶液为空气饱和的,使冷凝液中氧浓度低于10ppb。如联胺投加过量,未反应的联胺在温度400°F以上将分解生成氨,即



在高温下联胺分解产生的氨会干扰控制炉水pH的氨或胺化合物的补充;过量的联胺分解会使氨浓度水平增加到足以引起铜合金发生明显的腐蚀。

联胺是一种理想的氧清除剂,但它是一种潜在的致癌物质,国外已将其注册为危险化学物质。为此,许多水处理公司已研发出其他化合物,如羧酰肼($\text{N}_4\text{H}_6\text{CO}$)和对苯二酚等取代联胺作为氧的清除剂和金属钝化剂。

② 阳离子电导率(图6.23)

阳离子电导率是表示水中存在的阴离子总量,其值与强阴离子总量分析结果相对应。电

导率是用水中的盐离子浓度间接测量的,它包含了在化学处理过程中添加的氨和离子杂质。

蒸汽发生器排污水电导率应满足化学规范所要求的运行范围。过高的电导率将产生腐蚀的危险。

③氯离子

氯离子可促进缝隙区非保护性的 Fe_3O_4 生成(凹陷腐蚀),并能引起 Inconel 合金的点腐蚀。因此,在提升功率时要严格控制氯离子含量,防止其浓集在某些部位的潜在危害。氯离子可在缝隙处形成酸性环境,这是促使 Fe_3O_4 增长的主要因素。水中存在还原性物质如 Cu^{2+} 和 Ni^+ 能促使在缝隙处形成酸性环境。

④硫酸盐

硫酸盐可引起 Inconel 合金的晶间腐蚀,也可促使 Inconel 合金发生点腐蚀,并能与氯离子一起促进缝隙中非保护性 Fe_2O_3 的增加。在传热条件下,硫酸盐会隐匿起来。因此,在提升功率之前应控制水中硫酸盐的含量。

⑤铁、铜

分别监测水中铁与铜的总量可定量判断腐蚀产物的转移和蒸汽发生器内淤渣的积累,以及给水系统的腐蚀情况。

⑥二氧化硅

二氧化硅可在汽轮机内沉积,也能形成硅酸盐沉积于蒸汽发生器内。一般规定 SiO_2 含量 ≤ 300 ppb。根据运行经验,在此浓度范围内不会引起材料腐蚀问题。

⑦杂质和悬浮物

我国核行业标准制定的功率运行期间给水的水化学参数列于表 6.20 中。

根据压水堆核电站功率运行、冷停堆和升温三种模式确定的水质参数限值以大亚湾核电站蒸汽发生器炉水水质为例列表说明(表 6.21,6.22,6.23,6.24)。

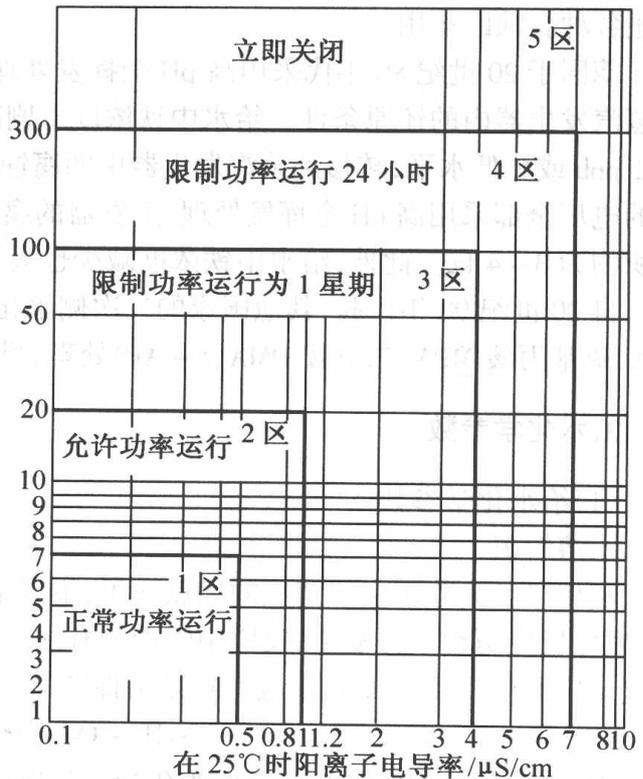


图 6.23 25 °C 时阳离子电导率

表 6.20 给水的水化学参数

水化学参数	控制范围	建议取样频率
pH(25 ℃)	9.3 ~ 10.0*	连续
阳离子电导率(25 ℃)/(μS/cm)	< 1.0	连续
钠/(mg/kg)	< 0.02	1次/天
pH 控制剂/(mg/kg)	取决于电厂选择 [▽]	1次/天
联胺/(mg/kg)	> 0.02	1次/天
溶解氧/(mg/kg)	< 0.005	连续
铁/(mg/kg)	< 0.01	1次/天
铜/(mg/kg)	< 0.005	1次/周

* : 此范围适用于凝水、给水和蒸汽系统内流体不与铜或钢合金接触的情况。

▽ : 根据电厂选择选择的 pH 控制剂确定其控制范围, 将 pH 控制在规定的范围内。

表 6.21 正常功率运行工况下水质指标

参数	给水		排污水	
	控制值	期望值	控制值	期望值
pH(25 ℃)	9.3 ^{+0.4} _{-0.2}	9.3 ^{+0.4} _{-0.2}	8.0 ~ 9.6	8.5 ~ 9.6
阳离子电导率(25 ℃ μS/cm)	—	—	< 1.0 < 0.02	< 0.5 < 0.005
钠离子/(mg/kg)	按 pH 要求	—	—	—
联氨/(mg/kg)	[O ₂] + 0.000 5	[O ₂] + 0.000 5	—	< 0.03
氯化物/(mg/kg)	—	—	—	< 0.005
溶解氧/(mg/kg)	< 0.005	< 0.005	—	< 1.0
二氧化硅/(mg/kg)	—	—	—	—
铁/(mg/kg)	—	< 0.010	—	—
铜/(mg/kg)	—	< 0.005	—	< 1.0
悬浮固体/(mg/kg)	—	—	尽可能大	—

表 6.22 冷停堆/湿保养(蒸发器水样)控制参数

参数	正常取样频度	正常值	行动基准值	升温前的值
pH(铁体系) 25 ℃	3/每星期	9.8 ~ 10.5	< 9.8	> 9.0
pH(铁/铜体系) 25 ℃	3/每星期	9.8 ~ 10.5	< 9.8	8.5 ~ 9.2
联胺/ppm	3/每星期	75 ~ 200	< 75	—
钠/ppm	3/每星期	≤ 1 000	> 1 000	≤ 100
氯离子/ppm	3/每星期	≤ 1 000	> 1 000	≤ 100
硫酸盐/ppb(SO ₄ ²⁻)	3/每星期	≤ 1 000	> 1 000	≤ 100

表 6.23 蒸汽发生器热态湿保养控制参数

参数	正常取样频度
pH(25 °C)	10.0 ~ 10.5
pH(35 °C)	9.7 ~ 10.5
氯/ppm	< 0.5
NH ₃ 或吗啉/ppm	按需要
联胺/ppm	75 ~ 200
溶解氧/ppm	< 0.1

表 6.24 升温(给水取样)控制参数

参数	正常取样频度	正常值	行动基准值
溶解 O ₂ /ppb	每天	≤ 100(充水时)	> 100(充水时)
联胺/ppb	每天	≥ 3 × O ₂	< 3 × O ₂

(2) 排污水化学参数

二回路中清除杂质和悬浮物有两种办法:过滤和排污。

蒸汽发生器排污参数与电站的安全、效率和材料性能密切相关,是蒸汽发生器排污的关键性化学参数。蒸汽发生器在不同工况、不同的二次侧流量下进行连续排污,排污水经精细过滤、阳离子交换/阴离子交换、混床除盐和过滤截留破损树脂颗粒后返回冷凝器继续使用。由于工况复杂和影响较大,许多国家对蒸汽发生器排污采用越来越严格的技术规定,特别是对应力腐蚀开裂敏感的合金 600。

在每个冷凝器内都有一个磁性-机械联合式过滤器,能过滤去除大于 5 μm 的固体杂质和悬浮物。

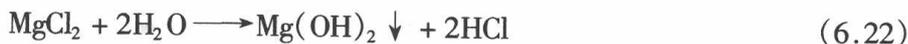
根据疏散原理,蒸发器连续排污将起到净化作用。排污可以去除回路中产生的一部分腐蚀产物和悬浮物。

冷凝器泄漏使二回路凝结水中进入不挥发的盐(NaCl, MgCl₂ 等),这些盐将沉积在蒸发器内,直到按下列关系达到平衡浓度:

$$D_{\text{泄漏}} \times C_{\text{泄漏}} = D_{\text{排污}} \times C_{\text{排污}} \quad (6.21)$$

式中 $D_{\text{泄漏}}$, $D_{\text{排污}}$ 为冷凝器的泄漏量和蒸发器的排污流量; $C_{\text{泄漏}}$, $C_{\text{排污}}$ 为冷凝器泄漏海水中盐的浓度和蒸发器排污的盐浓度。

由于温度的作用,海水中某些盐分会自动分解,如氯化镁转变为盐酸:



当蒸发器中进入海水后,将引起阳离子电导率增加,钠和氯化物含量增加,将带来下列危害:

- ① 蒸发器传热管应力腐蚀的危险增加;
- ② 含盐量增加提高了二回路管道和设备的腐蚀速率;

③水的酸化使有限的 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 保护层被酸化;

④水垢积聚,热传导性能恶化。

运行时根据表 6.25 所示钠离子含量来限制运行时间,直到停止运行。将钠值与阳离子电导作比较可说明 pH/NH_3 失调的原因。通过对钠的监测可探测冷凝器泄漏和来自冷凝液净化装置的杂质。

表 6.25 凝水的水化学参数和建议取样频率

化学参数	控制范围	建议取样频率
阳离子电导率(25℃ $\mu\text{S}/\text{cm}$)	< 1.0	连续
钠/(mg/kg)	< 0.02	1次/天
溶解氧/(mg/kg)	< 0.1	连续

运行经验表明,如果有较大量的海水通过有缺陷的冷凝器传热管进入蒸汽发生器,而又未能立即停止使用已污染的给水,有可能在短期内对堆蒸汽发生器传热管起严重的破坏作用。因此,滨海核电站都增设凝结水除盐装置。该装置可以根据凝结水的水质情况灵活安排停止或投入运行,对延长蒸汽发生器使用寿命起重大作用。表 6.26 列出不同国家蒸汽发生器排污化学与行动水平的技术规定。

表 6.26 不同国家蒸汽发生器排污化学与行动水平的技术规定

No	行动水平	法国 PWR		印度 PHWR		
		$\chi/\mu\text{S}/\text{cm}$	Na/ppb	$\chi/\mu\text{S}/\text{cm}$	Na^+/ppb	Cl^-/ppb
正常运行	< 0.5	< 3	< 25	≤ 0.5	< 1	—
	容许运行没有时间限制	< 1	< 10	—	—	—
	1个月 360 h	0.6 ~ 1.0	10 ~ 20	—	—	—
	1周	< 4	< 50	25 ~ 50	0.5 ~ 2	1 ~ 5
	24 h	≤ 7	≤ 150	50 ~ 150	2 ~ 5	5 ~ 10
	紧急停堆	> 7	> 15	> 150	> 5	> 10

我国核行业标准规定的功率运行期间蒸汽发生器排污水的水化学参数列于表 6.27 中。

表 6.28 列出我国核行业标准对蒸汽发生器在冷态水压试验/冷态湿保养、热态功能试验/热停堆/热备用以及启动期间排污水的水化学参数。

表 6.27 蒸汽发生器排污水化学参数

水化学参数	控制范围	建议取样频率
pH(25 ℃)	9.0 ~ 10.0	连续
阳离子电导率(25 ℃)/(μS/cm)	< 1.0	连续
钠/(mg/kg)	< 0.02	连续
氯离子/(mg/kg)	< 0.08	1次/天
硫酸根离子/(mg/kg)	< 0.02	1次/天
溶解氧/(mg/kg)	< 0.005	1次/天
二氧化硅/(mg/kg)	< 1.0	5次/周
悬浮固体/(mg/kg)	< 1.0	1次/周

表 6.28 蒸汽发生器在不同工况下排污水的水化学参数

水化学参数	控制范围		
	冷态水压试验/ 冷态湿保养	热态功能试验/ 热停堆/热备用	从热备用启动
pH(25 ℃)	10.0 ~ 10.5	9.0 ~ 10.0	8.8 ~ 10.0
阳离子电导率(25 ℃)/(μS/cm)	—	< 0.2	< 2.0
钠/(mg/kg)	—	—	< 0.1
氯离子/(mg/kg)	< 0.5	< 0.15	< 0.5
硫酸根离子/(mg/kg)	75 ~ 200	—	—
溶解氧/(mg/kg)	< 0.1	< 0.005*	< 0.005*
二氧化硅/(mg/kg)	—	< 1.0	—
悬浮固体/(mg/kg)	—	< 1.0	—

* :热态功能试验、热停堆、热备用以及热备用启动工况中溶解氧浓度的规定值可以作为期望值加以控制。

我国大亚湾核电站蒸汽发生器排污水化学控制参数分别列于表 6.29 与表 6.30 中。

表 6.29 大亚湾核电站蒸汽发生器排污水水化学和物理性质

参数	水压试验湿保养	热工能试验		从热备用启动		正常功率运行	
	控制值	控制值	预期值	控制值	预期值	控制值	预期值
pH(25 ℃)(Cu - NH ₃)	10.0 ~ 10.5	8.8 ~ 9.6	8.8 ~ 9.2	8.8 ~ 10.0	8.8 ~ 10.0	8.0 ~ 9.6	8.5 ~ 9.0
pH(25 ℃)(Cu - 吗啉)	10.0 ~ 10.5	8.8 ~ 9.7	8.8 ~ 9.3	8.8 ~ 10.0	8.8 ~ 10.0	8.0 ~ 9.7	8.5 ~ 9.3
pH(35 ℃)(Cu - NH ₃)	10.0 ~ 10.5	9.1 ~ 9.6	9.1 ~ 9.6	8.8 ~ 10.0	8.8 ~ 10.0	8.0 ~ 9.7	8.5 ~ 9.7
阳离子电导率/(μS/cm)	—	< 7	< 1	< 7	< 1	< 1	< 0.5
25 ℃	—	< 7	< 1	< 7	< 1	< 1	< 0.5
钠/ppm	—	< 0.30	< 0.20	< 0.30	< 0.020	< 0.020	< 0.005

表 6.29(续)

参数	水压试验湿保养	热工能试验		从热备用启动		正常功率运行	
	控制值	控制值	预期值	控制值	预期值	控制值	预期值
氯/ppm	<0.5	—	<0.08	—	<0.08	—	<0.03
NH ₃ 或吗啉/ppm	需要的量	—	—	—	<10.0	—	—
联胺/ppm	75~200	—	—	—	—	—	—
溶解氧/ppm	<0.1	—	<0.005	—	<0.005	—	<0.005
硅/ppm	—	—	<1	—	<5	—	<1
悬浮固体/ppm	—	—	<1	—	—	—	<1

表 6.30 升温(蒸发器排污水样)控制参数

参数	正常取样 频度	正常值	行动基准值	功率提升	
				到 >5% 以前值	到 >30% 之前值
pH(铁体系)	连续	>9.0	<9.0	—	>9.0
pH(铁/铜体系)	连续	8.5~9.0	>9.2<8.5	—	8.5~9.0
阳离子电导率	连续	≤2.0	>2.0	≤2.0	≤0.8
μS/cm	≤5				
溶解 O ₂ /ppm	每天	≤5	>5	—	—
钠/ppb	连续	≤100	>100	≤100	≤20
氯离子/ppb	每天	≤100	>100	≤100	≤20
硫酸盐/ppb	每天	≤100	>100	≤100	≤20
硅/ppb	—	—	—	—	≤300

6.4.2 美国压水堆核电站二回路水化学控制进展

1. 克分子比控制(MRC)

通过控制炉水中阴离子与阳离子的比值来控制缝隙的局部 pH。由于局部缝隙化学不能直接测量,电站运行期间运行人员根据隐匿再现(hideout return)化学优化克分子比。美国压水堆电站普遍执行克分子比控制导则对二回路进行水化学管理。

2. 提高联胺

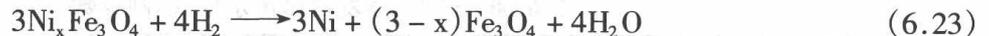
规定在最终给水中联胺浓度应小于 100 ppb,使最终给水保持还原条件。在氧化条件下蒸汽发生器的腐蚀会加速。为保证联胺完全发挥作用,应检测给水与排污水中还原性铁(Fe₂O₃)与还原的铁(Fe₃O₄)的相对份额。Fe₂O₃ 与其他还原性金属氧化物所占的百分比高说明是氧化

条件。蒸汽发生器运行期间提高联胺水平能维持还原条件。

3. 启动与停堆化学

根据经验数据得出,堆启动期间,如蒸发器中存在氧化条件,许多晶间应力腐蚀裂纹(IGSCC)会增长。美国电力研究院(EPRI)对这方面的研究工作做进一步评价后,预计对启动和停堆化学的要求更加严格。

优化停堆化学能明显降低停堆期间的辐射剂量率,以 380MW 的 Beznau 压水堆电站为例,20 世纪 80 年代初 Beznau 电站即采用了停堆化学技术规定并不断进行改进。2005 年基于控制溶解一回路设备表面形成的尖晶石型氧化膜(其中含有少量镍和铬)和溶解金属镍,对停堆化学实施了优化,将酸-还原阶段与酸-氧化阶段截然分开,两个阶段发生的化学反应如下:



停堆第一阶段要增加硼酸(达到约 2 500 mgB/kg),同时维持氢的浓度(DH > 2 mg/kg)形成酸-还原条件使镍-铁尖晶石型氧化膜溶解,部分镍还原为金属镍,但并未溶解。在此阶段只有部分铁和 Co-60 溶解。

在温度 160 °C 或 DH < 2 mg/kg 的条件下,容积控制箱应开始通风除气,除气时间应尽可能短,防止金属镍的逆反应生成氧化镍。

第二阶段由酸-氧化阶段控制,在温度约 80 °C 和 DH < 1 mg/kg 条件下加入 H₂O₂。此时,金属镍和 Co-58 以及剩余的铁和 Co-60 都溶解在堆水中,通过堆回路净化系统去除。堆冷却 15 小时后投加 H₂O₂ 数次,总投加量一般约为 30 ~ 35 L H₂O₂ (30%)。

经 12 ~ 15 小时冷却后冷却剂温度降至 45 °C,净化系统连续运行 8 小时实施优化的停堆化学。成功地去除镍与 Co-58 以及铁与 Co-60 最关键的措施是将两个阶段严格分开。

采用年度停堆化学比燃料循环若干次后去污有更多优点,既能选择性的释放核素钴,又能轻微地处理一回路设备表面,使材料保持良好的完整性,与此同时放射性废物量也明显减少。

4. 在二回路采用有机胺减少铁转移

乙醇胺能有效控制 pH 从而减少核电站配套子项中碳钢腐蚀。当今,美国有 80% 的电站使用胺、二甲基胺、乙醇胺、甲氧基丙胺和吗啉来控制 pH。吡咯烷正在电厂试验阶段。在 EPRI 制定的水化学导则指导下,各电站依据使腐蚀产物向蒸发器转移量最少优化 pH 控制程序。使用高级胺就是从回路系统进行化学控制的良好示例。此外,控制腐蚀产物的一项新的创意是使用有机分散剂提高排污去除效率和减少腐蚀产物在蒸汽发生器表面的沉积。

乙醇胺(ETA)具有低挥发性、强碱性、低热分解率的特点,在高温下 pH 也很少偏离(在水的沸点仍为碱性),作为 pH 控制剂比氨优越;其次,在回路蒸汽发生器温度下,ETA 的蒸汽压比氨低,当水蒸气转为水相时,可提高液相中的氨浓度,减少腐蚀。目前世界上已有 60% 以上的核电站应用 ETA 代替 NH₃ 调节二回路水的 pH。ETA 作为二回路水化学 pH 控制剂,使系统

中铁含量下降 20% ~ 30%,汽水两相流区域铁含量下降 50%,显著抑制了蒸汽发生器传热管和二回路材料的各种类型腐蚀,大大降低了 SG 二次侧的腐蚀产物沉积量,对延长 SG 使用寿命、提高在役核电站的经济性、减少停堆维修时间、保证核电站功率稳定方面起到重要作用。

但在若干座采用 ETA 的压水堆电站发现离子交换树脂堵塞问题。实验室试验与批式试验现象显示,在 60 °C 下增加树脂 - 氨接触时间使树脂损伤更严重并产生更多的总有机碳和阴树脂的传质系数减小。研究表明,阴树脂动力学恶化和树脂氧化生成的芳香酸之间存在着密切的关系。随着 pH 控制剂结构改变对阴树脂的影响也发生变化,乙醇氨包含两个可能的反应性官能团(乙醇与氨终端),pH 控制剂的氨终端链对树脂上的苯甲基碳起破坏作用,树脂的活性点被甲基官能团封锁在乙醇终端或在氨氮处,甲基化的乙醇胺衍生物将大大恶化阴树脂的动力学行为,并认为乙醇胺的胺终端是使树脂降解的罪魁祸首。测量氧化 - 还原电位得到的数据显示出 pH 控制剂同阴树脂释出的强氧化性物质导致阴树脂破坏。扫描电镜 (SEM) 分析结果证明,在阳树脂与阴树脂之间,阴树脂物理变质和阳树脂碎屑转移到阴树脂上,他们之间存在协同效应。阳树脂碎屑堵塞了阴树脂球。

5. 硼酸处理 (BAT)

在 20 世纪 80 年代末为控制蒸汽发生器凹陷和抑制晶间应力腐蚀采用硼酸处理。在氨或吗啉条件下,Fe₃O₄ 与硼酸发生反应提高了 Fe₃O₄ 保护层对金属的保护性,同时也增加了氨/吗啉 - 硼酸体系的缓冲能力,使之能防止或至少减少凹陷腐蚀和晶间腐蚀应力开裂。最近的静态高压釜试验表明,氧化钛抑制苛性晶间应力腐蚀的作用更强,因为钛化合物的溶解度极低,很难穿透结垢的缝隙。蒸发器在化学清洗后缝隙被塞满前立即使用钛基的抑制剂会产生更大的效果。美国已有若干座电站使用了氧化钛。加抑制剂的潜在效益和 BAT 处理一样,大大超过了恶化风险的负效应。

6. 控制参数与诊断参数控制

美国 EPRI 指定的蒸汽发生器水化学导则中规定了各种工况下的控制参数,如冷停堆/湿保养,热启动/热停堆的给水和排污水水质指标,功率运行下的给水和排污水水质指标以及凝结水的水质控制指标。如果超过了规定的参数限值,蒸汽发生器传热管束便存在潜在的腐蚀性,因而必须严格控制参数限值。

诊断参数对水化学管理的有效性和证明水化学工况十分重要。对某些水化学参数应严加控制,而对有些参数只严加监测和及时分析评价,作出早期诊断,采取纠正措施,对蒸汽发生器水化学实施最佳管理。

这里以 EPRI 指定的控制参数与诊断参数为例予以说明,具体如表 6.31 所示。

表 6.31 控制参数与诊断参数

控制参数		诊断参数		
参数	限值/($\mu\text{g/L}$)	参数	规定	
给水取样	氧	< 5	钠	连续监测
	联胺	> 100	硼	按要求
	铁	< 5	阳离子电导率	连续监测
	铜	< 1		
排污取样	钠	< 20	隐匿返回评价	每次计划停堆时测定 1 次
	氯	< 20	阳离子/阴离子	控制防止缝隙形成高酸或高碱
	硫酸盐	< 20	硅	考虑缝隙化学、蒸汽质量和杂质来源
	阳离子电导率	< 0.8 $\mu\text{S/cm}$		

6.5 CANDU 重水堆的水化学管理

CANDU 堆以天然铀作燃料,重水作冷却剂。重水在高压下通过堆(由不锈钢卧式圆筒,称为排管容器组成)的燃料通道将铀裂变产生的热量传送给水-汽循环系统(热量传送给轻水产生蒸汽,冷却剂返回到燃料通道入口)。慢化剂系统与冷却剂系统在排管容器中严格分开,保持在低温、低压下运行。以重水作慢化剂将核裂变产生的中子减速慢化为热中子。慢化剂则循环通过系统被冷却和净化并控制调节反应性的可溶性中子吸收剂的浓度。加压重水堆的流程示于图 6.24 中。

所有反应堆回路化学控制的主要目标均定位在将腐蚀减至最小、保持较低的辐射场和保护系统的完整性。从 CANDU 堆经历 20 个日历年和在加拿大原子能有限公司与加拿大电力公用事业持续不断研发超过 90 个堆年的运行经验表明,材料选择、水化学管理、运行参数(如压力、温度)、辐射效应与辐射场之间的相互关系对优化水化学管理十分重要。

6.5.1 主冷却剂回路

主冷却剂系统中采用锆合金作为压力管材和燃料包壳,400 系列钢用作压力管的终端配件,碳钢用于管路系统和容器外壳,镍合金用于蒸汽发生器传热管和其他热交换器。对此系统水化学控制的主要要求包括以下方面:

①冷却剂中溶解氧含量最少,保证锆合金腐蚀处于可接受的低腐蚀速率,同时避免碳钢点腐蚀和奥氏体合金的应力腐蚀破裂;

②冷却剂保持碱性条件,使不锈钢的腐蚀速率降低到可接受的水平,同时使腐蚀产物的迁

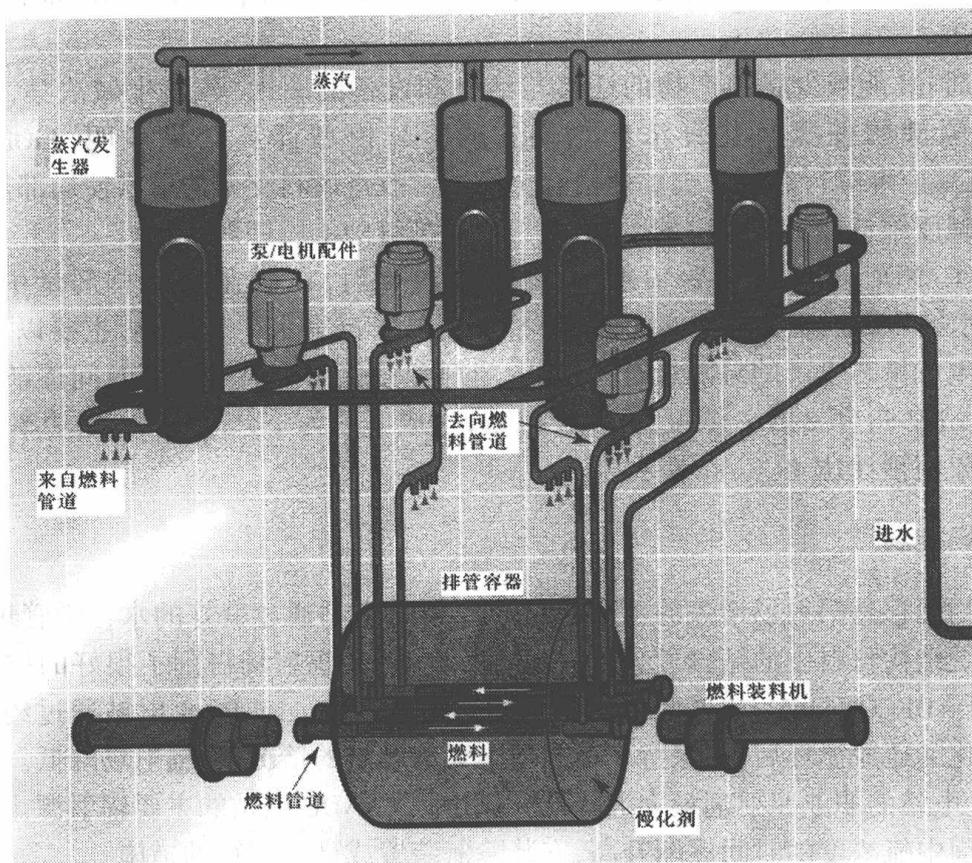


图 6.24 加压重水堆的简单流程图

移和活化降到最低。

如何满足此两项基本要求,叙述如下。

1. 溶解气体

加氢抑制冷却剂中的辐解氧。氢加入主冷却剂后发生同位素交换生成溶解性氘。氘浓度需维持在 3~10 ml/kg,使溶解氧减少至可接受的低水平。根据 Zr-Ni 合金压力管发生破裂的原因之一是氢化物沉积在压力管的弯曲连接部位的经验,为谨慎起见,任何来源的氢化物(氘化的)沉积风险都应降到最低,因此推荐冷却剂中的溶解氘保持在可接受范围的下限,溶解氧保持在低浓度水平。

2. 碱度

向冷却剂中加入氧化锂,使锂浓度为 1 mg Li/kg D_2O ,相当于轻水在室温下的 pH 10.15 (在重水中,相应的物理量是 pD,实际则用“表观 pH”来测量,原因是采用了用轻水溶液标定的 pH 计来测量重水溶液。“表观 pH”是轻水 pH 加上 0.3,而实际的 pD 是“表观 pH”加 0.4)。重水溶

液的 pH 指的是“表观 pH”。因此,重水溶液中 1 mgLi/kg D₂O 的 pH 为 10.15,推荐的碱度范围为 10.3~10.8。

高冷却剂 pH 能减少腐蚀产物的迁移与活化和设备的腐蚀,若发生碱浓集,则会加重腐蚀。局部缝隙沸腾使氢氧化锂浓度增高。试验与模型计算结果表明, LiOH 浓度大于 0.1 mol/L,在反应堆运行温度下会加速锆合金腐蚀。改进燃料支架的形状使局部热通量降低,同时建议将碱度维持在容许范围的下限,来解决局部缝隙沸腾问题。

氚也是 CANDU 电站的主要辐射源,能增加内照射,在职业照射总剂量中约占 25%。PHWR 型重水堆从破损燃料棒泄漏的氚很少,氚主要来自重水中氚活化,主要以 HTO/DTO 形态出现。氚生成量与生产的总能量有关,在冷却剂和慢化剂中氚浓度随时间逐渐升高。例如 Atuch 1 号电站 1988 年 8 月氚浓度为 14.7 Ci/kg,生成率约为 1~2 Ci/(kg·满功率年),运行 30 年的浓度上限值预计达 40 Ci/kg 左右。

3. 辐射场控制

腐蚀产物运移是辐射场增大的主要原因。CANDU 电站通过良好的水化学管理,减少一回路冷却剂系统结构材料中的钴含量和改进系统的设计,使辐射场得到了很好的控制。新的去污技术(CAN-DECON(TM))也使辐射场的剂量率降低。Douglas Point 电站通过约 600 有效满功率天数氧化-还原循环后,在保持冷却剂基本无溶解氧的情况下,辐射场降低。辐射场降低也使 CANDU 电站的职业照射剂量大大降低。氚也是 CANDU 电站的主要辐射源。由于在主冷却剂和慢化剂中氚浓度随时间逐渐升高,安装除氚装置或许是划算的措施。

1981 年在 8 座商用 CANDU 电站控制所有辐射源, Pickering “A”和 Bruce “A”的职业照射剂量最低,以每单位发电量计算,平均为 0.28 rem/(MW(e)·a)。

从降低辐射剂量出发,除利用水化学控制减少裂变产物释放,活化腐蚀产物的运移与沉积外,还应关注 PHWRs 不停堆换料的特点,此时沉积腐蚀产物的活化和活化产物释放二者均十分重要,有些情况下后者代表相当大部分的总钴活度。

活化腐蚀产物以溶解的、不溶解的和胶体的形态遍及一回路冷却剂系统。这些活化产物进入堆芯材料表面的氧化物层构成辐射场。冷却剂化学,特别是 pD 对腐蚀产物离子态(通过溶解度效应)、胶体(通过 Zeta 电位变化)和颗粒物(通过颗粒大小及其组成的变化)的运移起到关键作用。

6.5.2 慢化剂

主冷却剂与慢化剂系统分开,使主冷却剂化学维持在恒定的、优化的条件下。慢化剂吸收的热量则源于慢化快中子和少量热量由热压力管传给慢化剂。

氮作为慢化剂系统的覆盖气体原因在于,它是一种惰性的气体,并且不会被中子活化。排管容器中的重水慢化剂在射线作用下辐射分解生成氘和氧,覆盖气用于防止这些气体积累,通

过催化使其复合生成重水。

慢化剂净化系统的作用在于维持 D_2O 的纯度,使辐射分解最小,防止覆盖气体中产生过量的氘;通过去除 D_2O 中的杂质和控制 pH 使设备腐蚀最小;根据反应性的需要减少可溶性毒物硼与钷以及在第二停堆系统运行后去除可溶性毒物钷。

1. 反应性控制

硼以硼酐的形式溶解于重水中,作为长期的补偿毒物。在第一年运行期间硼浓度达到 4 mg/kg 来抵消初始装料的过剩反应性。随后保持在 0.4 mg/kg 作为防止因装料机失效可能导致停堆的安全保障。

钷以硝酸盐溶液形式加入重水中,浓度达 1 mg/kg,作为短期毒物补偿堆中毒物燃尽或长期停堆后燃料中缺少的 $Xe-135$ 氙毒。CANDU 电站第二停堆系统(SDS-2)也使用钷作为毒物。系统设计使进入其中的所有中子能有效地被吸收。为此,所需天然钷的浓度为 2 g/kg,有效同位素为 $Gd-155$ 和 $Gd-157$,丰度分别为 14.7% 和 15.7%,中子吸收截面分别为 5.8×10^4 b 和 2.4×10^5 b。停堆注入钷后,硝酸钷均匀地分散在系统中,平均浓度约为 16 mg/kg,其负反应系数约为 450 mK, $mK = 10^{-5}$ 。

2. 辐解

与慢化剂重水接触的覆盖气体氘要求氘浓度的控制上限为 4%。这就意味着慢化剂中不能保留足够的溶解氘抑制水的辐解。因此,由辐解产生的氧和氘在源头通过保持慢化剂纯度加以控制。即使如此,这些气体仍以缓慢的速率传送到覆盖气体氘气中,通过催化复合器保持氘浓度低于 1%。

电站的运行经验表明,由于杂质如有机物、溶解空气和氮气的存在,使净辐解产额增加。这些杂质从溶液中清除 OD 自由基,由此干扰了再复合反应,导致氧的净产额较低,氘的净产额较高。其他易于氧化的物质会产生类似的效应。故保持慢化剂水中不含有这类杂质十分重要。

硝酸根离子本身会提高辐解产额。动力堆的试验结果表明,硝酸(在慢化剂中如果有空气或氮气侵入可通过辐解生成硝酸)作为辐解氘与氧的促进剂,比中性硝酸盐更为重要。由此可以预计,在用硝酸钷控制反应性期间,覆盖气体中的氘浓度增加更为频繁,而且已经证明反应堆启动是控制慢化剂化学的一段特别敏感的时间。即使如此,覆盖气体中的氘浓度也未超过管理限值。慢化剂和覆盖气系统的物理参数对于控制慢化剂及其氘覆盖气体之间的气体迁移也十分重要,其必须保持在最佳状态,尤其是在堆启动期间。

6.5.3 腐蚀

奥氏体不锈钢和高镍合金在反应堆工作温度下,金属表面主要由 Fe_3O_4 和铁酸镍(一般为

$\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$)组成的氧化膜,在不同运行工况下金属氧化物释放量不同。冷却剂在 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 下, Fe_3O_4 溶解度最小的最佳 pD 值为 6.9,铁酸镍的最佳 pD 为 7.5。

奥氏体不锈钢表面(如主要密封处)一般沉积 NiCr_2O_4 型氧化物,使不锈钢钝化并对还原性金属腐蚀不敏感。奥氏体 Cr-Ni 钢的行为类似,在 PHWR 运行工况下金属释放率很小,但存在选择性腐蚀,最主要的是点腐蚀、缝隙腐蚀和应力腐蚀开裂。Incoloy 800 合金表面生成的氧化物一般为双层结构,内层组成与基体金属有关,外层富含铬。

材料腐蚀除冷却剂中存在腐蚀剂外,更重要的是同时存在氧和氯离子。燃料棒包壳的 Zr-4 合金表面在高温水中形成氧化膜,即



阴极释出的氢一部分被金属吸收。Zr-4 合金的腐蚀率与冷却剂温度、氧化性、氧化膜厚度和中子通量密切相关。氧化膜厚度超过临界厚度,氧化速率急剧增加。水中 H_2 浓度控制氧化物生长、反应速率和氢的生成量。在某些工况下,由于锆合金吸附过量的氢会生成氢化物沉淀,锆合金出现氢脆的现象。

总之,控制慢化剂系统材料锆合金与不锈钢腐蚀的参数包括以下几个:

- ①杂质浓度,特别是 Cl^- 和 F^- 离子浓度;
- ②覆盖气中氮的浓度,氮在辐射照射下会生成硝酸;
- ③溶解氧与氘,二者分别会增加不锈钢腐蚀率和使锆氢化。

此外,CANDU 堆的组装部件随着运行时间的延续会发生老化。中子辐射脆化、应力腐蚀开裂(SCC)、腐蚀、侵蚀、疲劳等可能是导致材料老化的主要机制。

敏化的合金、残余应力和腐蚀性环境结合在一起会发生应力腐蚀开裂。奥氏体 304 L 型不锈钢在含有氯离子的环境中对 SCC 敏感,提高温度和有氧存在时会加剧这种材料的应力腐蚀开裂。堆运行期间,奥氏体 304 L 不锈钢设备暴露在重水慢化剂和屏蔽冷却去离子水中。慢化剂与去离子水均保持高纯状态,氯离子含量很低。慢化剂 D_2O 辐解产生的氧无法消除。在只有溶解氧、不存在氯离子的情况下,不可能引发 304 L 材料的应力腐蚀开裂。低温的慢化剂可进一步减少发生 SCC 的可能性。屏蔽冷却用去离子水系安全脱氧的,pH 控制在保护碳钢不遭受腐蚀。

重水慢化剂为化学高纯水, pH_a 一般维持在 $4.5 \sim 7$,防止钼盐水解和沉淀。由于辐解作用,慢化剂中溶解氧含量大于 $1\text{ ml/kg D}_2\text{O}$,此浓度无法消除。溶解氧浓度在此高水平下会腐蚀碳钢。因此,CANDU 堆中全部暴露在慢化剂或覆盖气中的组装设备材料均为 304 L 不锈钢或锆-2 合金。

去离子的高纯水的 pH_a 一般维持在 10 和 10.5。溶解氧浓度可控制并维持在极低的浓度水平。水通过锂型离子交换树脂循环的化学控制产生所要求的碱度,同时去除氯离子和腐蚀产物。溶解氧则通过与碳钢反应和水辐解生成的氢的作用被清除。

6.5.4 二次侧水化学

所有蒸汽发生器传热管破损事故都将导致放射性物质从主回路冷却剂系统进入蒸汽发生器二次侧水中,需要停止运行来定位和修补破损管路。对于 CANDU 核电站,蒸汽发生器传热管发生任何损伤都将造成重水流失的经济惩罚。对蒸汽发生器传热管破损事故的年度评论结果表明,到 1980 年末运行的核电站中出现某种形式的蒸汽发生器传热管故障的电站占 60% 以上,全部蒸汽发生器传热管都发生破损的为 1.65%。几乎所有的故障都归属于二次侧水化学条件与偏移。为了使进入蒸汽发生器的不溶性物质和溶解性杂质减到最少,需要做到以下几点:

(1) 采用全挥发处理,使用氨或吗啉控制 pH,同时在给水系统的热端投加过量的联胺去除残留的溶解氧,并保证在蒸汽、冷凝液与给水系统中有剩余的联胺,使不溶解的腐蚀积垢向蒸汽发生器中转移最少。

(2) 在给水系统中包含一台除气器。

(3) 使用高质量补水,钠含量低于 $15 \mu\text{g}/\text{kg}$,氯离子含量低于 $20 \mu\text{g}/\text{kg}$,总硅含量低于 $20 \mu\text{g}/\text{kg}$,电导率小于 $0.02 \text{ mS}/\text{m}$ 。

(4) 在蒸汽、冷凝液和给水系统避免使用铜合金。

(5) 冷凝器采用钛管、双层管板,中间有加压间隙和在线清洗管路。

理论和试验室研究结果表明,蒸汽发生器二次侧水侵入湖水或河水只测量到挥发性化学物质,将使 pH 升高,而海水侵入则将降低 pH。此外,采用全挥发处理时,侵入海水会引起蒸汽发生器传热管束发生点腐蚀,利用协调的磷酸盐处理可终止腐蚀。

表 6.32, 6.33 与 6.34 分别列出秦山 CANDU6 重水堆主冷却剂与主慢化剂系统和二回路的主要水化学指标,以供了解重水堆与压水堆水化学的不同特点。

表 6.32 主冷却剂系统(PHT)和主慢化剂系统(MOD)主要水化学指标

控制指标	PHT	MOD
氯/ $(\mu\text{g}/\text{kg})$	< 200	< 100
溶解氖/ (cc/kg)	3 ~ 10	< 3
溶解氧/ $(\mu\text{g}/\text{kg})$	≤ 10	—
$\text{D}_2\text{O}\%$ (wt)	$\geq 98.5\%$ (wt) (> 99.1% (wt) PU peak)	> 99.75% (wt) (MOD 与 PH_T 的 D_2O 浓度差 > 0.61% storm)
锂/ (mg/kg)	0.35 ~ 1.40	—
悬浮固体/ (mg/kg)	< 0.1	—
硼/ (mg/kg)	—	< 1 (运行初期 < 10)
电导率(25 $^\circ\text{C}$, $\mu\text{S}/\text{cm}$)	9 ~ 36	≤ 1.0
pH_a (25 $^\circ\text{C}$)	10.2 ~ 10.8	4.5 ~ 6.5

表 6.33 正常功率运行期间秦山 CADU6 蒸汽发生器炉水水质指标

参数	控制值	期望值
pH(25 °C)	9.0 ~ 10.0	9.4 ~ 10.0
阳离子电导率(25 °C)/($\mu\text{S}/\text{cm}$)	—	—
钠离子/($\mu\text{g}/\text{kg}$)	≤ 71	≤ 2
氯离子/($\mu\text{g}/\text{kg}$)	≤ 100	≤ 5
硫酸根/($\mu\text{g}/\text{kg}$)	≤ 100	≤ 5
溶解氧/($\mu\text{g}/\text{kg}$)	—	—
二氧化硅/(mg/kg)	≤ 1	尽可能低

表 6.34 二回路主要水化学指标

控制指标	蒸发器排污	给水	凝结水
钠/($\mu\text{g}/\text{kg}$)	< 70	—	—
氯/($\mu\text{g}/\text{kg}$)	< 100	—	—
硫酸根/($\mu\text{g}/\text{kg}$)	< 100	—	—
溶解氧/($\mu\text{g}/\text{kg}$)	—	< 5	< 30
铁/($\mu\text{g}/\text{kg}$)	—	< 3	—
联胺/($\mu\text{g}/\text{kg}$)	25 ~ 100	根据排污的联胺 浓度进行调节	根据排污的联胺 浓度进行调节
氨	—	2 ~ 6	2 ~ 6
吗啉/($\mu\text{g}/\text{kg}$)	—	5 ~ 30	5 ~ 30
pH(25 °C)	9 ~ 10	9.4 ~ 10.0	9.4 ~ 10.0

表 6.35 与表 6.36 列出阿根廷 Athch 压力容器式重水堆 2 号核电站与 Embalse 核电站的水化学技术规定供参考。

表 6.35 Athch 2 号核电站的水化学技术规定

限值	主冷却剂系统
LiOD	1 ~ 2 $\text{mg}^7/\text{kg}(\text{Li})$
D ₂	6 mg/kg
O ₂	0.05 mg/L
Cl ⁻	0.2 mg/kg
推荐值	
pD(25 °C)	10.5 ~ 10.9
电导率(25 °C)	30 $\mu\text{S}/\text{cm}$
硅	4 mg/kg
腐蚀产物量	1 mg/kg

表 6.35(续)

	依据反应性要求
BO ₃ D ₃	
运行值	
LiOD	1.1 mg ⁷ /kg(Li)
D ₂	1 ~ 2 mg/kg
O ₂	5 ~ 20 mg/kg
pD	10.7
电导率(25 °C)	10 ~ 15 μS/cm
腐蚀产物量	6 μg/kg
推荐值	
LiOD	0.2 ~ 0.7 mg ⁷ /kg(Li)
O ₂	0.005 mg/kg
Cl ⁻	0.2 mg/kg
D ₂	0.2 ~ 0.6 mg/kg

表 6.36 阿根廷 Embalse 重水堆电站的水化学技术规定

	主传热系统	慢化剂
限值		
LiOD	0.7 ~ 2 mg/kg(Li)	
D ₂	0.5 ~ 4 m/kg	
O ₂	0.10 mg/kg	
Cl ⁻	0.20 mg/kg	0.20 mg/kg
推荐值		
pH _a (25 °C)	10.3 ~ 10.8	
电导率(25 °C)	20 ~ 60 μS/cm	5 μS/cm
BO ₃ D ₃		10 mg/kg(B)
GaNO ₃		10 mg/kg(B)
运行值		
LiOD	1 mg/kg(Li)	
D ₂	0.5 ~ 15 mg/kg	
O ₂	7 mg/kg	
pD	10.3	
电导率(25 °C)	25 ~ 30 μS/cm	
腐蚀产物量	5 μg/kg	

6.6 WWER - 1000 压水堆的水化学管理

WWER/VVER (Water-cooled, Water moderated Engineering Reactor/Voda-Vadymay Energeticheskiy Reactor)是由俄罗斯不断发展和改进的一种压水堆型,截至 1993 年已有 20 台 WWER 机组在一些国家运行。WWER - 1000 反应堆初始堆芯的燃料组件中 U - 235 的平均富集度有 1.60%, 2.4% 和 3.62% 三种,平衡换料时的燃料富集度为 3.92%。燃料包壳管材为 Zr - 1% Nb 合金,在正常运行工况下具有良好的抗吸氢能力、耐腐蚀性和抗蠕变强度。堆芯中的过剩反应性由慢化剂中的硼酸和导向管中的硼化铬($\text{CrB}_2 + \text{Al}$)可燃毒物棒补偿。燃料的反应性温度系数为负值。

6.6.1 反应堆冷却剂系统

一回路冷却剂系统由四条并联到反应堆压力容器上的传热环路组成。冷却剂为含硼高纯除盐水,硼浓度随堆功率和燃料的燃耗变化。为补偿硼酸的酸度,向冷却剂中投加 KOH 强碱。此外,冷却剂中含有杂质 Na 和 B 的中子反应产物 Li,为抑制水辐解和生成氧,氨消耗的同时应保持冷却剂中含有过量的氢。

俄罗斯设计的 WWER 一回路采用钾 - 氨混合水化学,投加一定浓度的苛性钾与氨控制 B 的酸度。

在电站正常运行工况下,为保持堆芯燃料组件和设备材料(例如蒸汽发生器、管道等)耐受腐蚀和使辐射水平上升速率最小,WWER 一回路冷却剂水化学标准见表 6.37。

表 6.37 WWER 主冷却剂水化学规定

参数	WWER400/1000	WWER440	WWER(俄罗斯设计)
KOH	2 ~ 26.5 [#]	2 ~ 22 [#]	2 ~ 26.5 [#]
NH ₃	> 5	> 5	> 5
H ₂	2.7 ~ 4.5	2.2 ~ 4.5	2.7 ~ 5.5
DO	< 0.01	< 0.01	< 0.005
Cl ⁻	< 0.1	< 0.1	< 0.1
F ⁻	< 0.05	< 0.1	< 0.05
电导率(25 ℃)	4 ~ 80 [*]	—	4 ~ 80 [*]
pH(25 ℃)	> 6	> 6	> 6
总 Fe	—	< 0.2	—

* : 当前的 B, Li 浓度; # : K + Na + Li 的当量计算值。

WWER-1000 堆水净化系统包括以下部分:

- ①一回路冷却剂和计划的泄漏水净化;
- ②来自乏燃料元件冷却池和应急硼酸储备箱的水净化;
- ③硼酸再生;
- ④一回路非计划泄漏水和专门收集的水与清洗水的净化。

一回路冷却剂净化系统由两列平行的高压离子交换过滤器和两条平行的管线(运行的和备用的)组成,每列包括三台低压离子交换过滤器。在固定运行条件下由高压离子交换过滤器(过滤器中阳、阴树脂比为 1:1)处理一回路冷却剂连续排水。在处理过程中,阳树脂转换成钾-氨型,阴树脂转换成硼酸型。离子交换过滤器在主冷却剂回路压力下运行,可防止冷却剂中溶解氢损失,确保在高处理流量下保持良好的水化学工况。当高压离子交换过滤器阳离子交换剂上形成盐,不能有效去除 Cs, Li, Na 等离子时,使用低压离子交换过滤器净化冷却剂的下泄流。低压过滤器中有两台阳离子交换过滤器,一台一直保持氨型,另一台为氢型,保证冷却剂在各种运行工况下都能得到净化;第三台离子交换过滤器为氢氧基型,运行期间转换成硼酸型。钾-氨水化学的缺点在于很难净化堆异常排水中的氨,要求有一个使氢返回到一回路冷却剂的回路(在一回路冷却剂泵泄漏的情况下)。

为了抑制水辐解,冷却剂中氢浓度至少应维持在 0.05 ~ 0.10 mg/L。考虑到氢浓度波动(可能因化学控制和冷却剂水质调正系统出现偏差或功率负荷变化等引起的波动),最大容许氨浓度为 1.8 ~ 2.7 mg/L。功率运行期间推荐的溶解氧浓度介于 2.7 ~ 5.4 mg/L 之间。

溶解氧浓度限定在 5 $\mu\text{g}/\text{kg}$ H_2O , 通过加氨来保持氧浓度,冷却剂中氨浓度不得低于 5 mg/L H_2O , 保证在任何功率水平下的氢浓度。

加入冷却剂的氨在辐射条件下发生辐解产生 H_2 , 即



根据反应式(6.25)的化学定量比值,每向冷却剂中投加 100 kg 氨,就会生成 17.6 kg 氢,此氢浓度水平足以抑制水辐解。保持冷却剂中有足够高的氢浓度和防止冷却剂补水通过除气进入氧,使冷却剂中溶解氧保持在限值内。当冷却剂补水中含有空气进入时,还需加联胺,投加量应比化学定量高出 2 ~ 3 倍,即

$$[\text{N}_2\text{H}_4] = (2 \sim 3) \text{倍} \times [\text{O}_2] \text{——质量浓度}$$

此时联胺浓度应维持在 20 ~ 30 mg/L 范围内。升高温度,氧与联胺发生反应,即



WWER-1000 在运行工况下除气后补水中残余氧与氢的浓度应分别保持在 20 和 52 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 在除气条件下水中氧和氢的最高浓度分别为 10 mg/kg 与 5.2 mg/kg。

WWER 运行经验表明, H_3BO_3 与 Li^+/K^+ 的值保持协调一致产生稳定的 pH_T 值。若选择优质的材料作为特殊装置的构造材料,腐蚀产物在一回路冷却剂中转移量最小。此时,腐蚀产物铁的浓度和腐蚀产物中长寿放射性核素活度浓度减少;同时,辐射剂量率也随之降低。

pH_T 偏离最佳值趋向酸性或碱性,溶解气浓度变化以及温度波动将伴随腐蚀产物铁的溶

解度改变,导致铁、镍和钴的转移量增加。冷却剂中存在过量的碱剂会加速锆合金包壳腐蚀。主冷却剂回路水化学状态的标志汇总于表 6.38 中。

表 6.38 一回路冷却剂水化学指示参数

指示参数	控制理由
pH ₀	与 B 浓度一起考虑,显示出冷却剂中碱性阳离子和 NH ₃ 过量或缺少;在 H ₃ BO ₃ 与 KOH 事先混合好再加入冷却剂回路的情况下,该指示参数表征冷却剂中 NH ₃ 浓度
pH _T	偏离推荐的范围,标志燃料元件密封度减少的可能性增加,铁腐蚀产物的溶解度和传质急剧增加
抗极化, R _p	显示一回路设备表面氧化膜强度;反映冷却剂腐蚀性改变
腐蚀率	随着时间可观测到变化
H ₃ BO ₃	必须测定以决定按运行工况要求的冷却剂中的 B 浓度
(K + Li + Na)	按 H ₃ BO ₃ 浓度确定的,整体表征水化学条件;H ₃ BO ₃ /S 比值偏离最佳值,相应 pH 改变,腐蚀和传质加剧
NH ₃	在运行温度下 NH ₃ 是 H ₂ 的来源,NH ₃ 的浓度指数显示水化学条件相对于要求达到恢复的水平
O ₂	浓度超过标准值显示一回路冷却剂系统结构材料均匀腐蚀和局部腐蚀增强危险
H ₂	作为水化学条件恢复和水辐解后果最小化的指示剂;高或低于标准限值会引发有害的腐蚀与传质过程
N ₂ H ₄	分析测定联胺和监测补水中氧浓度以便减少过量氧进入一回路冷却剂
Cl	引起所有结构材料腐蚀;点腐蚀
F	引起所有结构材料腐蚀
Na	由于 Na 被中子活化,在填料和补水中 Na 含量超过规定限值,堆运行期使辐射环境恶化并在堆维修前增加了冷却时间
Fe	冷却剂中铁含量反映水化学水质状况,Fe 浓度增加说明腐蚀和传质过程急剧增加,导致燃料元件状态恶化和设备表面的放射性污染物增加
Cu	存在 N ₂ H ₄ 和保持还原性的冷却剂环境下,Cu 含量超过规定限值会导致 Cu 以金属形态在一回路冷却剂系统设备表面上析出
碘同位素的总活度	表征燃料包壳的完整性,间接表征堆运行期间的水化学控制情况
油	补水中油含量高,会恶化水净化系统过滤器运行;热解和辐解产物污染冷却剂
Ko	用于控制水净化系统过滤器的效率

6.6.2 二回路系统水化学

在水蒸气回路中金属在流动的除气水表面生成保护膜。水中的盐杂质、有机酸等为腐蚀启动剂。在此条件下,铁不断溶解形成局部腐蚀。蒸汽发生器中杂质浓度会改变腐蚀性。以下水化学因子强烈影响结构材料腐蚀:

- ①腐蚀产物量和组成;
- ②杂质(盐和无机与有机物质);
- ③氧和其他氧化剂。

腐蚀产物主要沉积在高热通量和水流滞留区。防止腐蚀必须严格执行二次侧水化学管理规定,具体列于表 6.39 中。

表 6.39 WWER 二回路水质标准(1992)

参 数	炉水	给水
氯离子浓度	20	0.2
钠离子浓度	40	0.4
硫酸盐浓度	60	0.6
硅酸浓度	300	—
氨浓度	500	—
铁浓度	—	6.0
pH	9.2	—
电导率/($\mu\text{S}/\text{cm}$)	0.75	7.5
去掉 pH 后的电导率/($\mu\text{S}/\text{cm}$)	—	0.06

为了保持炉水的水化学质量,蒸汽发生器配备有蒸汽发生器排污水净化系统。

影响腐蚀的参数之一是二次侧冷却剂中氧含量,一般来自汽轮机的低压冷凝器吸入空气。提高冷凝器的气密性,结合联胺处理保持氧的含量。

Cl^- 和 SO_4^{2-} 离子是确定蒸汽发生器部件腐蚀最重要的参数。 Cl^- 和 SO_4^{2-} 离子与金属表面的氧化膜发生反应,使保护膜的性能降低。一旦监测出杂质浓度超过限值,必须立即校正杂质含量,防止杂质进入系统。采用大型冷凝液净化系统是减少杂质含量的有效措施之一。净化的冷凝液由于氨和联胺浓度减少会使二次侧冷却剂回路水化学状态改变。控制氧和联胺浓度减少会使二次侧冷却剂回路水化学状态改变,控制氧和腐蚀产物浓度作用降低,对蒸汽发生器有同等的负面影响。为此,热回路配备有过滤器,必要时对含杂质的水进行处理。

6.6.3 田湾核电站各系统的水质标准

我国田湾核电站一期工程从俄罗斯引进两台电功率为1 000 MWe的 WWER-1000/428 型反应堆装置,核电站服务寿期 60 年。

1. 反应堆冷却剂系统

电站在正常运行工况下为保持堆芯结构的完整性,防止放射性裂变产物向外泄漏,一回路水质标准与诊断指标列于表 6.40,6.41 中,补给水水质指标列于表 6.42 中。

(1)当硼酸注入一回路时,补给水的 pH 值可降至 3.8;

(2)当未经预先除气的凝结水或硼酸溶液注入到一回路时,应计算进行化学除氧用的联氨用量。

表 6.40 反应堆功率运行时一回路冷却剂水质控制指标

参 数	标准值
氯离子浓度/(mg/L)	< 0.1
溶解氢浓度/(mg/L)	< 0.05
溶解氧浓度/(mg/L)	2.2 ~ 4.5
取决于当前硼酸浓度的碱金属离子总浓度/(mol/L)	0.3 ~ 0.5

表 6.41 一回路水质诊断指标

参 数	标准值
pH	5.8 ~ 10.3
氨浓度/(mg/L)	> 5.0
铁浓度/(mg/L)	< 0.05
氟离子浓度/(mg/L)	< 0.1
硫酸根离子浓度/(mg/L)	< 0.1
总有机碳浓度	< 0.5

2. 冷却剂处理系统

该系统用于处理含硼水,以蒸发法为主导净化工艺,辅以硼浓缩液阳离子交换和阴离子交换工艺及树脂过滤捕集,制取复用的一回路补水用的纯凝结水和硼浓缩液(浓度为 H_3BO_3 40 g/kg H_2O 或 16 g/kg H_2O)。

6.6.4 蒸汽发生器给水与排污系统

一期工程采用卧式蒸汽发生器,入口处一回路冷却剂温度为 320 $^{\circ}\text{C}$,给水温度为 220 $^{\circ}\text{C}$,连续排污流量为 1.0%,定期排污流量小于 45 t/h。给水水质与排污水质指标列于表 6.43 与表 6.44 中。

表 6.42 一回路补给水水质指标

参数/(mg/L)	标准值
pH	5.9 ~ 10.3
氨浓度	> 5.0
氯离子浓度	< 0.1
溶解氧浓度	< 0.02
钠离子浓度	< 1.0
铁浓度	< 0.05
硅酸浓度	< 0.5
总有机碳浓度	< 0.5

表 6.43 机组在功率大于 50% 额定功率运行时
蒸汽发生器给水水质指标

参数	标准值
阳离子电导率/($\mu\text{S}/\text{cm}$)	≤ 0.15
氧浓度/($\mu\text{g}/\text{kg}$)	≤ 10
诊断指标	
pH	9.4 ~ 9.6
铁浓度/($\mu\text{g}/\text{kg}$)	≤ 10
铜浓度/($\mu\text{g}/\text{kg}$)	≤ 1
联胺浓度/($\mu\text{g}/\text{kg}$)	≤ 20
氨浓度/($\mu\text{g}/\text{kg}$)	1 000 ~ 2 000
总有机碳浓度/($\mu\text{g}/\text{kg}$)	≤ 200

表 6.44 机组在功率大于 50% 额定功率下
运行时蒸汽发生器排污水质指标

参数	标准值
阳离子电导率/($\mu\text{S}/\text{cm}$)	≤ 1.5
钠离子浓度/($\mu\text{g}/\text{kg}$)	≤ 100
氯离子浓度/($\mu\text{g}/\text{kg}$)	≤ 50
硫酸盐浓度/($\mu\text{g}/\text{kg}$)	≤ 50
诊断指标	
参数	标准值
pH	9.0 ~ 9.5

6.6.5 放射性废液处理系统

放射性废液处理系统由特种水收集系统、液体废物处理系统、放射性废液储存系统和废水排放系统组成。由分类收集的各厂房特种下水按放射性活度水平和化学组成分类,采用蒸发、离子交换处理工艺。蒸发工艺由主蒸发器和补充蒸发器两台蒸发器完成,总去污系数可达 10^5 ,冷凝液通过离子交换除盐器过滤,去污系数为 10 ~ 100。净化后的冷凝液经监测合格作为二回路补水、不平衡水(控制值为 20 Bq/L)排入环境,监测不合格的返回蒸发器重新处理。

离子交换树脂再生废液(含盐量 40 ~ 50 g/L)、去污废液(含盐量 5 ~ 30 g/L)与蒸发装置化学清洗废液(含盐量 40 g/L)含盐量很高,对蒸残液量起决定作用。

放射性废液处理系统的蒸发冷凝液作为二回路补给水,对水质的要求参见表 6.45。

表 6.45 废液处理系统冷凝液作为二回路补给水的水质限值

参数	限值
pH	6 ~ 9
Cl^- /($\mu\text{g}/\text{kg}$)	50
电导率/($\mu\text{S}/\text{cm}$)	1.2
对 I-131, Cs-134, Cs-137 和活化腐蚀产物比活度限值(Bq/L)	
Cr-51	3.7
Mn-54	1.8

表 6.45(续)

参数	限值
Co - 58	2.0×10^{-1}
Fe - 59	2.8×10^{-1}
Co - 60	7.0
I - 131	4.4×10^{-1}
Cs - 134	8.0×10^{-2}
Cs - 137	1.1×10^{-1}

6.6.6 放射性废液排放系统

废液排放系统的主要功能是对核电厂放射性废液排放进行监测。监测合格的排放废水有以下几种：

- ①“干净”排水(放射性活度浓度低于排放管理目标值)；
- ②蒸发凝结水除盐器再生冲洗水和再生液以及二次侧化学清洗系统产生的冲洗水等；
- ③二回路不可控泄漏水；
- ④放射性废液。

排放废水的放射性活度浓度限值为 20 Bq/L。监测合格后排入循环冷却水排水渠,与循环冷却水混合后经排放口排入海域。

6.7 欧洲压水堆(EPR)简介

欧洲压水堆(EPR)是在吸取法国法玛通(Framatome)和德国西门子公司(Siemens)40余年的技术发展、87座压水堆的成熟技术和经验反馈以及当前的运行状况设计的“第三代+”压水堆,额定功率1600 MWe。

EPR的设计重点放在提高电站安全性和经济性以及改进辐射防护措施,其优点主要表现在以下几个方面。

1. 安全性

借助4倍100%冗余的安全设施系统防止堆芯熔化,减轻严重事故后果,坚固的构造防止外部事件(如飞机撞击)和地震。

2. 竞争性

具有高功率(1600MWe)、高效率和高燃料利用率的特点,可以减少建造时间、降低电力生产成本,延长运行寿命,安全水平高。强化辐射防护措施,使运行与维护人员的集体剂量减少

至平均 0.5 人·Sv/(a·堆)。

3. 经济性

发电效率与轻水堆比较最高达 37%。

4. 可利用性

电站 60 年运行寿期内可利用因子高。

5. 灵活性

EPR 适应不同类型的燃料(UO_2 , $\text{UO}_2 - \text{Gd}_2\text{O}_3$, MOX)、不同的燃料操作对策和辐射循环长度(达 24 个月);可在 20%, 100% 额定功率的任何功率下以全自动的方式运行。在 80% 辐射循环期间常规负荷跟踪在 5%/min 时可能介于 60% 和 100% 额定功率之间。

6. 主要目标

EPR 设计以环境效益为主要目标。通过选择合适的耐腐蚀材料产生的放射性废物量比其他压水堆预计减少 15%。

第一座 EPR 电站于 2005 年在芬兰开始建造, 预计 2009 年投入运行; 2007 年在法国开始建设第二座 EPR 核电站。中国建设 EPR 电站的施工工作也已启动, 美国、英国、南非和其他国家也在考虑之中。

在加强辐射防护方面, EPR 设计充分考虑了对人员的辐射照射量, 规定在正常运行工况下的集体剂量保持在 0.5 人·Sv/a。屏蔽设计和裂变产物释放对个人剂量影响有限。维修期间, 尤其是与剂量相关的换料阶段, 对人员的辐射照射主要由材料的腐蚀产物沉积物和无屏蔽防护的设备剂量所引起, 因此选择材料和确定源项最为重要。为防止出现放射性污染热点, 对系统的设备与管道设计限制腐蚀产物沉积在角落、间隙处, 防止存在流动死区。此外, 主冷却剂化学、良好的水化学技术规定、净化(除盐器、除气器)处理减少一回路冷却剂中裂变产物和腐蚀产物活度水平对减少源项有重要的作用。

为防止和减少辐射源, 根据法国压水堆容器中 Stellite(司太立钴铬钨耐热耐磨硬质合金)湿润面积反馈的经验, 对不同 EPR 设计方案产生 Co-60 源项的估算结果表明, 采用 Stellite 堆材料的法国电站(N4 型)平均源项为 $10.0 \times 10^8 \text{ Bq/m}^2$, 不采用 Stellite 的德国 Konoval 电站其源项平均值为 $5.0 \times 10^8 \text{ Bq/m}^2$ 。

根据德国的经验, 西门子公司/电站联盟(KWU)在最近设计的电站中采用了质量合格的无钴表面硬质合金, 使剂量率明显降低; 直接与一回路冷却剂系统相连的系统如一回路阀门不使用含钴的 Stellite 材料; 蒸汽发生器传热管管材中杂质钴尽可能减到最少; 燃料组件选择锆合金取代 Inconel 合金; 尽最大可能限制合金中存在元素铈和银以及主冷却剂泵材料替换了含铈的材料。

除了上述优化材料选择外, 还采取其他措施, 如增加堆冷却剂系统筒体厚度、主冷却剂泵体与蒸汽发生器筒体厚度, 改进水化学, pH 值由 6.8 改变到 7.4, 以及净化系统的过滤, 孔径减到 $4.5 \mu\text{m}$ 等减少辐射源项。法国 N4 电站和德国电站全部最优化设计都引进到 EPR 设计中, 确保满足 EPR 的集体剂量规定。

6.8 AP1000 的水化学管理

AP1000 是两个回路,1 117 ~ 1 154 MWe 的压水堆核电站,专设非能动式安全系统简化电站设计,安全、可靠、投资少,运行成本低,依赖自然力,如重力流、自然循环流和对流达到安全目的。安全系统中没有活动设备,如泵、风机或柴油发电等;没有安全级支持系统,如交流电、设备冷却水、厂用水、供暖、通风和空调系统。简化的安全系统要求选择合格的设备材料保证高度可靠,维护少;简化的系统设计改善了可操作性,同时减少了设备数目,运行人员控制安全系统的复杂操作也减至最少。

AP1000 安全系统包括非能动安全注入、非能动余热排除和非能动安全壳冷却。简化的非能动安全系统设备减少情况示于图 6.25。

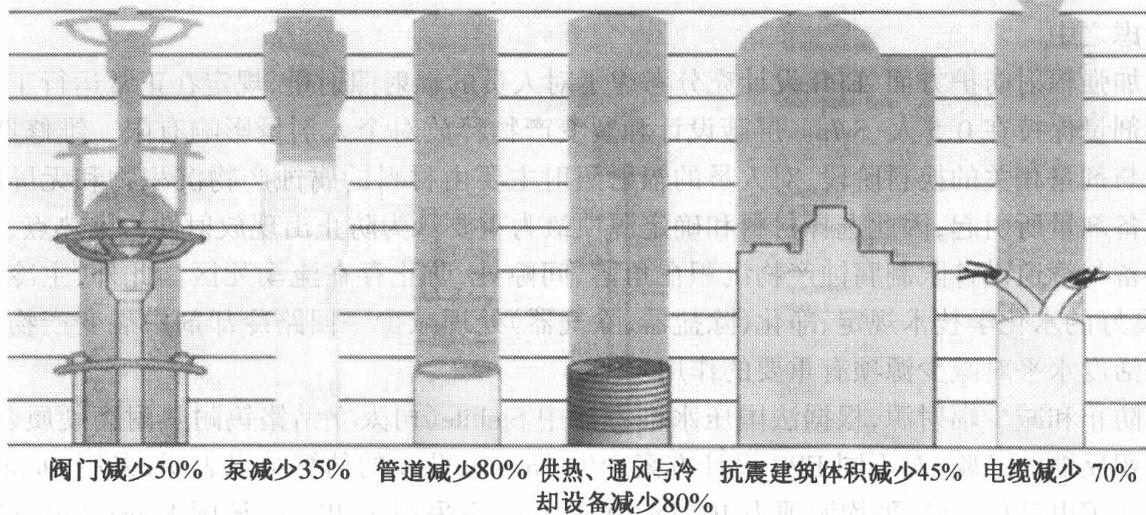


图 6.25 AP1000 非能动安全系统设备减少情况

AP1000 以降低辐射照射量为原则,保持工作人员受照剂量遵从 ALARA 原则;以照射时间、距离、屏蔽和减少放射性物质来源为准则。

AP1000 设计中环境保护是优先考虑的因素之一。从几个方面减少对环境的影响,即通过设计使放射性释放量最少;其他危险废物(非放射性的)减至最少;放射性废物总量减至最少,与现存的废物量相比只占很少部分,参见图 6.26。

AP1000 堆冷却剂系统由两个热交换回路组成。每个系统都有一个热管段和两个冷管段、一台稳压器、一台蒸汽发生器和两台堆冷却剂泵直接与蒸汽发生器相接,去掉了泵和蒸汽发生器之间的一回路管道。简化的一回路系统支架结构使运行检查程序简化且便于维修。堆冷却

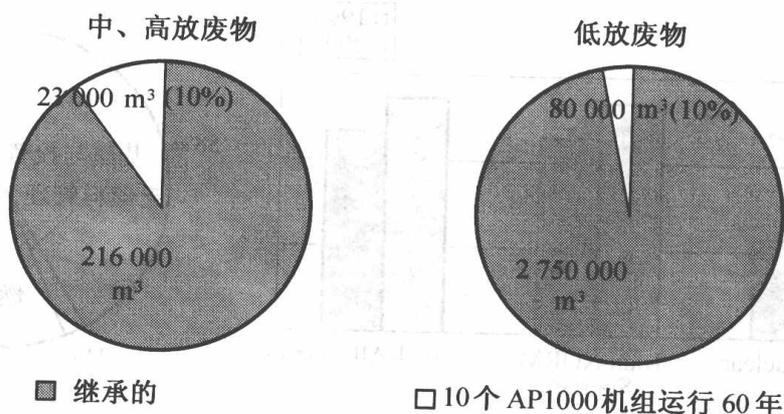


图 6.26 AP1000 的放射性废物

剂系统如图6.27所示。

AP1000 压水堆(APWR)是在已有 35 年运行经验、技术设计成熟的 PWR 基础上突出安全特性设计而成。其堆芯与 PWR 类似,均以现有的行之有效的技术为设计依据。为提高事故工况下的安全裕度(即预期的停堆保护系统伴随有瞬态故障)采用低硼堆芯。

堆芯由燃料浓缩度不同的三个径向区组成。燃料浓缩度介于 2.35% ~ 4.8% 之间,堆芯的反应性温度系数为负值。燃料循环周期为 18 个月,其容量因子为 93%,三个区的平均燃耗高达 6 000 MWd/t。采用约化价值(reduced-worth)的控制棒(称为灰色棒)进行每天负荷跟踪,而不改变溶解硼浓度。由于去掉了硼处理设备(如蒸发器、泵、阀门和管道)使系统简化。

蒸汽发生器采用经热处理的镍、铬铁合金材料。蒸汽发生器运行二次侧水化学采用全挥发处理。

预期对欧洲人群的集体有效剂量如图 6.28 所示。

综合 AP1000 各设计特点,由于去掉一些设备和减少主体工程量及建筑工程量,缩短了工程建设周期,建设费用减至最少,电费成本降低。预计电力生产成本(计入电站各种活动的成本)为 20 ~ 25 英镑/MWh,参见图 6.29。

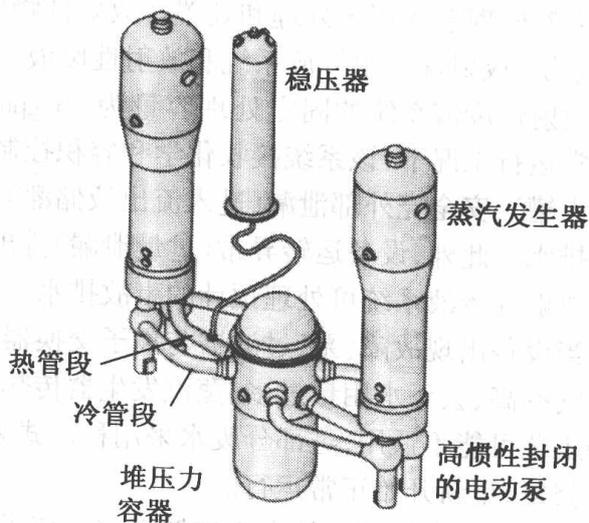


图 6.27 反应堆冷却剂系统

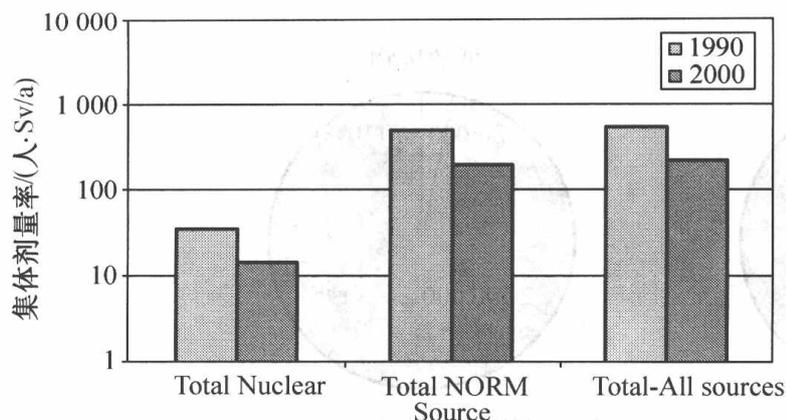


图 6.28 对欧洲人群的集体剂量率

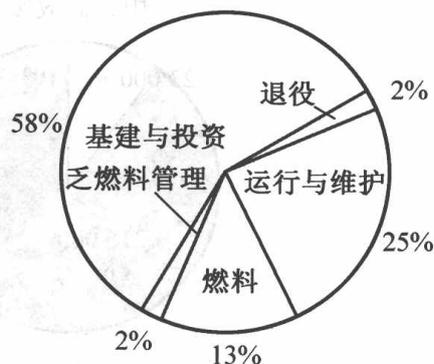


图 6.29 预计电力成本构成

以我国三门核电厂引进的 AP1000 作为案例简单介绍放射性废液的来源与处理工艺。

废液处理系统用于处理和处置含放射性物质的液体。废液处理系统包括蒸汽发生器排污处理系统、放射性废水排放系统和放射性废液系统。

放射性废液系统的固定处理容量为 75 gpm (17.03 m³/h), 通过离子交换/过滤序列处理。在正常运行工况下, 该系统接收化学和容积控制系统的下泄流、安全壳内部泄漏 (进入堆冷却剂排水罐)、安全壳外部泄漏 (进入流出液储灌)、反应堆安全壳冷却水、乏燃料池内衬泄漏和各种杂排水。此外, 设备运转异常 (过量泄漏) 排出的水也进入废液系统, 不会影响系统的处理容量。放射性废液系统可处理预计的事故排水。

当设备出现故障 (泵、过滤器与离子交换器堵塞) 和发生预计的运行事件 (一回路冷却剂系统泄漏率高、去污水用量过多、蒸汽发生器传热管泄漏、换料等) 时, 废液处理系统的部分单元处理工艺可能不适用, 这部分废水采用移动式处理设备处理。废液系统容纳这部分废水直到故障修复, 重新开始正常运行。

放射性废液处理系统由废液储灌、泵、离子交换器和过滤器组成, 处理放射性污染的废水或储存移动式处理设备处理的废水。放射性污染的废水分为以下 4 类:

(1) 硼化的核级废水。通过化学和容积控制系统 (CVCS) 收集的堆冷却剂系统 (RCS) 排水, 一回路取样系统疏水和设备泄漏疏水。

(2) 地面疏水和其他悬浮固体含量高的废水。来自各个厂房的地面疏水和地坑水。

(3) 洗涤剂废水。热污水和淋浴水以及清洗与去污过程产生的废水, 一般放射性活度浓度很低。

(4) 化学废液。来自实验室和少量的其他废液。这类废液可以是有害的与放射性的废液的混合液或者是溶解固体含量高的其他放射性废液。

1. 反应堆冷却剂系统排水

流出液系统接受堆冷却剂疏水箱和化学与容积控制系统硼化和含氢的废水。堆冷却剂疏

水箱收集一回路系统和安全壳内设备的泄漏水与排水。化容系统排水主要来自堆冷却剂系统加热、改变硼浓度和换料时堆冷却剂系统降低水位。流出液子系统一般收集含氢和溶解放射性气体的水,在储存于流出液储罐前经由放射性废液系统真空除气器除气。

来自堆冷却剂疏水箱的水可能处于高温,应通过热交换器循环冷却。疏水箱中用氮气钝化,并释入放射性废气系统。

来自化容系统下泄流或堆冷却剂疏水子系统的水通过除气器去除裂变气体和溶解氢。这类气体随后经气水分离器后进入放射性废气系统。

AP1000 放射性废液系统通过一台前置过滤器、四台并联的离子交换器对废液进行处理。这些处理单元均可手动旁路,后两台离子交换器可互换,充分利用离子交换树脂。第一台离子交换器上部填充活性炭,起深床过滤器的作用,除去地面疏水中油分。适量的其他废液也可以通过这台离子交换器处理。它也可以旁路处理较干净的废水。这台离子交换器比其他三台都大,连接一个额外的闸门便于取出上部的活性炭。上部的活性炭层捕集颗粒物而不干扰下层沸石床,产生固体废物量最少。第二,第三和第四台离子交换器完全相同,根据电厂的具体情况负载选择性树脂。

废液于除盐后经后过滤器去除放射性颗粒物和树脂颗粒。经过处理的水进入监测罐监测。一个监测罐充满时,系统自动转换到另一个罐。放射性活度一般都低于排放限值,并排放稀硼酸水来稀释循环水系统出流水使其达到可接受的浓度满足当地的要求,如果超过辐射水平立即停止排放。

AP1000 放射性废液系统单元处理工艺包括离子交换器和过滤器。

(1) 离子交换器

离子交换器中一台用于深床过滤,设计压力 1.034 MPa,设计温度 65.56 °C,设计流量 17.03 m³/h。标称树脂体积 1.416 m³,交换器材质为不锈钢。树脂分层,沸石树脂上部为活性炭层(可依照电厂具体情况调整)。其余三台离子交换器的设计压力与温度同上,标称树脂体积为 0.850 m³。树脂类型为一台阳床、两台混床(根据电厂具体情况调整)。离子交换器串连运行。最后一台交换器作为精处理,也防止上游离子交换单元失效穿透进入监测罐。通过精处理单元可使上游树脂满负荷运行,以便减少产生的废树脂量。由于离子交换剂处于硼饱和状态,水中含有硼酸。处理后废水中放射性活度与化学取样分析确定。离子交换除盐器的去污因子列于表 6.46 中。

(2) 废液前置过滤器

在离子交换器之前用于捕集工艺流中颗粒物。过滤器不锈钢制造配有可处置的滤芯。

(3) 废液后处理器

位于离子交换器下游,用来捕集收集颗粒物,如树脂颗粒。不锈钢制造,配有可处置的滤芯。

表 6.46 离子交换除盐器的去污因子

树脂类型/组成部分	碘	Cs/Rb	其他
沸石/深床过滤器(注 1)	1	100	1
阳离子/废液离子交换剂 1	1	10	10
混合的/废液离子交换剂 2	100	2(注 2)	100
混合的/废液离子交换剂 3	10	10(注 2)	10(注 2)

不直接涉及电厂排放的其他组成部分有:脱气塔,假定在 54.44 °C 下入口流量为 22.71 m³/h,氢减少 40 倍

注 1:DFs 是根据 Duke Power Company 放射性废液处理系统利用斜发沸石去除铯与钴活度的结果。

注 2:未采用上述去污因子确定预计的年释放量。

2. 地面疏水与悬浮固体含量高的其他废水

杂废水包括有放射性的地面疏水、设备疏水和辅助厂房地坑水与来自放射性固体废物系统的多余的水。这部分废水收集在废水储罐中,可能需投加添加剂调节 pH 和提高过滤与离子交换的效率。

废水经前置过滤器去除大量颗粒物,再流经离子交换剂和后过滤器进入监测罐。满足排放限值的水排入循环水系统出流水,超过辐射水平停止排放。

3. 洗涤剂废水

洗涤剂废水来自电厂的热污水槽和淋浴水,含有肥皂和洗涤剂,收集在化学废液罐中。这类废水一般与离子交换树脂没有兼容性。如果放射性活度足够低,可不处理,直接排放;如果产生的废水量多,有必要处理时,将移动式处理设备运到一个放射性废液厂房移动系统的轻便卡车侧线处进行处理。

4. 化学废液

排入化学废液罐的化学废液产生量很少。只收集这类废液,没有固定的处理模式。可以向废液罐中投加化学试剂调节 pH 或其他组成。由于废液量很小,可用移动式设备处理或者输送到就地的放射性废液处理装置处理。

5. 蒸汽发生器排污水

蒸汽发生器排污水一般接收在蒸汽发生器排污系统内。当蒸汽发生器传热管泄漏造成蒸汽发生器排污水中放射性活度水平较高,将其返回到放射性废液系统处理后排放。发生这类事件时,将废水连续或间断的泵送到废水离子交换器。需要几台离子交换器由运行人员决定,达到适当净化的目的而不过度使用树脂。处理后的排污水收集在监测罐中。取样监测合格后排放。

6. 放射性释放

废液产生于一回路侧(主要来自调节堆冷却剂硼浓度和堆冷却剂泄漏)和二回路侧(主要来自蒸汽发生器排污水处理和二次侧泄漏)。一回路与二回路冷却剂的活度水平都基于运行电厂的经验。除了计划停堆冷却剂系统除气外, AP1000 一回路侧排水不循环复用,而是处理后排入环境。蒸汽发生器排污水循环返回冷凝液系统。

预期从电厂每年释放的放射性活度符合流出液浓度限值要求。流出液总浓度限的百分比为 0.11,远低于容许值 1.0(按每天排放 7.29 m^3 废水,利用保守的厂用水系统 $6\ 000 \text{ g/min}$ 低水量提供给电厂循环水系统出流水计)。

6.9 本章小结

核电站的许多系统(燃料、蒸汽发生器)都与水化学密切相关,实施水化学管理体现在堆芯结构材料的完整性、电站的辐射水平、污染沉积物积累和电站的安全性与经济性方面。

1. 轻水压水堆

一回路(反应堆系统)与二回路(汽轮机系统)完全分开,两个系统分别采用各自独立的优化的水化学管理模式。

一回路冷却剂水化学管理基于以下考虑:加硼酸控制反应性对材料腐蚀的影响和含硼冷却剂主要组成应满足堆芯反应性控制的要求;添加 LiOH 控制冷却剂 pH 偏碱性,减少结构材料腐蚀和金属表面腐蚀产物向冷却剂的释放量;向冷却剂中注氢抑制水的辐射分解,除去溶解氧保持还原性水质以及监测冷却剂中放射性活度浓度评估燃料的完整性。可见,一回路冷却剂水质应与使用的结构材料有良好的相容性(添加剂与杂质浓度应根据使用的材料加以调整)。

压水堆正常运行工况下根据高温水与材料相互作用的水化学因子(溶解氧、氯离子、氟离子、 pH_T 、溶解氢、电导率、放射性活度浓度、悬浮物、氢氧化锂、硼酸、二氧化硅、总铁、铝、钙、镁)制定出相应的冷却剂水质规定。随着材料耐腐蚀性能不断提高,研究工作深入,测试技术发展和实践经验的积累,压水堆主冷却剂水质技术规定处于动态变化中。

反应堆停堆时的放射化学管理应给予关注:压水堆停堆换料期间,一回路冷却剂的物理化学特性发生变化。通过分析一回路冷却剂中碘的活度可了解燃料的性能;测量 I-131 的活度水平来估算破损燃料棒数;测量 I-131/I-133 比值用于鉴别破损类型。

为了使一回路冷却剂水质满足规定的技术要求,在线连续监测 B 浓度、 H_2 浓度、浊度、pH 与总 γ 活度;离线分析(实验室分析)测定 Li、Na、 NH_3 、 Cl^- 、 F^- 、悬浮物、电导率、总 B、 ^3H 、 ^{90}Sr 、总 α 活度和 γ 能谱。

二回路的水化学管理基于蒸汽发生器运行的可靠性。水化学管理的主要任务是优化 pH,

选择 pH 控制剂与减少控制剂浓度,以达到限制材料腐蚀、对环境影响最小、最终实现降低运行费用。有效控制炉水水质和蒸汽发生器排污水化学参数,提高蒸汽发生器的可靠性对电厂的可利用效率有重大的贡献。

控制和优化蒸汽发生器炉水的水化学参数包括溶解氧、阳离子电导率、氯离子、硫酸盐、铁与铜、二氧化硅以及杂质和悬浮物。控制和优化蒸汽发生器排污水的化学和物理参数有 pH、阳离子电导率、钠离子、氯离子、 NH_3 或吗啉、乙醇胺、联胺、溶解氧、硅与悬浮固体。

优化二回路水化学管理采取的措施包括克分子比控制、提高联胺浓度、采用有机胺控制 pH 和硼酸处理等。

2. 加压重水堆

反应堆一回路化学控制的主要目标瞄准材料腐蚀率减至最小,保持较低的辐射场和保护系统的完整性。

重水堆的慢化剂与冷却剂系统在排管容器中分开。一回路冷却剂系统对水化学控制要求冷却剂中溶解氧含量最少、冷却剂保持碱性条件和控制辐射场。控制蒸汽发生器炉水水质的参数包括 pD、阳离子电导率、钠离子、氯离子、硫酸根、溶解氧、二氧化硅、溶解氢(溶解氘)与 LiOD。

慢化剂系统的作用在于维持 D_2O 的纯度、辐射分解最小、防止覆盖气体中产生过量的氘;通过去除 D_2O 中的杂质和控制 pD 使设备腐蚀率最小。杂质浓度,特别是 Cl^- 和 F^- 浓度、覆盖气体中的氢浓度以及溶解氧与氘含量是控制慢化剂系统材料锆合金与不锈钢腐蚀的主要化学参数。

二回路系统的主要水化学指标包括钠离子、氯离子、硫酸根、溶解氧、铁、联胺、氨、吗啉(或乙醇胺)与 pH。

为使进入蒸汽发生器的不溶性物质和溶解性杂质含量减至最少,蒸汽发生器给水系统需采用全挥发处理,使用高质量的补水,给水系统中配备除气器。

复习思考题

1. PWR 主冷却剂各水化学参数与结构材料相互作用产生的后果如何?
2. 如何判断燃料元件是否有破损?
3. PWR 与 PHWR 一回路冷却剂保持 pH/pD 偏碱性的利与弊有哪些?
4. 二回路冷凝器泄漏对蒸发器的危害是什么?
5. 一回路与二回路(PWR 与 PHWR)冷却剂的主要作用及其在高温水中产生的负面效应是什么?

第7章 反应堆去污技术

自核电站投入运行以来,经历了许多腐蚀(主要是应力腐蚀)带来的困扰。压水堆核电站一回路中,燃料包壳管为 Zr-4 合金,设备与管道为不锈钢,蒸汽发生器传热管为 Inconel 600/690 或 Incoloy 800。这些材料占一回路冷却剂接触面积的份额为 Zr-4 合金为 25%,不锈钢为 5%,Incoloy 800/ Inconel 690 为 70%,镍基合金所占比例非常大。从结构材料的腐蚀表面进入主冷却剂的腐蚀产物,若按不锈钢和 Inconel 600 与冷却剂接触面积和各自的腐蚀产物释放率(不锈钢约 $0.005 \text{ mg}/(\text{cm}^2/\text{m})$; Inconel 600 约 $0.1 \text{ mg}/(\text{cm}^2/\text{m})$)来计算,约为 15 kg/a ,其中以 Inconel 600 所占的比例最大。因此,可以认为界面污物的主要来源是一回路结构材料表面的腐蚀产物,特别是 Incoloy 800/Inconel 690 表面上生成的氧化膜。这些腐蚀产物被冷却剂携带到堆芯,大部分沉积在燃料表面上,仅有少量溶解或悬浮在冷却剂中,在堆芯的中子轰击下被活化,活化反应包括 $^{56}\text{Ni}(n, p)^{58}\text{Co}$, $^{59}\text{Co}(n, \gamma)^{60}\text{Co}$, $^{54}\text{Fe}(n, p)^{54}\text{Mn}$, $^{50}\text{Cr}(n, \gamma)^{51}\text{Cr}$, $^{58}\text{Fe}(n, p)^{59}\text{Fe}$ 。部分活化腐蚀产物脱离燃料表面进入冷却剂,在水流的湍流作用下被带出堆芯,沉积到一回路设备、管道的内表面。沉积在主冷却剂管道的腐蚀产物中 ^{58}Co , ^{51}Cr , ^{60}Co 占很大比例,而 ^{58}Co 与 ^{60}Co 则占剂量率的大部分份额(如图 7.1 所示),引起放射性核素积累,使一回路设备周围的辐射剂量增高。辐射场因此成为核电站运行人员最关注的问题。

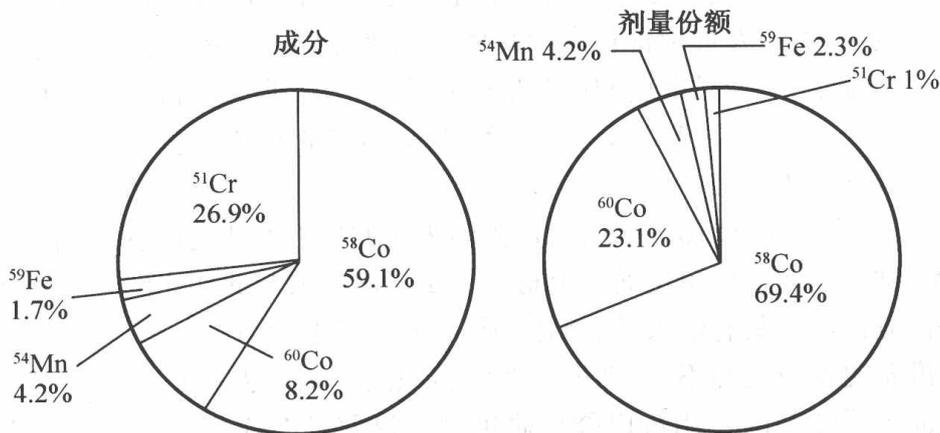


图 7.1 沉积在冷却剂管道的放射性腐蚀积垢物的组成及剂量份额

为了电站的安全和经济性,降低压水堆电站人员受照剂量,采取了许多有效措施,如优化水化学管理、改进材质、镀锌等,但归根结底应努力从根本上杜绝或减少污染源的产生,必须在综合考虑代价-利益的基础上对措施进行优化。去污就是降低辐射场和降低人员受照剂量的措施之一。

去污活动应符合 ALARA 原则(As Low As Reasonably Achievable,合理可达到的尽可能低),即去污应使工作人员在整个电站寿期内接受的辐射剂量有净减少。这意味着去污过程中,工作人员接受的辐射剂量(包括准备工作和放射性废物处理)应低于未去污可能接受辐射的剂量。

由放射性核素引起的污染形式多种多样,人们将清除这类污染的工作统称为去污。去污涉及的面很广,从去除反应堆一回路管道内结合力强的污染,到地面、墙壁表面结合力弱的污染,工具、仪表、防护用品乃至人体的去污等。去污对象不同,要求的去污程度也各不相同,但没有一种对所有污染物都能高效去污的万能方法,因而要求去污技术多样化。本章讨论的出发点立足于除去核电站一回路系统材料表面的致密污染层产生的放射性“源”,即将构成放射性核素载体的金属氧化物结晶晶粒溶解或剥离除去放射性污染。去污技术大体可分为化学去污、机械(物理)去污和电化学去污。

7.1 化学去污技术

7.1.1 化学去污的基本概念

1. 去污因子与腐蚀速率

放射性物质在设备表面的积累主要来自活化腐蚀产物的沉积,设备表面或腐蚀膜对冷却剂中放射性核素的吸附,以及放射性核素向基体金属表面层的扩散。其中活化腐蚀产物的沉积对照射剂量的贡献最大,而扩散引起的放射性污染量极少,所以要除去放射性最好将沉积在设备表面的腐蚀产物连同腐蚀膜一起去除干净,但又不能危及基体金属。表面去污涉及下述两个评定去污过程的基本参数:

- (1)去污因子或去污系数,即去污前后待去污表面的放射性活度(或照射剂量率)之比;
- (2)腐蚀率,常用去污前后单位面积上材料质量的增减或与此相当的均匀穿透厚度表示。

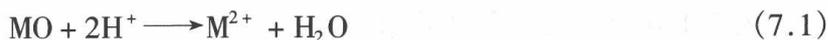
理想的去污方法应该具有最大的去污因子(一般要求去污因子 >10)和最小的腐蚀率。但若待去污表面准备更换或废弃不用,则可不考虑腐蚀的影响。去污效果好的化学制剂往往腐蚀性也强。借助于缓蚀剂的作用可以降低腐蚀率。目前已在应用的去污方法去污因子相当高,同时又能将腐蚀控制在允许限度内。

化学去污过程一般采取利用化学试剂将金属表面的氧化膜溶解去除的方法。根据理想体系的实验结果,化学去污反应大体有溶解反应、络合反应等几类。

2. 溶解反应

金属氧化物的溶解,可根据金属离子是否被氧化还原分为三类:

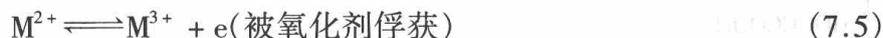
(1) 单纯溶解:



(2) 还原溶解:



(3) 氧化溶解:



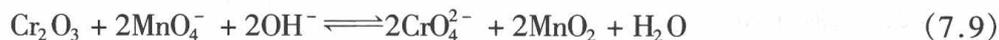
除单纯溶解外,其他氧化、还原溶解均表示溶解后在水相中发生氧化-还原反应。氧化-还原反应也可能发生在氧化物晶格中的离子与水相中的氧化剂/还原剂之间。

压水堆一回路氧化膜的主要成分是 Fe。使这种铁氧化物溶解,大多采用还原溶解法将铁氧化物氧化膜中的大部分 Fe^{3+} 离子还原为 Fe^{2+} ,使之溶解。因此,必须在去污剂中添加还原剂。使用的还原剂应能推动 Fe^{3+} 的还原反应:



必须选用还原反应速率高的试剂作为去污剂,例如 V^{2+} 离子。

Cr 与 Ni 在不锈钢或 Inconel 合金表面的腐蚀氧化膜中含量仅次于 Fe^{3+} ,也以二价、三价状态存在,通过氧化溶解才能将 3 价铬氧化物中的 Cr^{3+} 氧化为 6 价,将其溶解去除:



高锰酸钾作为 Cr 的氧化剂,从抑制母材腐蚀和废液易于处理考虑,多使用稀碱性高锰酸钾或硝酸-高锰酸钾溶液,也用 H_2O_2 与 O_3 作氧化剂。

3. 络合反应

作为常用去污剂的组成成分之一,络合剂可单独使用使氧化物溶解,但一般多与其他成分混合使用。络合反应即络合剂的官能团中含有配位体(L),至少可提供一对孤对电子,而中心原子或离子(M)含有空的价电子轨道,配位体 L 提供孤对电子与 M 共用形成配位化合物,增大其溶解度,配位形成的络合物有时也会使金属离子的氧化-还原电位发生变化。为了评价络合剂的配位能力,必须知道它们的稳定常数:



$$K = \frac{[\text{ML}]}{[\text{M}][\text{L}]} \quad (7.11)$$



其他配位形态有(金属原子与 OH^- 配位体的反应):



表 7.1 列出有关络合剂的稳定常数。

表 7.1 有关络合剂的稳定常数

络合剂	pKa	lgK			
		Fe ³⁺	Fe ²⁺	Co ²⁺	Ni ²⁺
草酸 HOCCOOH	pKa ₁ = 1.23 pKa ₂ = 4.19	9.8	4.5*	3.3	5.2
柠檬酸 HOCC(OH)(CH ₂ COOH) ₂	pKa ₁ = 2.87 pKa ₂ = 4.35 pKa ₃ = 5.68	11.9	3.1	4.8	5.1
乙二胺四乙酸 EDTA (HOCCCH ₂) ₂ NCH ₂ CH ₂ CH ₂ N-(CH ₂ COOH) ₂	pKa ₁ = 2.0 pKa ₃ = 6.11 pKa ₂ = 2.58 pKa ₄ = 10.17	25.0	14.2	16.3	18.5
羟乙基乙二胺三乙酸 HEDTA HOCH ₂ CH ₂ COOCCH ₂ NCH ₂ CH ₂ N-(CH ₂ COOH) ₂	pKa ₁ = 2.39 pKa ₂ = 5.37 pKa ₃ = 9.93	19.8	12.2	14.5	17.1
次氨基三乙酸 NTA N(CH ₂ COOH) ₃	pKa ₁ = 1.65 pKa ₂ = 2.95 pKa ₃ = 10.28	15.9	8.3	10.4	11.5
二亚乙基三胺五乙酸 DTPA (HOCCCH ₂) ₂ NCH ₂ CH ₂ N(CH ₂ COOH) -CH ₂ CH ₂ N(CH ₂ COOH) ₂	pKa ₁ = 1.80 pKa ₂ = 2.55 pKa ₃ = 4.33 pKa ₄ = 8.60 pKa ₅ = 10.58	28.0	16.4	19.2	20.2

从表中数据可看出, EDTA 与 DTPA(乙二胺四乙酸与二亚乙基三胺五乙酸)在 Co²⁺, Ni²⁺, Fe²⁺ 中与 Ni²⁺ 形成最稳定的络合物, 与 Fe³⁺ 相比 Fe²⁺ 形成更稳定的络合物。

被去污剂溶出的金属离子可用离子交换树脂除去, 同时使去污剂再生, 即



被离子交换树脂吸附的络合物在树脂作为废物贮存或处置时若与地下水接触就可能进入地下水中。由于阴离子比阳离子在土壤中的迁移速度快, 会影响对去污废物的安全评价。

根据不同络合剂对金属离子在金属氧化物表面配位吸附的研究结果表明, 金属氧化物通过两种途径溶解: 第一种溶解过程是金属氧化物首先溶解, 通过络合剂的配位反应生成稳定的金属离子配位络合物; 第二种溶解过程首先是络合剂在金属氧化物表面发生配位反应, 使金属离子被络合剂吸附而加速溶解。两种过程哪一种占主导地位, 一般取决于络合剂的配位形式、

配位能和温度等因素。温度可看作克服氧化物表面离子晶格结合能使离子析出的推动力。络合剂的热解可能是决定去污温度的重要因素。提高温度可使溶解所产生的去污作用提高,因此络合剂应具有一定的热稳定性。去污结束后,通过阴离子交换树脂或通过冲洗,一回路中残留的络合剂大部分都可以被去除,但在管道流动性差的部位或氧化膜表面还吸附着残留的络合剂时,最好在反应堆恢复正常运行时尽快分解成 CO_2 和 NH_3 。

4. 辐射作用

从降低人员辐射剂量的观点出发,最好是停堆后立即进行去污。即使在卸出燃料后,管道表面还存在放射性核素也要进行去污。去污剂在一定程度上受到射线照射,刚停堆时,预测堆芯燃料附近的剂量率极高,例如高达 10^4 Gy/h。所以,事先考虑去污剂的辐照效应极其重要。当去污剂浓度较低时,辐射能大部分被冷却剂吸收,水被分解生成活性很强的离子、分子或自由基。它们虽然与去污剂成分发生反应,但只要不形成链式反应,其对浓度高的成分影响较小,而对微量成分的作用大些。以草酸作络合剂生成的草酸 Fe^{3+} 络合物被水辐解产生的还原性活性粒子还原,生成不溶性的草酸 Fe^{3+} 。EDTA 辐解的主要产物为三醋酸乙二胺与二醋酸乙二胺,它们对金属离子具有配位能力。当体系中没有 O_2 共存时,络合物形成能力几乎不因辐射分解而变化。

在某些去污剂中添加微量防护剂,如胺、硫醇类化合物。硫醇类硫化物对辐射敏感,使用硫基苯噻唑(2MDT)作防护剂时会受很大影响,在有 O_2 或低 pH 下,2MDT 的辐射分解速度快,会产生防护效果差的苯。使用半胱胺($\text{NH}_2\text{CH}_2 - \text{CH}_2\text{SH}$)作为辐射防护剂可抑制其分解。因此为了防止其他成分被辐射分解,有时在去污剂中添加辐射防护剂。

7.1.2 化学去污需考虑的因素

1. 去污剂的选择

良好的去污剂应具备以下条件:①对去污表面浸润性好;②对腐蚀产物和放射性物质溶解能力强;③不引起基体金属材料的显著腐蚀;④在温度和辐射场作用下,金属溶解物不生成二次沉淀;⑤易于用水冲洗干净;⑥价格便宜。

若水对金属的浸润不太理想,添加少量(0.01% ~ 0.04%)的表面活性剂(如去污粉、石油磺酸、肥皂等)即能大大降低水的表面张力,增强其对金属表面的浸润能力。

酸性溶液对腐蚀产物的溶解有利,适当加热能提高其溶解度和溶解速度。无机酸类对氧化物的去除能力很强,但腐蚀性也强。盐酸的氯离子是不锈钢系统中十分忌讳的。因腐蚀产物的硫酸盐溶解度低,致使硫酸的使用也受到了限制。事实上,有机酸如草酸、柠檬酸及络合剂(如乙二胺四乙酸 EDTA、羟乙酰二胺三醋酸 HEDTA、次氨基三乙酸 NTA 等)对某些金属氧化物的溶解能力很强,腐蚀性又小,已经替代了无机酸而成为主要的去污剂。但是这类物质酸性

较弱,对压水堆结构材料表面的尖晶石型氧化膜的去污能力有限,因此往往要预先对表面进行氧化处理。

2. 实施条件

为了达到良好的去污效果,在去污过程中还需控制温度,搅动去污溶液或对去污表面有一定的冲刷速度。实际操作时,冲刷速度不宜低于 0.3 m/s,温度应接近去污液的沸腾温度。温度过高,将使去污液汽化热分解失去作用,温度过低,反应速度太慢。

去污过程中除应尽可能降低去污表面的腐蚀率外,还应注意非去污表面,如泵、阀门填料及密封件的保护,这些部位大多数不耐酸、碱。当蒸汽发生器换热管破损时,还应注意防止去污液进入二回路。通常用水或气提高背压“顶住”去污液来达到隔离的目的。

去污废液量是衡量去污过程的另一指标。化学去污一次往往要产生数十倍于设备容积的废液,其中大部分是冲洗水。这些废液的组成很复杂,固体含量高,若处置不当,往往会使废水处理费用抵消了去污的效益。废水量不仅与去污液浓度有关,即去污液越浓,冲洗水量就越大,而且还与去污的工艺组织有关。若被去污的系统或设备排水流量过小,则滞留在缝隙、死角等处的去污液不易被冲洗水冲洗干净,从而大大增加了废水量。

3. 去污方法的选择

在污染程度和范围都有限时,应进行局部去污,即采用局部擦洗、打磨等方法,这种去污对去除疏松的放射性沉积物很有效。应积极采用远距离检查和检修工具,如检修潜望镜、工业电视机、自动切割和焊接机以及蒸汽发生器管子的涡流探伤和爆炸堵管装备等,以减少检修人员的受照剂量,避免大规模化学去污;尽可能采用吊装去污、缩小范围,提高效率;如果大规模就地去污势在必行,则事先应周密设计,切忌临时拼凑。进行整个系统和主要设备去污时,更应及早设计好整体去污方案,从方法、工艺、设备以及废水处理诸方面切实作好安排,以提高效率,保证安全。

4. 化学去污方法的强化手段

(1) 浸泡搅拌法

将待去污设备浸入或充入去污剂溶液,加热搅拌(机械搅拌、鼓泡搅拌、泵循环搅拌)。

(2) 喷射法

使去污液形成一股具有一定压力的流体(借助于泵的压头或蒸汽喷射),喷向去污表面,以强化去污过程。这种方法不仅适用于密封室中小型物件的去污,而且可以用于大型容器的去污。

(3) 过热蒸汽载带法

过热蒸汽通过喷射器吸入一定量的去污液,变成饱和或接近饱和的蒸汽,进入待去污的设备或系统中。带有去污剂的蒸汽在器壁冷凝,形成一层去污液膜流向底部。这种方法特别适合大型容器的去污,大大减少了去污液用量和废液体积。

(4) 超声波法

超声波能够大大加快化学反应速度,提高去污效率。超声波不仅引起流体的振动,而且还引起流体的流动,特别是紧贴去污表面液膜的流动,使液膜不断更新,有利于污染物的洗脱;超声波还可造成流体压力往复变化,加强了声波场内外的物质交换,且声波对污染表面的压力也能促使污染物洗脱;此外,超声振动的空腔效应,即声波的回振破坏了液体连续性,在其中产生细微的蒸汽波或气泡,这些汽(气)泡的超声脉冲运动产生的强冲击波,加速了表面腐蚀产物的溶解和洗脱。由于上述效应,去污液的浓度可大大降低,去污反应迅速,往往几分钟即可完成去污过程,而且无需人工搅动、擦洗,极大地改善了劳动条件,便于防护和实现操作自动化。

超声波的优越之处还在于可向周围传播一定距离,能够进入复杂结构深处,因而特别适合于那些具有狭小缝隙或不规则外形的零部件或设备的化学去污。低频超声波的能量传递损失小,作用距离远,能量转换系数高,造成空腔效应所要求的能量密度小,所以强化去污效果更好。此外,超声波去污因子还随能量密度而变化,能量密度太小,超声的作用得不到发挥,太大则造成无谓损失。

产生超声波的部件称为超声换能器,它有固定式和移动式两种。固定式换能器安装在去污清洗槽底部或侧壁,将待去污零件浸入槽中即可。移动式换能器可用于大面积去污。超声去污设备比较复杂,成本较高。表 7.2 为上述几种去污强化手段效果的比较。

表 7.2 几种强化去污手段的去污效果比较

去污方法	去污因子	作用时间/min
超声波	∞	2~3
手工擦洗	10	60~90
浸泡搅拌	3.3	10~15
喷射	6.6	10~20

(5) 电解法

将待去污金属物件置入去污液中,通以直流电,电解时的氧化-还原过程能大大加速去污过程,提高去污效率。采用 H_2SO_4 或 H_3PO_4 的混合电解液,使待去污金属作为阳极,可获得高达 16 000 的去污因子。电解法不适于结构形状复杂的物件的去污,因为复杂表面难于建立均匀电场,容易导致突出部位的电解腐蚀量过大。

7.1.3 核电站化学去污实例

随着核电堆数目增多和运行时间的延长,设备故障增多,检修工作量增大。在进行一回路设备维修前,为了降低作业人员的辐射剂量,根据需要往往进行物理或化学去污。

1. 化学去污的种类与特征

一回路系统材料表面上的污染氧化物层,其化学组成范围包括由纯 Fe_3O_4 或 Fe_2O_3 到具有尖晶石结构的含铬和镍的铁酸盐。在与去污液接触时,其行为有明显的不同。目前应用的化学去污技术均以有机螯合试剂为基础,使氧化物层在适宜的条件下溶解于去污溶液中。

根据采用的去污剂或使用方法的不同,对系统回路的化学去污可采用一步法与多步法。

一步法使用一种去污液,将去污液注入去污对象系统内实施去污,去污后排出去污废液,接着进行冲洗。去污产生的废液可用离子交换树脂处理。一步法的特点在于操作简单、废液量少。对反应堆一回路冷却剂系统去污最富经验的 CAN - DECON 法为一步法。

CAN - DECON 去污工艺是由加拿大原子能公司(AECL)研发的。采用柠檬酸 - 草酸溶液在 $120\text{ }^\circ\text{C}$ 左右的温度下,用于 CANDU 堆去污。该法已用于美国沸水堆电站,去污因子介于 10 ~ 20 之间,未发现基体金属有腐蚀现象。该工艺的缺点是在 $120\text{ }^\circ\text{C}$ 温度下,系统产生约 0.3 MPa 超压,使去污过程复杂化。

多步法是使用两种或两种以上去污剂,使去污效率提高。首先将一种去污液注入去污对象系统内实施去污,然后排出去污液,进行冲洗,接着注入第二种去污液,进行去污与冲洗。多步法的特点是工艺复杂和废液产生量大。

此外,根据去污剂的浓度不同(以去污剂浓度为 1 Wt/% 为界限)将化学去污区分为稀溶液法(又称软去污法)和浓溶液法(又称硬去污法)。稀溶液法使用去污剂浓度不大于 1 Wt/% 的低浓度溶液。20 世纪 70 年代后半叶加拿大原子能有限公司(AECL)开发的 CAN - DECON 法是典型的稀溶液法(该工艺已进一步发展成 CAN - DEREM 工艺),用于加拿大 CANDU 重水堆去污。应用大约 $120\text{ }^\circ\text{C}$ 的柠檬酸 - 草酸溶液对美国 BWR 进行了去污,去污因子介于 10 ~ 20 之间,对基体金属未产生不利影响。浓溶液法去污剂的浓度一般达 5 Wt/% ~ 15 Wt/%,具有去污因子(DF)高的优点。其缺点是去污废液量大。

2. 两步法去污实例

两步法去污是用碱性高锰酸钾对去污表面进行预处理,再用草酸、柠檬酸及其盐类的混合溶液或络合剂如乙二胺四乙酸(EDTA)溶解腐蚀产物,从而除去放射性核素。每一步之后都要用清水将去污剂溶液冲洗干净。

(1) 碱性高锰酸钾预处理——氧化前处理

在反应堆高温高压条件下,不锈钢或 Inconel 合金表面会生成一层尖晶石型氧化膜,膜上又沉积了一层较疏松的腐蚀产物,活化腐蚀产物和裂变产物就集中在这两层物质中。这些界面污染物中因含 Cr 量多,十分稳定坚固,用机械方法或简单化学溶解方法难以将它们完全去除。试验和去污实践表明,在酸洗前用碱性高锰酸钾溶液(KMnO_4 , NaOH)预处理待去污表面是有利的。碱性高锰酸钾溶液可将尖晶石氧化膜中的 Cr^{3+} 氧化成可溶性 Cr^{6+} 。氧化溶解后使 Fe^{3+} 还原成可溶性 Fe^{2+} ,从而促使 Fe 的溶解再进行还原溶解去污。此外,碱性高锰酸钾溶

液还能将基体金属表层的某些元素转化为氧化物。这些作用改变了构成氧化膜元素的价态,使其变得疏松,再进行还原溶解去污。

(2) 有机酸及其盐类对腐蚀产物的溶解——还原溶解去污

草酸和柠檬酸及其盐类(尤其是铵盐)的混合物能够有效地溶解金属氧化物,且腐蚀性很小。促使不锈钢和 Inconel 合金氧化膜中的 Fe_3O_4 进一步还原为溶解度较大的 Fe_2O_3 , 主要的放射性核素 ^{60}Co 将随 Fe 的溶解同时被去除。两步法去污剂的配方、温度、作用时间等参数并非一成不变,需视具体情况而定。在可能条件下应尽量降低去污液浓度,当系统或设备污染严重,而要求的去污因子又较高时,要适当增加酸洗或碱洗次数。

两步法中由于使用两种性质完全相反的去污剂,所以在第一步氧化预处理和第二步还原去污之前必须予以充分冲洗。

希平港核电站是世界上第一座商用压水堆核电站。经 5 年多的运行后,欲对其进行重大改装,故于 1964 年 3 月用两步法进行了整体去污(稳压器除外,堆芯已取出)。去污结果见表 7.3。

表 7.3 希平港反应堆两步法去污结果

测量部位	去污前辐射剂量率 (mR/h)	去污后辐射剂量率 (mR/h)	去污因子
管道壁	232	4.7	49
蒸汽发生器	301	6.2	49
一般区域	100	25	4

3. 加拿大重水堆的 Can - Decon 去污法

该法应用最多,其去污业绩一直在稳步增长。Can - Decon 不是对特定试剂的称呼,而是对系统化学工艺的称谓。去污工艺是在反应堆停堆后,将酸性复合去污剂(例如 LND101A)直接注入回路冷却剂中,使在堆水中的浓度达 0.1 Wt%,通过主泵循环进行整体去污。去污液在去污系统内循环的过程中连续从回路中引出一定量的去污溶液,经过滤器和阳离子交换器去除亚微米级的腐蚀产物微粒和络合金属离子,使去污液得到再生复用。去污结束后,去污液连续循环通过混床离子交换器回收,净化去污溶液中溶解的金属离子与去污剂,直到恢复冷却剂要求的水质,去污作业结束。该工艺的特点是无需排空冷却剂(对重水堆尤其重要),去污过程中不产生废水,既缩短了去污时间又降低了去污成本。

4. 高温化学清洗工艺

世界上有 70 台以上的蒸汽发生器采用了德国电站联盟(KWU)的高温化学清洗工艺。该工艺采用铁与铜两种溶剂,可以联合应用或单独使用。1994 至 2000 年间,德国有 4 座西门子

公司设计的压水堆采用了该工艺去除蒸汽发生器的腐蚀积垢物,提高热性能。有两座电站采用了铁溶剂。清洗过程大致如下:停堆后一回路系统冷却到 170 ℃,通过排出蒸汽和排污降低蒸汽发生器中水位直到可达到的最低水位,在一回路系统温度稳定在 160 ℃时开始化学清洗。为使溶剂用量最少,也为了减少废物量和废物处理、处置费用,分步通过排污管线注入去污溶剂,在还原性和弱碱性 pH 条件下实施清洗作业。使用的溶剂在蒸汽发生器运行温度下为挥发性的或能热分解成挥发性产物。清洗后残留在系统中的任何痕量溶剂将迅速从蒸发器中释放出来,不留下任何危害性残渣。过程控制与腐蚀监测用 H_2/N_2 比表征。两次溶剂注入之间通过监测确认清洗过程满意后再继续注入溶剂。在最后一次注入化学溶剂时温度上升到 175 ℃,提高热通量强化管道表面与缝隙清洗效果。工艺流程示于图 7.2。

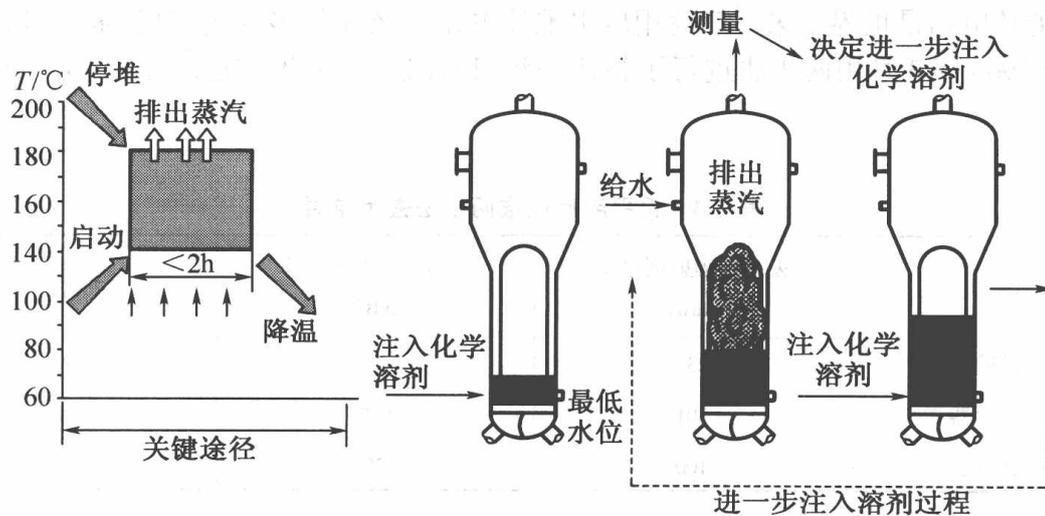


图 7.2 KWU 高温化学清洗蒸汽发生器去污

5. 英国中央电力局(CEGB)开发的 LOMI 清洗工艺

LOMI(Low Oxidation State Metal Ions)去污工艺用于去除重水堆蒸汽发生器燃料棒束上的腐蚀积垢物。在 BWR 系统中污染氧化物层中的主要成分是 Fe^{3+} , 首先用低氧化态的还原性金属(V^{2+} , Cr^{2+} 等)将腐蚀产物氧化物层中高氧化态的金属经单离子反应还原($Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+}$), 激发还原反应的还原剂自身被氧化($V^{2+} \rightarrow V^{3+}$); LOMI 去污工艺是用稀溶液还原法取代有机酸浸蚀。去污剂由有机酸螯合剂——吡啶羧酸($C_5H_4NO_2H$)和还原性甲酸钒(II)组合而成, 将氧化物层中 $Fe(III)$ 还原为 Fe_2O_3 形成反应中心, 使氧化物层破裂, 通过生成螯合物溶解。该工艺在重水堆蒸发器(SGHR)去污中已成功地使用了许多年。在电化学还原 $Fe(III)$ 之前去污剂需利用联胺除氧, 并用惰性气体冲洗整个系统。在去污阶段应不断进行这种作业是采用此工艺的不利条件。

近年来,为了解决 PWR 化学去污中存在的一些问题,许多国家都在积极开发更先进的工

艺,总的倾向是不把化学去污废液排出去污系统,通过在系统内循环净化去污废液,力求实现稀溶液化,从而省去第一步与第二步之间的冲洗工序,或力图改变为一步法。

6. 法国电力公司(EDF)清洗蒸汽发生器工艺

利用柠檬酸与葡糖酸混合液和 P6 抑制剂以一步法去除氧化物与铜。 Fe_3O_4 在 $85\text{ }^\circ\text{C}$, 初始抑制剂浓度 0.8% 下溶解于酸性介质 ($\text{pH} = 3.3$) 中。然后将溶液冷却到 $50\text{ }^\circ\text{C}$ 并配制成碱性, 在空气存在下氧化金属铜。用泵打循环使溶液均匀化, 并围绕重污染带不断更新。流出液进行去污(必要时)而铜则通过螯合树脂去除, 产生的废物按当地法规要求进行处理, 法国采用焚烧法直接处理。

工艺过程为首先对蒸汽发生器整体进行处理, 清洗传热管和管隔板, 然后进一步清洗管板使金属颗粒外壳破裂, 再用喷射水清除。

该工艺具有如下优点: 氧化物与铜都被同一溶液溶解, 废液产生量少; 此工艺用于去除由凹陷产生的特别难溶的腐蚀产物, 抑制剂与去污对象如管板长时间接触其作用极为有效。此外, 葡糖酸的络合能力很强, 每升溶液溶解铁达 15 g 之多, 即从一座 900 MW 电站的蒸汽发生器中能去除 $2\text{ }000\text{ g Fe}_3\text{O}_4$ 。主要缺点是抑制剂中含有硫, 有可能危及材料。质量检验已证明对 Inconel 管系无风险, 但不能做绝对保证。也可能增加一个最后步骤只加柠檬酸和无硫抑制剂消除残余的痕量硫。

该工艺已在三座堆应用, 取得了实际应用的经验。

(1) 1988 和 1989 年 Tihange 堆的蒸汽发生器传热管束采用 EDF 工艺进行了清洗。从每台蒸汽发生器中去除 $1\text{ }300 \sim 1\text{ }500\text{ g}$ 的 Fe_3O_4 和 $30 \sim 50\text{ g}$ 氧化铜与氧化锌。蒸发器于清洗后喷射水又清除 300 g 不溶性的沉积物。

(2) 1989 年 Nogent - Sur - Seine 电站的蒸汽发生器采用化学清洗清除了管板上积聚的金属颗粒物。氧化之后, 沉积物膨胀, 管子凹陷, 由于一回路侧应力腐蚀, 结果引起 Inconel 600 合金开裂。

(3) 1990 年出于与 Nogent - Sur - Seine 电站同样的原因, 对 Saint - Alban 电站蒸汽发生器进行了清洗。吸取了前面的经验, 只清洗了蒸汽发生器的下部, 废水量减到最少。

7.2 超声波去污技术

超声波去污通常是利用超声波水下振动辐射所发出的空穴作用产生冲击, 使固体表面上附着的腐蚀产物剥离下来。一般用于去污的超声波频率为 $10 \sim 100\text{ Hz}$, 频率越低去污作用越强。振幅为数 $\mu\text{m} \sim 100\text{ }\mu\text{m}$, 振幅越大去污效果越好。

超声波去污对清除附着在固体表面的固态污染物与存在于狭窄间隙和小孔中的污染物, 能获得良好的去污效果。一般是将待去污物体浸没于超声波去污槽中进行去污。对水池壁等

去污则将超声波振荡器沿污染面移动去污。集中辐射式大功率超声波去污装置进行局部去污也在应用。

7.2.1 先进的超声波燃料净化工艺

铁基与镍基腐蚀产物氧化物在一回路中迁移、沉积,活化,使一回路系统的辐射剂量率升高。在功率瞬变、启动和停堆期间这些活化腐蚀产物会重新分布。此外,过多的腐蚀产物沉积在燃料上被视为是压水堆产生非正常轴向偏移(AOA)的原因。从燃料经济性考虑,需要燃料循环周期不断延长和较高的堆芯热负荷。

为了减小 AOA,美国电力研究院(Electric Power Research Institute,简称 EPRI)在新的超声波技术基础上于 1997 年开发出先进的燃料净化系统。

待净化的内部燃料棒不需要将燃料组件解体,即可用超声波进行净化。超声波净化器和废物收集系统均位于乏燃料池中。将待净化的燃料棒束插入到与乏燃料格架栅元类似的燃料室中,四周为高功率的超声传感器。传感器的空间排列使超声波能量均匀地充满于燃料室的空间,燃料组件内的燃料棒能接收到足够的能量,进行有效地净化;而在同一时间,外部的燃料棒并不承受如此大的能量,避免损害燃料芯块包壳的完整性。从燃料棒脱落下来的沉积物悬浮于池水中,池水绕燃料室净化定位器内的燃料组件流动,颗粒物随流动的池水进入过滤系统收集和最终处置。该技术于 1999 年 4 月首次在 Callaway 压水堆电站成功实施。经鉴定此超声波净化系统在乏燃料池中的应用完全合格。

7.2.2 利用先进的超声波技术净化蒸汽发生器二次侧

压水堆蒸汽发生器传热管束在管隔板缝隙和管板顶部发生的晶间腐蚀/晶间应力腐蚀(IGA/IGSCC)裂缝损伤呈现上升的趋势,而蒸汽发生器的故障是压水堆电力损失唯一的最大根源。受蒸汽发生器几何形状的束缚,在过去不可能利用超声波去污技术清除二次侧的沉积物。美国 Dominion 工程公司开发的增强高功率密度的超声波传感器,体积非常小,可完全能置放在蒸汽发生器水室内。

除了能清除二次侧的沉积物外,此法还能净化管子之间和管子后面的盲区,而且比化学清洗溶剂能更有效地穿透填满污物的缝隙。

目前商用的高性能传感器的辐射体在 25 kHz 下运行,其长度约 50 cm,直径为 5 cm,输出功率 1 500 W。共振器长度已基本固定,但随着功率输出增加,共振器直径减小到限制表面应力和能量损失。传感器直径减小使超声波通过液体传播期间能利用非常高的传声密度和极端高效的超声波的空穴作用。已完成整体检测,测试结果表明,利用超声波能量在适当的时间范围内可去除蒸汽发生器管表面的沉积物;功率水平越高,去除沉积物(净化)的效率也越高;有效的空穴作用能穿透管束达 42 排深度;温度低于 60 °C 时净化效率提高,温度在 32 °C 去除沉积

物的效果最佳。存在少量悬浮固体(即1%)对净化效果影响很小,但随着 Fe_3O_4 悬浮固体浓度增加,净化效率降低;应用稀化学试剂溶液使沉积物很容易破碎。电站使用超声波技术强化化学去污时应优化配方和操作温度。

7.3 电化学去污

化学去污是基于化学溶解金属表面上的氧化物层,电化学去污是以阴极溶解基体金属的表面层为基础,使溶解的一薄层氧化物从金属表面剥离。该去污作业的先决条件是电解液必须与基体金属接触。原则上讲,氧化物层是绝缘的,但其孔隙率相当大,完全能保证有很高的导电能力。

与化学去污相比,其优点表现在去污因子高,可在较短时间内去除控制辐射场热点周围的污染物,去污过程中基体金属表面同时展平光滑和电解液用量少。不足之处是必须仔细地设计阳极电极,达到能从材料表面均匀清除污染物层的效果;对不同的设备去污电极可能不完全适用,单独设计费用较高。

最常用的电解液是各种浓度的磷酸,一般浓度为20%。从材料表面去除的氧化物颗粒在电解液中多半呈悬浮物状态,可通过过滤器连续或间歇去除,使电解液中的放射性活度浓度保持在容许的低水平。

此外,还有部分氧化物溶解在电解液中,随着电解液的不断使用,溶解的氧化物也在增加。因此,曾试图在重复利用电解液前进行净化,去除溶解的腐蚀产物和放射性核素。

大量的研究结果表明,磷酸作为电解液与一回路材料性能兼容,对材料的长期完整性没有任何危害。但是,磷酸属于化学危险品,处理时要加倍小心。除此之外,放射性磷酸盐废物难于处理。因此,提出了ELDECON工艺。

ELDECON电化学去污工艺采用碱金属硫酸盐溶液(主要是 Na_2SO_4)作为电解液。去污温度范围为20~60℃,取决于待处理的材料,处理时间一般为5~15分钟。处理过程中,基体金属的极化与阴极反复改变;利用这种方法可使去污所需时间可减少3倍,比较容易达到污染本底水平而且对基体金属的影响最小。溶解氧化物层产生的金属离子和基体金属氢氧化物沉淀形成泥浆。痕量金属如 ^{60}Co 以氢氧化物形态共结晶共沉淀,Cr则转化为可溶性的Cr(VI)。向电解液中投加还原剂使铬同时沉淀。泥浆颗粒可通过沉淀或过滤分离出来。去污过程中不消耗碱金属硫酸盐 Na_2SO_4 ,只在水电解分解和排出氢氧化物沉淀时有些损失。采用电化学去污技术时,要根据待去污部件的几何形状排列阳极,即浴盆(浸渍)技术和就地电解技术。浴盆技术主要用于尺寸不大的部件,并作为阴极,浴盆壁作为阳极。管道、容器内表面就地去污时,阳极贴附到一个配体上(如海绵状物),电解液溶于其中,贴附阳极的配体可连续或间断的穿越金属表面。此技术可用于蒸汽发生器传热管束去污。

美国核电站电化学去污应用较多,应用范围从一回路拆除的设备到子系统和一回路系统。

化学去污在反应堆检修和退役过程中的设备、管道去污等领域得到较广泛的应用。在选择去污剂的化学组成和去污程序时必须考虑待去除的放射性氧化物的性质,特别是在去污溶液与不同的材料接触或与经不同预处理的材料接触的情况下。去污过程中,堆系统或其中的一部分暴露在化学溶液中,在正常运行情况下系统中的材料从未与其接触过,所以不能排除产生腐蚀的危险。去污期间不但不应直接导致材料腐蚀,且应排除在随后的运行中突然发生损伤的可能性。因此去污最重要的先决条件是考虑一般腐蚀和选择性腐蚀的质量保证工作。

质量保证工作应考虑电站正常运行条件下材料长期暴露在堆冷却剂中材料的敏化效应。为排除这种危险,美国核管会(和其他国家安全当局)要求在采用去污技术之前,对具体的去污程序进行安全评价,经审批后方可实施。除考虑技术的可行性外,去污费用和需要的设备与化学试剂也应予以充分的重视。电站的可利用空间有限,要求附加的设备要少。实施去污所需的时间也是很重要的参数,这意味着在开始去污之前,去污程序与去污设备应是经过鉴定的。此外,在准备工作中应考虑去污会产生大量放射性核素,从处理回路或设备运移到去污系统中,必须从保健物理角度考虑屏蔽和/或远距离控制措施。

最后,必须考虑优化的去污工艺和处理产生的放射性废物的有效技术。这类废物与电站正常运行产生的废物其化学组成大不相同。为了尽可能减少最终废物量(最终处理处置废物的成本对电站的经济性有很大贡献),废物处理的最终产品应满足废物处置库的要求。

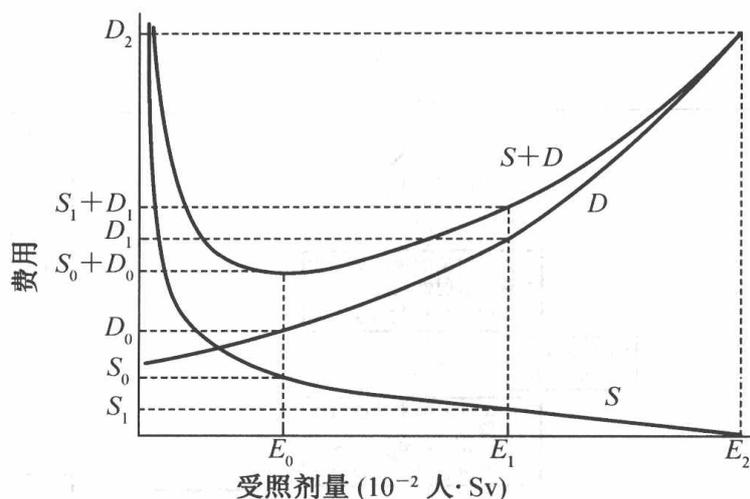
7.4 核定去污经济效益的一般性考虑

在以反应堆一回路为对象的大规模去污过程中,选定某种去污工艺时,应分析该工艺的去污效果以及为达到预期的效果所需的费用。一般采用费用-利益分析估算去污费用和去污效果。对预选方案与方案实施所需费用与可能达到的去污效果进行对比评价,排定方案的优先顺序。去污效果应从降低辐射剂量和提高热交换器传热性能两方面考虑,但以降低辐射剂量为主,以所需费用和辐射剂量减少量 $\text{人}\cdot\text{Sv}$ 进行定量评价。一般用下式估算去污产生的效益:

$$\begin{aligned} \text{去污所得效益(元)} &= \text{辐射剂量减少量(人}\cdot\text{Sv)} \cdot \text{人}\cdot\text{Sv 费(元/人}\cdot\text{Sv)} \\ &\quad - \text{去污费用(元)} \end{aligned}$$

核电站从去污观点出发,以电站的实际数据为基础作出降低辐射剂量与发电所需费用的曲线 D ;再通过估算去污所需费用与去污得到的剂量减少作出去污所需费用曲线 S ,如图7.3所示。

假设用各种易于实施的方法使电站的辐射剂量降到 E_2 (人 $\cdot\text{Sv}$),而 E_2 (人 $\cdot\text{Sv}$)是难以接受或是给经济带来不利因素的剂量;假设在 E_2 下发电所需费用为 D_2 ;如果实施新的降低辐射剂量方案,所需费用为曲线 S 。将剂量由 E_2 降至 E_1 所需费用为 S_1 ,降至 E_0 所需费用为 S_0 。假设剂量降低至 E_1 时的发电费用为 D_1 ;降至 E_0 时为 D_0 ,则总费用分别为 $S_1 + D_1$, $S_0 + D_0$,其极小值可通过下式求得:



D —在该剂量下发电所需费用；
 S —将目前的剂量 (E) 降到该剂量所需费用。

图 7.3 微分代价—效益分析(ICRP 第 22 号出版物的方法)

$$\frac{dS}{dE} = -\frac{dD}{dE} \quad (7.17)$$

去污费用与去污工艺、去污范围、去污频度、去污因子等因素有关,随去污后剂量降低的程度而改变。曲线 D 是将核电站运行时的辐射剂量换算成费用(人·Sv 费)后绘成的。

辐射剂量减少量按下式估算:

$$\begin{aligned} \text{辐射剂量减少量} = & (\text{预期的未去污时的辐射剂量} - \text{预期的去污后的辐射剂量}) \\ & - \text{去污及废物处理过程中的辐射剂量(人} \cdot \text{Sv)} \end{aligned}$$

辐射剂量减少量因去污效果、去污持续时间及去污后腐蚀产物的再积累趋势的不同而不同。

7.4.1 去污费用的估算

去污费一般包括设备费、劳务费、试剂费、水电等公用事业费,以及研究开发、专利权税、发电电力损失费等,估算去污费的流程参见图 7.4。

其中,发电电力损失费是指去污时由于反应堆停堆使用替代电源的电力费,一座数十万 kW 的核电站停止运行 1 天,估计损失 1 亿日元以上(1995 年数据)。所以,最好是在反应堆定期停堆检修时进行去污。此外,对反应堆一回路去污进行准备和复原也需要很长时间,有时会延长定期检修时间。如果延长天数增加,发电电力损失费在去污费中所占比例会增大,去污也就丧失了经济性。因此在定期检修期间如何安排去污非常重要。

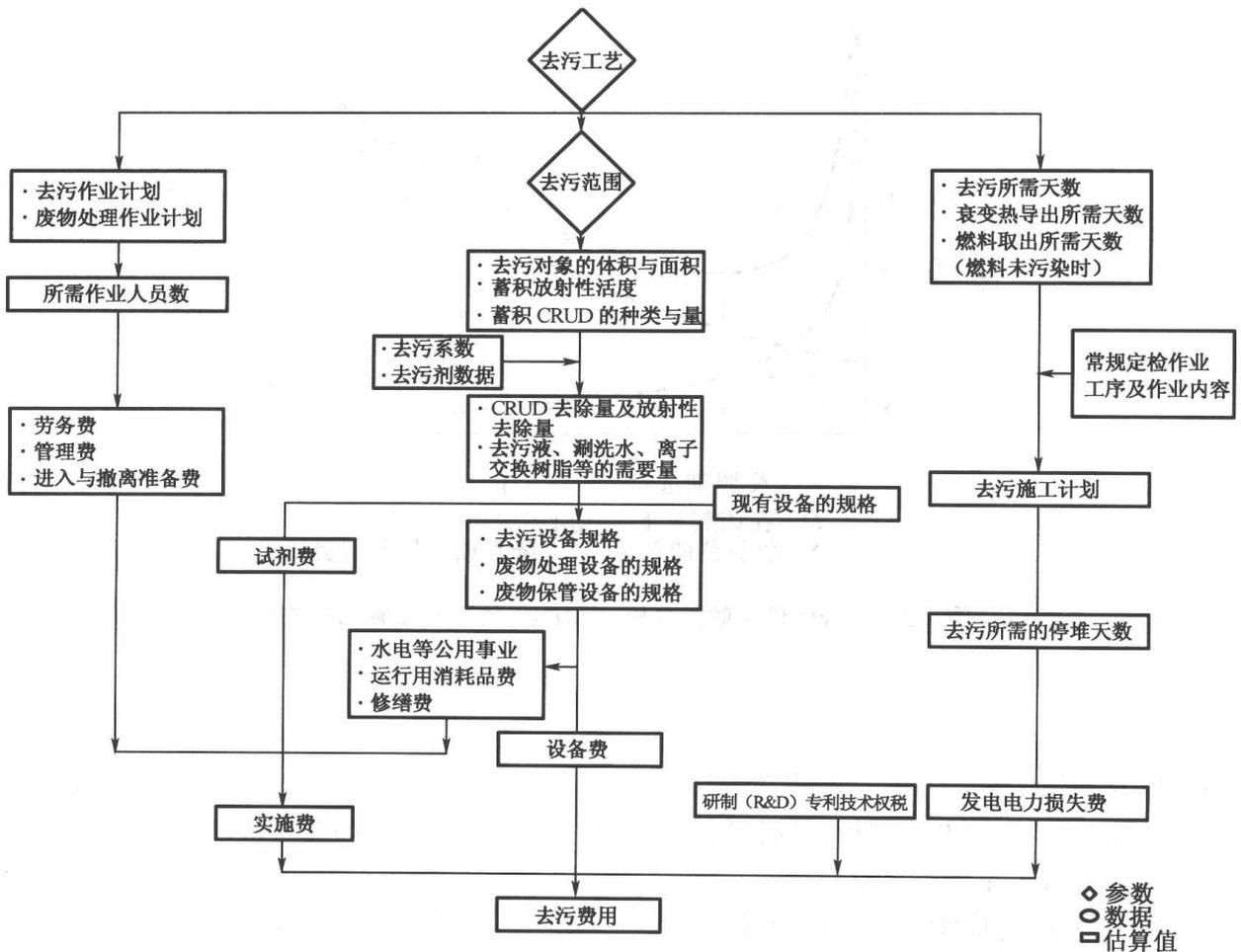


图 7.4 去污费用估算流程

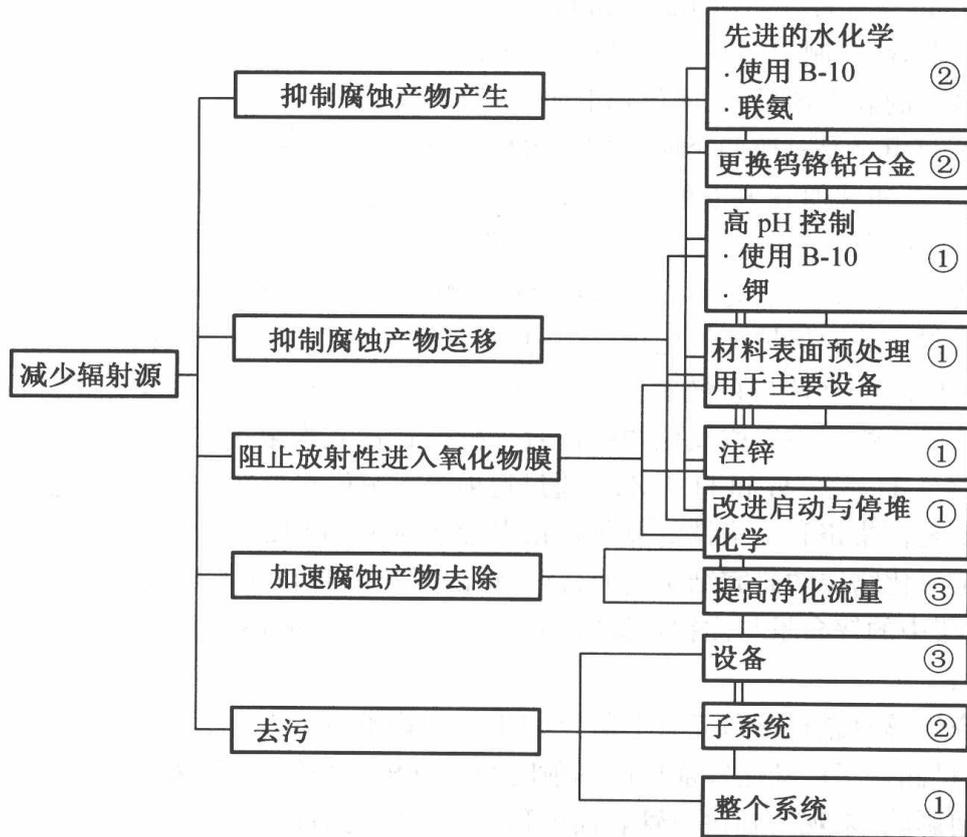
7.4.2 人·Sv 费的估算

为了对去污进行代价-利益分析,必须将去污得到的剂量减少(人·Sv)换算成金额。因此,必须估算辐射剂量(人·Sv)在待去污核电站发电所需费用中所占的份额,估算单位(人·Sv)的货币价值(人·Sv 费)。人·Sv 费因电站及运行状况而异。人·Sv 费一般包括工时费(因辐射剂量增加必须增加临时工或增加长期工作人员所需的工时费)、社会性负担的社会性费用(指对受照射招致的潜在危险的信用承担,是作为对遗传剂量增加而导致的社会责任所发生的费用)和各种相关费用(用于辐射管理的各种工具的费用,一般管理费等)。在这些费用中工时费所占比例可能最大。

综上所述,在对各种去污技术进行评价的同时,有必要对经济性作出评价。

7.5 进一步降低辐射场的措施

控制辐射场有许多方案,包括设计和运行条件。由于活化腐蚀产物 Co-60 对堆芯外辐射场贡献最大,只有进一步减少 Co-60 源才能降低剂量率,从而降低电站工作人员的辐射照射量。减少辐射源的各种方案汇总于图 7.5 中。



①重要的;②关注的;③可能的

图 7.5 减少辐射源的各种方案

7.5.1 注锌

德国的试验研究与电站运行结果表明,向一回路冷却剂中注锌,可以进一步降低冷却剂系统及与之相邻部位的剂量率。锌能阻止放射性钴保留在氧化物层中,主要通过以下三条途径:

(1) 锌从氧化物膜中置换钴;

(2) 锌中断在氧化膜中的扩散历程阻止钴进入氧化膜;

(3) 锌覆盖氧化膜的表面活性点上阻止吸附钴, 即



从热力学观点看, 含锌尖晶石比含钴或镍的尖晶石更稳定。

美国西屋公司设计的压水堆 Farly 2 与 Diablo Canyon 1 加锌运行, 在启动注锌运行很短时间内, 冷却剂中放射性钴的活度开始增加并达到准平衡浓度。这说明锌已同腐蚀膜中的钴和镍发生了交换。

德国从 1988 年 2 月开始对 Biblis 和 Obrigheim 电站实施注锌。为了确认注锌的效果及其与电站总体的兼容性, 制定了一项监督程序, 包括对冷却剂进行化学和放射化学分析、测量表面 γ 活度与系统的表面剂量率、测量辐射照射量和对燃料进行检测。

Obrigheim 核电站是一座两个回路的压水堆电站, 额定容量 350 MW, 自 1968 年投入运行, 通过氢-锂水化学和其他各方面的改进, 剂量率已大大降低。为了最大程度地减少辐射场积累, 将 Zn-64 同位素含量 < 5% 的醋酸锌注入堆冷却剂中。溶解于冷却剂中的 Zn 和腐蚀产物氧化物层中的 Ni 与 Co 发生交换反应, 转换氧化物层结构使系统的剂量率降低。

对下封头封口处的保护性氧化物层结构进行分析, 为了优化注锌参数, 采用扫描与透射电子显微镜 (SEM, TEM) 和能量色散 X 分析 (EDX) 技术对蒸汽发生器腐蚀氧化物进行了分析。利用仿形技术从氧化物层中提取氧化物颗粒后分析得到各元素浓度, 其或多或少介于以下范围内: 42% Cr, 34% Fe, 8% Ni 和 11% Zn。通过透射电子显微镜分析了 61 个氧化物颗粒, 得到颗粒组成中主要是富集铬和富集铁的氧化物相中掺杂约 8% 和 12% 的锌原子。

对封口上氧化物层的研究结果表明, 富集铬的氧化物颗粒比贫铬的颗粒摄取的锌要多得多, 而氧化物层中的锌含量与注锌持续时间有关。一次注锌循环后, 平均锌含量为 10%, 两次循环后为 18%。

为了研究注锌对燃料棒包壳管上氧化物生长的影响, 西门子公司总共测量了 207 个氧化物层厚度, 测量涵盖了启动注锌前后的辐射时间。分析测得的数据, 未发现注锌对燃料棒包壳管氧化有任何影响, 未观测到包壳管表面沉积物偏离以前 Obrigheim 的运行经验。

1998 年于注锌运行约 6 个月后换料停堆期间, 西门子公司从各种燃料棒上收集了腐蚀积垢物样品, 研究了样品的放射性组成, 并做了化学分析, 对取自注锌前从堆芯弃置的参照组件的样品也进行了分析。化学分析得到沉积物中平均含铁量 > 92%, 平均锌含量 < 2.5%, 并与铬含量有直接关系, 即含铬量高的沉积物, 锌含量也高。根据腐蚀积垢物分析结果估算, 氧化物层厚度处于较小的纳米范围内, 比注锌前取自参照物组件的氧化物层厚度小很多。

从一系列运行与测试结果中得出结论, 在 Obrigheim 向冷却剂注锌对运行未产生任何限制。注锌对冷却剂净化过滤器或对燃料棒包壳管的腐蚀行为没有负面效应。局部剂量率明显地因注锌而减少。

向压水堆冷却剂系统 (RCS) 注锌的目的在于减少冷却剂系统材料, 包括镍基合金传热管和低合金由于应力腐蚀开裂穿透造成的材料性能下降和降低辐射剂量率。根据美国和其他国

家压水堆一回路冷却剂注锌的实践结果发现,300系列不锈钢、镍基合金600与690,钴基司太钴铬钨耐磨耐热硬质合金6TM、表面硬化合金材料的停堆剂量率降低。此外,向一回路冷却剂中注锌也减少了Co掺混到氧化膜中的量,加入溶解锌10~40 μg/kg, Inconel 600和304型不锈钢摄取的Co-60减少因子为8~10,并且形成较薄的氧化膜。

美国西屋公司设计的压水堆电站Farley 2与Diabo Canyon 1与2 Diabo Canyon分别在其第10次和第9次燃料循环期间注锌运行。Farley 2号堆加锌运行后在第9次到13次燃料循环期间平均剂量率降低12%;加H₂O₂后腐蚀膜的活度更易于去除。γ谱仪测量结果显示,堆芯外设备上沉积的放射性钴浓度在加锌一次循环后明显减少,说明锌同燃料沉积物中的钴发生了交换,实施加锌运行的所有压水堆都提供了确凿的证据,停堆剂量率和沉积的放射性活度明显减少。注入天然醋酸锌使冷却剂锌浓度处于25~40 ppb范围内,使合金600设备的主应力腐蚀破裂(PWSCC)减到最小程度,同时降低电站的剂量率。美国Palisades电站为减少剂量率注入贫化的锌维持冷却剂锌的浓度为5 ppb。

注锌后冷却剂中放射性钴活度一直在上升并达到准平衡浓度。这说明锌同腐蚀膜中的镍与钴发生了交换。两座电站第一次加锌循环,冷却剂中活度浓度大体相同,Co-58平均增加23倍,Co-60为9倍。由于腐蚀膜中的镍与钴被锌取代,故在停堆时释放出来的钴与镍加锌后比加锌前多。

注锌前后对一回路系统蒸发器传热管束、管道测量结果表明,注锌运行后各部位的平均剂量明显降低。由于注入天然锌,冷却剂中Zn-65活度浓度增加约 4×10^{-3} μCi/mL。Zn-65对剂量率的贡献表现在堆冷却剂贫化锌浓度为5 ppb下产生的放射性Zn-65活度最小,对剂量率的贡献实际为“0”,而使用天然锌时其贡献为6.6%。

注锌有许多优点,但其固有的缺点是生成锌的活化产物Zn-65,它是管道剂量率的主要贡献者之一。除此而外,在停堆或功率瞬变情况下,Zn-65可能溶解并遍及整个堆系统,最终产生额外的废物。使用Zn-64贫化的锌不会产生长寿的放射性子体产物,管道剂量率由此可降低,而且涉及Zn-65的许多问题可不予考虑。

值得关注的是利用锌减少主应力管道腐蚀破裂所涉及的锌的溶解度。Benzeth等人曾在温度150℃到接近燃料棒包壳温度350℃范围内测定了氧化锌的溶解度和pH_T,发现在温度为150~350℃相关的pH条件下,ZnO溶解度介于总溶解锌104和220 μg/kg之间。此结果与以前加50 μg/kg锌从较低温度数据外推的结果有矛盾。得出的重要结论是在压水堆运行条件下锌的溶解度至少比实验室测得的有效抑制主应力管道腐蚀开裂的结果高出4倍。

对CANDU堆来说,向一回路热传输系统(PHTS)注锌可作为阻止⁶⁰Co进入堆芯外结构材料表面氧化物沉积物中降低辐射场的措施,向PHTS冷却剂中注锌能减少设备、管道内表面的腐蚀,特别是碳钢的腐蚀。

研究结果表明,碳钢进料器出口遭受腐蚀是腐蚀产物的主要来源。此外,被腐蚀的碳钢释放⁵⁹Co通过堆芯活化生成⁶⁰Co,使⁶⁰Co总活度明显增加。进料器出口将热的冷却剂载带到堆芯的锆-铌压力管与已溶解的铁处于非饱和状态。未饱和的冷却剂通过流动加速的腐蚀(FAC)

使 Fe_3O_4 溶解并沉积在进料器出口。在含锌的溶解铁未饱和的冷却剂中,碳钢与 410 型不锈钢吸附 ^{60}Co 量分别减少 3~5 倍与 60 倍。

采用 CAN-DECON 去污工艺对 410 型不锈钢含锌氧化膜的去污效果明显提高。

7.5.2 职业照射剂量率

随着核电站运行年代增加,设备故障增多,检修工作量增大。沉积在设备表面的腐蚀产物逐年累积和活化,使一回路设备周围的辐射剂量率增多,到一定时候会威胁正常的运行和维修。20 世纪 70 年代核电站设备污染剂量和工作人员所受的辐射照射量的趋势如图 7.6 所示。

随着压水堆一回路、二回路水化学管理程序不断改进与优化、系统设备设计的改进、去污技术不断更新以及执行更为严格的辐射防护标准,各国的职业辐射照射剂量大体上都呈现逐年减少的趋势,参见图 7.7。

职业照射由 20 世纪 80 年代中的 $3.0 \text{ 人}\cdot\text{Sv}/(\text{每座电站}\cdot\text{每年})$ 到 90 年代末已减少到 $1.5 \text{ 人}\cdot\text{Sv}/(\text{每座电站}\cdot\text{每年})$ 。采取的降低辐射剂量的措施,下面以德国为例予以具体说明。

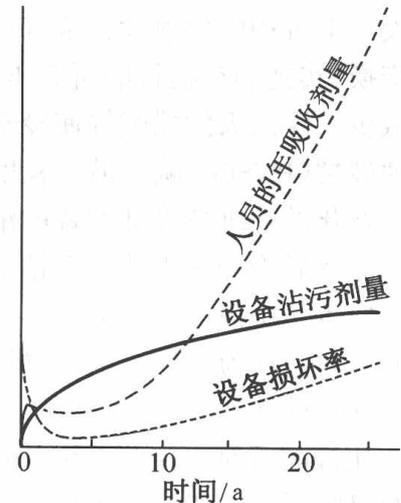


图 7.6 核电站运行人员的年吸收剂量

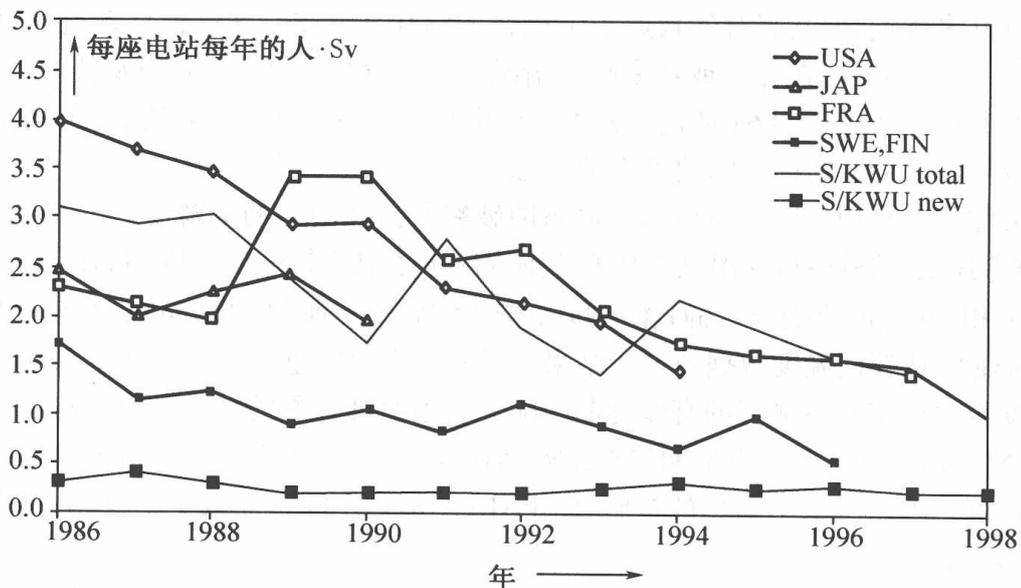


图 7.7 压水堆电站每座电站每年的平均职业辐射照射量

(1) 辐射防护标准提高

新标准要求采取一切合理的措施使辐射照射维持在合理可能的低于剂量限值(见表7.4)。西门子公司设计的新电站自1985和1989年投入运行以来,近20多年的职业照射量率每座电厂小于 $0.5 \text{ 人} \cdot \text{Sv}/\text{每年}$ 。

表 7.4 辐射防护标准

	老标准	新标准
寿期	400 mSv	400 mSv
年剂量	50 mSv	20 mSv
季度剂量	25 mSv	—

(2) 将钴基合金的表面积(泵、阀门、堆压力容器内部)由老电站的 14 m^2 减少到小于 2 m^2 , 使钴的释放量大大降低。

(3) 进一步提高屏蔽防护。

(4) 新电厂自服役开始即以改进的冷却剂化学模式运行。

(5) 二回路采用高 pH - AVT 处理,使生成和转移到蒸汽发生器内的腐蚀产物少到每3年只有 3~4 kg。

美国共有 69 台运行的压水堆机组。2003 年每台机组的平均集体剂量为每台机组 $0.9 \text{ 人} \cdot \text{Sv}$, 在遵循 ALARA 原则的基础上采取措施降低辐射照射剂量, 这些措施包括减少源项, 缩短换料和维护时间(电站平均停止运行时间由 1990 年的 105/76 天, 到 2004 年减少为 36/34 天)和优化在线、停堆化学管理。2004 年美国 PWR 的职业照射剂量已降低到每台机组 $0.71 \text{ 人} \cdot \text{Sv}$, 与 2003 年相比, 平均降低 22%。由于缩短换料/维护停止运行时间额外生产的电力相当于 13 座新的 1 000 MW 电站供应的电力。

7.6 使用 ^{10}B 富集的硼酸减少腐蚀

许多压水堆和沸水堆核电站使用高浓缩铀或混合氧化物(MOX)燃料提高棒功率, 加深燃耗和/或延长燃料循环。在此情况下, 要求增加冷却剂中的 ^{10}B 浓度, 控制停堆和功率运行时堆芯的反应性。增加一回路的 ^{10}B 浓度有两种可能的方案: 其一是提高一回路整个系统的天然硼浓度, 受增加硼酸系统的经济所限和提高氢氧化锂维持运行冷却剂 pH 的限制, 使该方案难于付诸实施; 另一种可能的方案是使用 ^{10}B 富集的硼酸(EBA)。这时 ^{10}B 和 ^{11}B 同位素的比值由天然的 20~80 提高到 $20+x \sim 80-x$ 。保持和正常燃料一样的低比值, 甚至更低, 冷却剂 pH 对腐蚀产物释放与沉积产生正面影响。

自 1996 年起, 已有 7 座西门子公司设计的压水堆电站改用 ^{10}B 富集的硼酸。经验说明, ^{10}B

富集到 30% 左右既经济又合理,产生的废物量也将保持在可接受的水平。

从化学观点出发,冷却剂低 pH 和高碱浓度是有害的。如果只增加硼中的¹⁰B 百分比而保持硼化系统的总硼浓度不变,问题就可以得到解决。因为¹⁰B 是唯一有效地吸收中子的同位素。

对于冷却剂化学,采用¹⁰B 富集的硼酸(EBA)具有明显的优点。EBA 使反应性控制能力提高但不增加贮存的总硼量;一回路冷却剂在相同或甚至更低的总硼和氢氧化锂浓度下采用相同或更高的运行 pH。

将天然硼酸转换为¹⁰B 富集的硼酸工艺应满足以下要求:

- ①在任何时间对电站安全不应有任何影响;
- ②对电站运行的影响应尽可能小;
- ③不应延长停堆换料和维修时间;
- ④在一回路系统中最终¹⁰B 浓度应是均匀的并且始终在规定阈值内;
- ⑤转换工艺应在燃料组件执行较高燃耗和功率密度之前完成;
- ⑥富集¹⁰B 的成本和由工艺转换产生的废物量应保持最小。

自天然硼酸转换为富集硼酸后运行至 2000 年未发生过任何问题。堆冷却剂中 Co-60 浓度和剂量率降低效果是一个长期的效应,预计将在几次燃料循环后显现出来。

使用¹⁰B 富集的硼酸在投加较少锂的情况下可达到较高的 pH 水平,因而减少了腐蚀产物从结构合金中释放腐蚀积垢物和堆芯的沉积,由此减少了潜在的非正常轴向偏移(AOA)和额定功率降低。

7.7 本章小结

压水堆运行过程中由于燃料元件和堆芯结构材料腐蚀,部分活化腐蚀产物沉积在一回路设备、管道内表面。活化腐蚀产物中⁵⁸Co 与⁶⁰Co 对辐射剂量率的贡献大。从电站安全性、经济性和降低作业人员的辐射剂量出发采取的有效措施之一就是在一回路设备维修前进行去污。采用的去污技术一般包括化学去污、机械(物理)去污和电化学去污。化学去污需要考虑选用良好的去污剂,根据设备材料污染程度和范围选择去污方法以及采用浸泡搅拌、喷射法,过热蒸汽载带法和超声波法等不同手段提高化学去污效果。电解法利用电解时金属的氧化-还原过程大大加速去污过程和提高去污效率。化学去污的效果(工作人员接受的辐射剂量有净减少)与去污产生的废液量是衡量去污方法的主要指标。

核电站化学去污工艺有 CAN-DECON(该工艺已发展为 CAN-DEREM 工艺)工艺,用于 CANDU 堆去污,用于清洗蒸汽发生器的高温化学去污工艺、LOMI 清洗工艺和法国 EDF 的清洗蒸汽发生器工艺。去污作业需考虑去污剂的辐照效应。

在核电站应用的超声波去污技术有先进的超声波燃料净化工艺和利用先进的超声波技术

净化蒸汽发生器二次侧。

电化学去污与化学去污相比,具有去污因子高、可在较短时间内去除控制辐射场热点周围的污染物。电化学去污应用范围很广,包括一回路拆除的设备、子系统和一回路系统。

降低辐射场剂量率有许多方案。由于活化腐蚀产物 ^{60}Co 对堆芯外辐射场贡献最大,可采用向一回路冷却剂中注锌置换金属表面氧化膜中的 ^{60}Co ,阻止钴进入氧化膜和使用B-10富集的硼酸加深燃料的燃耗和/或延长燃料循环周期。

随着压水堆一回路、二回路水化学管理程序不断改进与优化,系统设备设计改进,去污技术不断更新和执行更严格的辐射防护标准,职业辐射照射剂量也随之逐年降低。

复习思考题

1. 降低压水堆电站辐射场有哪些措施,各种措施发挥的作用、化学去污的基本原理是什么?
2. 设备表面化学去污的基本概念与实施化学去污必须考虑的条件与因素是什么?
3. 为什么说去污废液产生量是衡量化学去污过程的一项重要指标?为了尽可能减少最终废物产生量,请提出对你选择的化学去污工艺进行优化的方案和建议。

第 8 章 反应堆排水与放射性废物处理

8.1 反应堆排水

水在压水堆一回路用作冷却剂和慢化剂,在换料和乏燃料贮存过程中用作屏蔽材料,在安全注射和安全喷淋系统中用来保证反应堆事故条件下的安全,并可配成各种水溶液,用来对人员和设备进行去污。在二回路中,水作为载热剂,通过蒸汽驱动透平发电机后,经冷凝回到蒸汽发生器重复使用。与此同时,水的利用也伴随着一些人们所不希望的有害过程。例如,冷却剂在完成传热的功能时,将堆芯形成的活化腐蚀产物载带到了回路各个部位,形成堆芯外辐射场;在慢化中子的同时,水和水中物质被活化,产生感生放射性;水在屏蔽射线时,自身发生分解以及对各种材料发生腐蚀和磨蚀等。为了充分发挥水的功能而限制其危害程度达到可接受的水平,应对堆排水进行处理,使其达到合格的核级补水水质的要求。

8.1.1 冷却剂循环净化系统(化学和容积控制系统)

冷却剂循环净化系统作为化学容积控制系统,主要是为反应堆冷却剂系统提供容积控制和化学控制。

1. 容积控制

反应堆水容积变化有两个原因:一是在一回路水温变化时,回路中水的体积也随之变化,见图 8.1,导致稳压器水位波动;其次是正常运行时,一回路处在 15.5 MPa 压力下,边界内会不可避免地向外泄漏。化容系统作为反应堆冷却剂系统的缓冲箱,当该系统水体积增大时,通过与硼回收系统相连的管道排往硼回收暂存箱,反应堆冷却剂系统水体积收缩或产生泄漏时,由硼和水补给系统供水,通过上充泵给反应堆冷却剂系统补水,使稳压器水位稳定在规定的水位,容

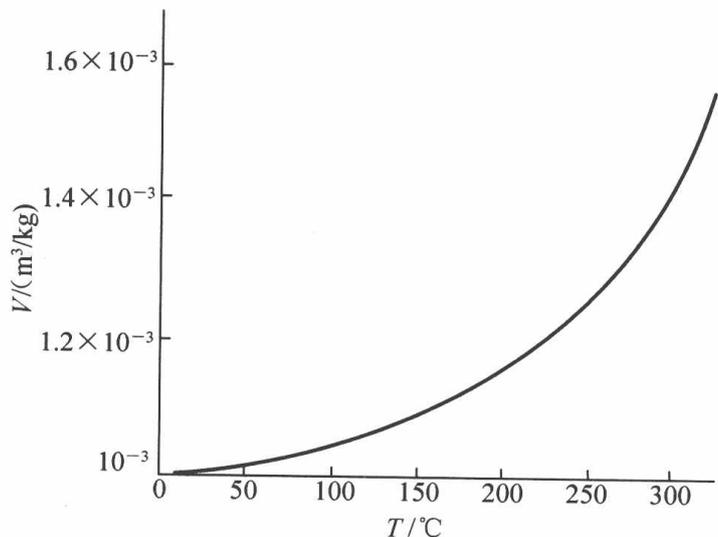


图 8.1 水体积与温度的变化关系

积控制原理示于图 8.2。

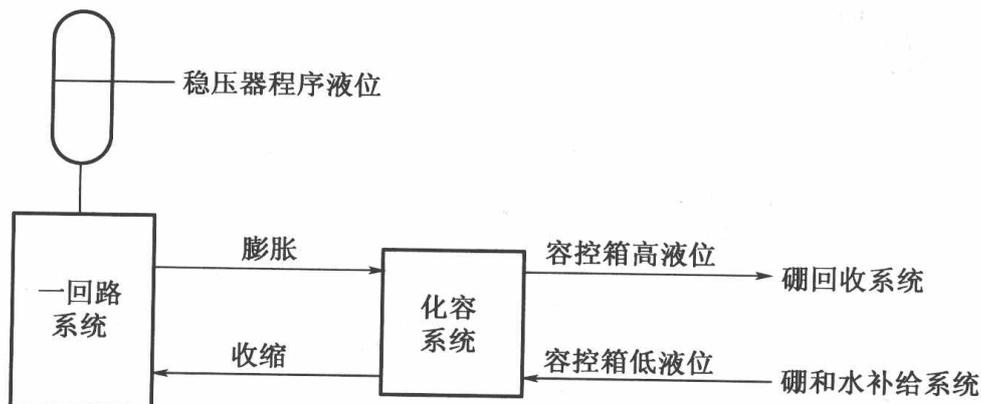


图 8.2 容积控制原理图

2. 化学控制

与一回路水接触的设备和管道表面在高温、高压、强辐射场作用下会发生腐蚀。为限制腐蚀,通过化容系统采取以下措施:

- (1) 向一回路水中注入氢氧化锂,使冷却剂呈弱碱性;
- (2) 电站启动时用联胺除去水中溶解氧,在正常运行时向水中注氢抑制水辐射分解生成氧;
- (3) 调节冷却剂的硼浓度以补偿堆芯反应性变化(主要是反应性的慢变化);
- (4) 采取过滤、除盐的方法除去悬浮颗粒和离子型杂质。

化学和容积控制系统作为冷却剂循环净化系统具有净化功能。在高温、高压、强辐射下,高速流动的冷却剂受到来自几个方面的作用,使水质恶化。首先是回路结构材料的腐蚀,腐蚀产物的积累不仅会恶化传热条件,提高冷却剂及设备表面的辐射剂量,甚至有可能造成堆芯燃料组件局部流道阻塞;其次是裂变产物从元件中逸出,使冷却剂的放射性活度水平大大提高,对核电站的运行维护以及环境保护都十分不利;最后是中子反应的影响,例如, $^{10}\text{B}(n,\alpha)$ 反应可生成 ^7Li , ^7Li 能逐渐改变冷却剂的 pH。

冷却剂循环净化系统的主要目的在于不断除去冷却剂中的腐蚀产物和裂变产物,降低主回路系统的活度。在燃料元件破损率为 1% 的假定条件下,以大亚湾核电站为例,主回路系统最大活度可达到 $8.9 \times 10^{12} \text{ Bq/m}^3$,净化系统的去污能力须保证系统的活度维持在 $3.7 \times 10^{10} \text{ Bq/m}^3$ 以下,净化系统维持合适的冷却剂水质。该系统除在反应堆正常运行时净化冷却剂外,在停堆换料时还有循环净化换料水池池水的使命。此时虽然反应堆已停止运行,但部分裂变产物仍有可能由燃料的破损处释放出来,并且达到可观程度。在大量使用镍基合金的压水堆中,曾发现停堆后大量 ^{58}Co (^{58}Ni 的中子活化产物)进入换料水。净化系统还应有充裕的能力应付这种情况,保证换料过程顺利进行。冷却剂循环净化系统原理流程如图 8.3 所示。

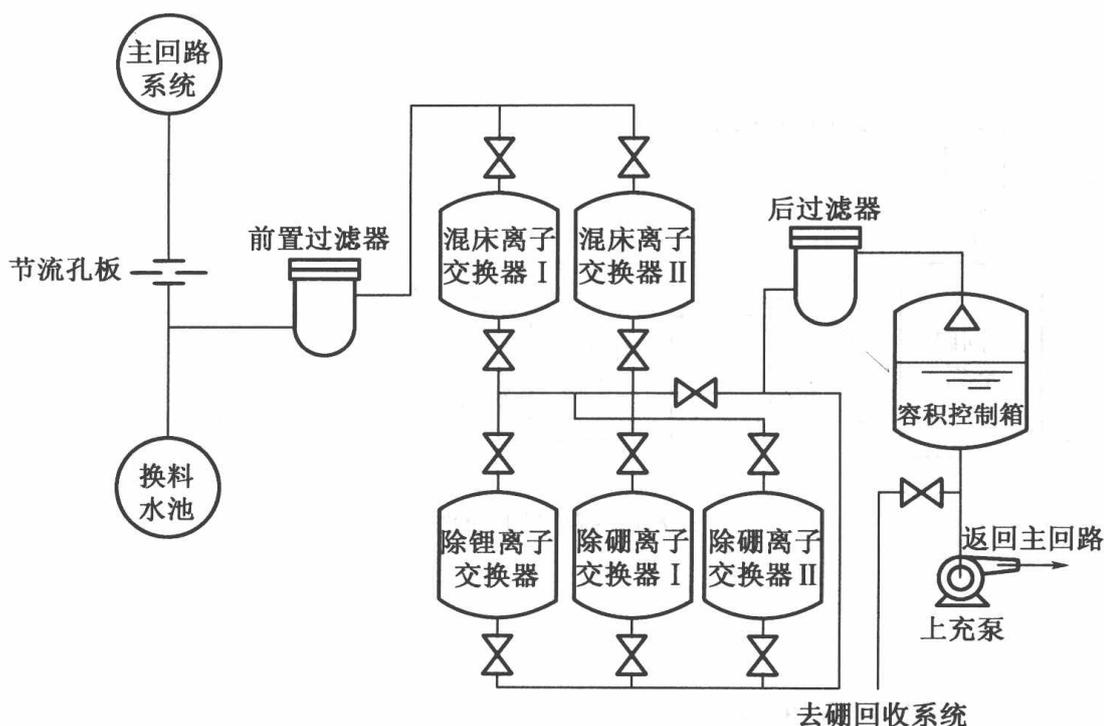


图 8.3 冷却剂循环净化系统原理流程图

净化系统由前置过滤器、两台混床离子交换器和后置过滤器组成,前置过滤器去除冷却剂中粒径大于 $5\ \mu\text{m}$ 的腐蚀产物。两台混床离子交换器中充填相同比值的阳-阴离子交换树脂,分别为 Li^+ 型与 BO_3^{3-} 型,使树脂在吸附杂质的同时不改变冷却剂中硼和 pH 控制剂的含量。

由反应堆高压回路引出的一部分下泄流量,经再生热交换器冷却、降压后顺次进入前置过滤器、离子交换床与截留树脂颗粒的后置过滤器。进入混床离子交换器去除离子态的大多数裂变产物(除铯、钼、钇外)和腐蚀产物使水质得到净化,再经后置过滤器除去破碎的树脂后进入容积控制箱喷雾管,被雾化喷入容积控制箱上部空间时,其中部分裂变气体会通过液滴表面扩散被去除。半衰期短的裂变气体在容积控制箱滞留过程中很快衰变,而长半衰期核素(如 ^{85}Kr)因其再溶解于冷却剂中使去除效果较差。通过定期用氢气吹扫容积控制箱气空间,将放射性裂变气体载带到废气处理系统。

在冷却剂净化系统中还备有 H^+ 型与 OH^- 型离子交换器用于维持冷却剂水质。这两种离子交换器分别称为除锂和除硼离子交换器。 H^+ 型阳树脂的作用是去除因冷却剂中 $^{10}\text{B}(n,\alpha)^7\text{Li}$ 核反应生成的 ^7Li ,特别在堆运行初期, ^7Li 的生成量相当大。为避免非挥发性强碱浓缩加速燃料包壳腐蚀,必须除去多余的锂。 H^+ 型离子交换器除对锂有很好的吸附作用外,还能吸附不易被 Li 型和 BO_3^{3-} 型混床离子交换器吸附的 Mo , Y , Cs 等离子,可提高冷却剂净化深度。

OH^- 型阴离子交换器的功能在于去除冷却剂中的硼酸。随着反应堆运行,燃料的过剩反

应性逐渐下降,冷却剂中的硼也随之逐渐稀释。在换料周期的前半部分,当冷却剂硼浓度较高时,用注入清水予以稀释,而在换料周期的后半部分,硼浓度已经较低(小于 100 ppm),此时启用 OH⁻ 型除硼离子交换器去除冷却剂中的硼酸。

冷却剂循环净化系统的功能是用来维持一回路系统正常运行工况下所需的水量,保证泵密封用水,调节硼浓度。注 LiOH 维持 Li/B 浓度比值,充氢气控制溶解氧保持一回路水质。

除硼时将下泄流引入硼回收系统除硼单元处理后返回容积控制箱。除硼床浓度控制在 150 ppm 到 10 ppm 范围内。硼浓度降至可复用的 5 ppm 以下。

失效的离子交换树脂进入废物处理系统。

8.1.2 硼回收系统

硼回收系统具有如下主要功能。

(1)收集来自化学和容积控制系统下泄管线和核岛排气和疏水系统的可复用的堆冷却剂,经过滤、除盐、除气和硼水分离后向反应堆硼和水的补给系统提供核级补水和 4 Wt% 的硼酸溶液。

(2)用于化学和容积控制系统下泄流除硼,以补偿堆芯寿命后期的燃耗。

(3)硼和水补给系统水箱储存的堆补给水不合格时,进行再处理;

(4)辅助功能:

①压力容器开盖前堆冷却剂除气;

②将来自核岛的除盐水脱氧后补给硼和水补给系统;

③当硼和水补给系统水箱储存的堆补给水不合格时,进行再处理;

④用于堆冷却剂排气。

反应堆在温度升高时,冷却剂体积增大。当容积控制箱不足以容纳膨胀的水体积时,通过下泄管线进入硼回收系统暂存箱,此外反应堆在进行“硼化”(加硼)或“稀释”(减硼)时下泄流进入硼回收系统暂存箱。

硼回收系统由净化、硼水分离和除硼三部分组成。净化工艺由前置暂存、过滤除盐和除气三个处理单元组成。从核岛排出的可复用的堆冷却剂收集在有密封氮气覆盖的前置暂存箱内,经过滤去除 5 μm 以上的颗粒物后,先经过阳床(除硼酸根离子外,阳离子杂质多于阴离子杂质,阳床中阳树脂装量多、交换容量大,氢型树脂除铯能力强),再经混床过滤。混床中的阳树脂即使已被 Li⁺, Na⁺ 饱和,仍对铯有高度选择性吸附能力。强碱阴树脂可以有效去除弱碱性阴离子,如碲、钼等离子。去除放射性核素后进入除气装置。失效的离子交换树脂进入废物处理系统。

除气装置由除气塔、排气凝汽器、再生式热交换器、冷却器和输液泵组成,用于脱除可复用的堆冷却剂中的氢气、氮气和放射性裂变气体,也用于反应堆压力容器开盖前堆冷却剂的除气。对放射性裂变气体如氦、氙,除气因子可达 10⁶,经除气装置除气产生的氢气和放射性裂变气体等不凝性气体排入废气净化系统。已除气的堆冷却剂泵送到中间储存箱,取样分析后送

往蒸发装置。

蒸发装置用于将脱气后可复用的堆冷却剂进行硼水分离,得到含痕量硼(≤ 5 ppm)的蒸馏液和7 000~7 700 ppm硼的浓缩液。去污因子(浓缩液放射性比活度与蒸馏液放射性比活度之比)为 10^6 ,脱氧因子为 10^2 ,蒸发装置结构见图 8.4。

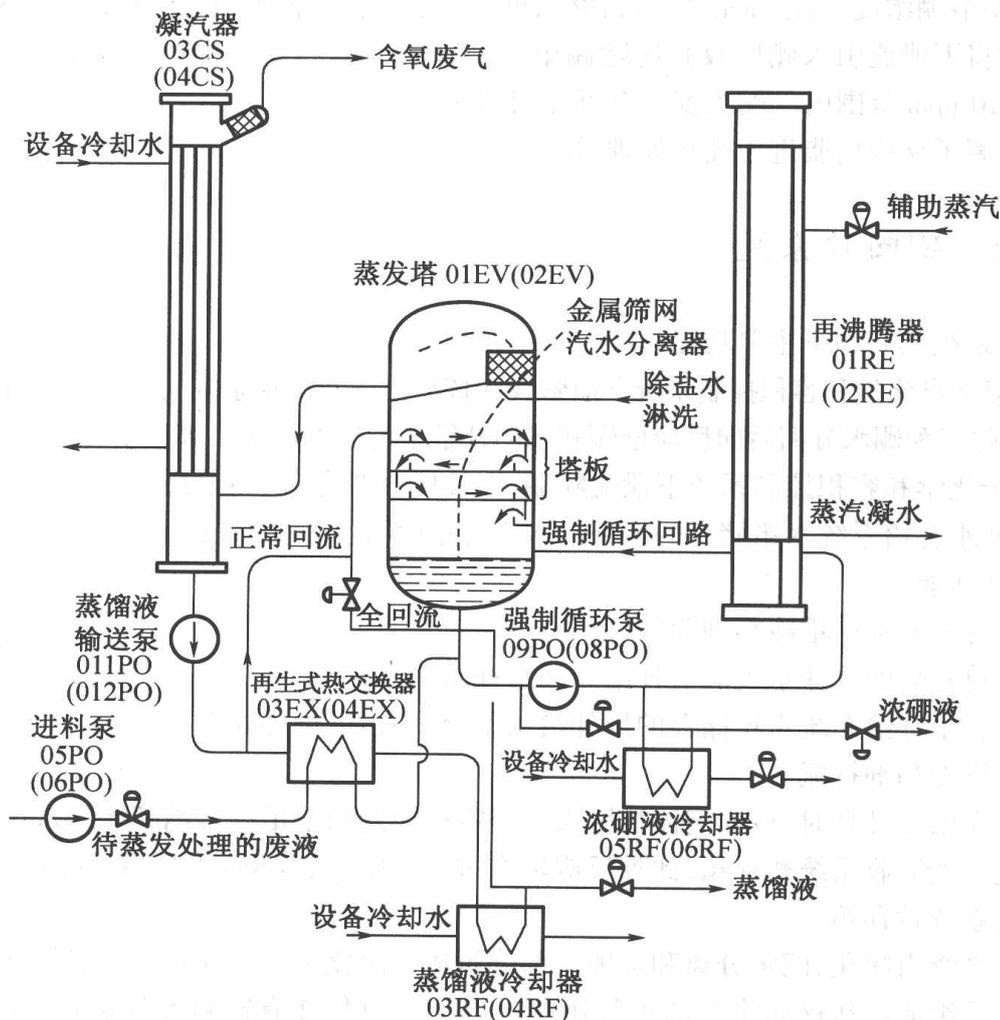


图 8.4 蒸发装置结构

我国核行业标准(EJ/T 345 - 2005)规定的硼酸储存箱水化学参数参见表 8.1。

通过硼回收系统处理的堆排水应满足核级补给水和 4 Wt% 硼浓度溶液可复用的质量要求。硼回收系统工艺流程图见图 8.5。

表 8.1 硼酸储存箱的水化学参数和建议取样频率

水化学参数	控制范围	建议取样频率
水化学参数	7 000 ~ 7 700	2 次/周
氯离子/(mg/kg)	≤ 0.10	1 次/周
氟离子/(mg/kg)	≤ 0.10	1 次/周
二氧化硅/(mg/kg)	≤ 0.70	1 次/月
锆/(mg/kg)	≤ 0.22	1 次/月
钙/(mg/kg)	≤ 0.22	1 次/月
镁/(mg/kg)	≤ 0.22	1 次/月

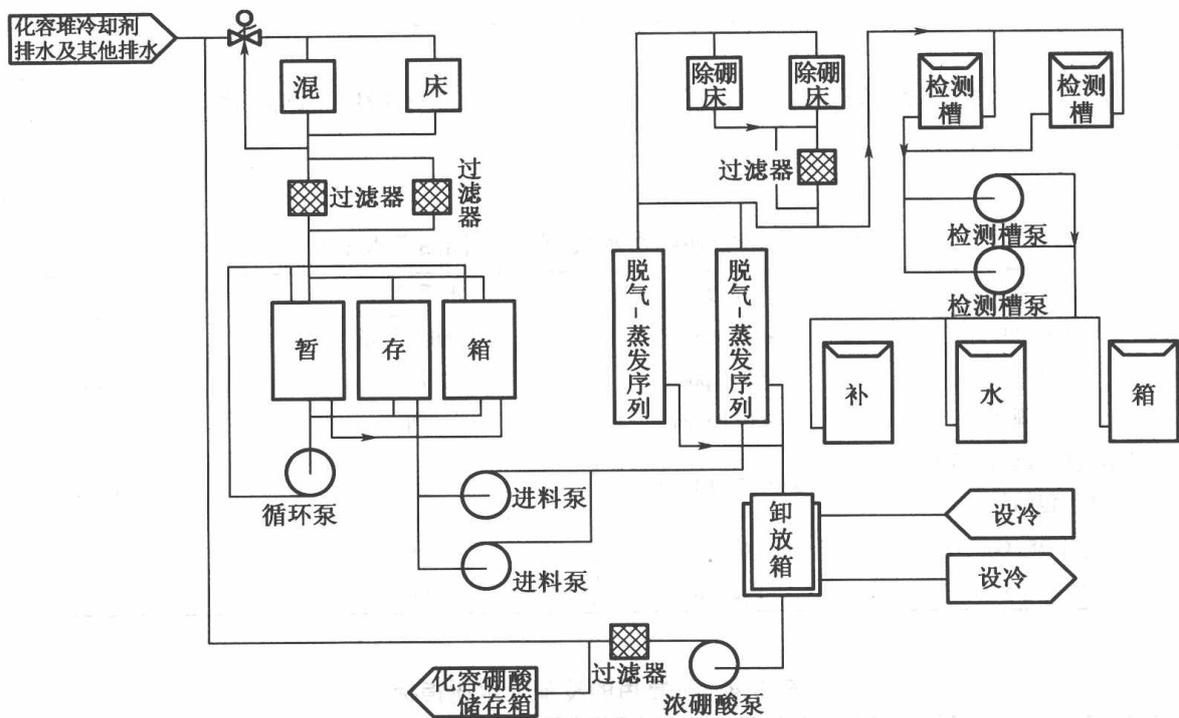


图 8.5 硼回收系统工艺流程

8.1.3 可复用的冷却剂

我国核行业制定的反应堆冷却剂补水水化学参数列于表 8.2 中。

表 8.2 反应堆冷却剂补水水质指标

水化学参数	控制范围	建议取样频率
阳离子电导率(25 °C)/($\mu\text{S}/\text{cm}$)	< 1.0	1次/周
pH(25 °C)	6.0 ~ 8.0	1次/周
溶解氧/(mg/kg)	< 0.10	1次/周
氯离子	< 0.10	1次/周
悬浮固体	< 0.10	1次/周
总固体	< 1.0	1次/周
二氧化硅	< 0.80	1次/周
铝	< 0.02	1次/周
钙	< 0.02	1次/周
镁	< 0.02	1次/周

大亚湾核电站核级补给水与可复用的冷却剂水质与核级补给硼酸指标分别列于表 8.3, 8.4, 8.5 中。

表 8.3 核级补给水水质(硼水分离后蒸馏液)

水质参数	浓度	水质参数	浓度/ppm
硼浓度	≤ 5 ppm B	氯和氟总量	< 0.1
溶解氧	< 0.1 ppm	钾	< 0.015
悬浮固体	< 0.1 ppm	钠	< 0.015
溶解气体放射性活度 (不包括氟)	≤ 0.37 MBq/m ³	铝	< 0.02
pH(25 °C)	6 ~ 8	钙	< 0.02
电导率(25 °C)	1 $\mu\text{S}/\text{cm}$	硅	< 0.1

表 8.4 可复用的冷却剂水质指标

水质参数	浓度	水质参数	浓度/ppm
溶解氧	< 0.10	氯	< 0.15
溶解氢 正常情况	25 ~ 35 mL/kg(STP)	氟	< 0.15
特殊情况	50 mL/kg(STP)	铝	< 0.10
悬浮固体	< 1.0	钙	< 0.10
硼浓度	0 ~ 2 500(B)	镁	< 0.10
溶解气体放射性比活度	10 100 GBq/t	硅	< 0.40
溶解气体放射性比活度	1 925 GBq/t		
氢氧化锂浓度	0.7 ~ 2.2		

表 8.5 核级补给硼酸(硼水分离后的浓缩液水质指标)

水质参数	浓度	水质参数	浓度/ppm
硼酸浓度	4 ~ 4.4 Wt% 或 7 000 ~ 7 700 ppm B	钠	< 0.1
溶解氧	< 0.1 ppm	钙	< 0.2
放射性活度	$\leq 1.85 \text{ TBq/m}^3$	镁	< 0.2
氯和氟	< 0.6 ppm	铝	< 0.2
		硅	< 0.4

8.1.4 反应堆排水的来源

1. 反应堆的停运和启动

停堆时,特别是冷停堆时,一定要使冷却剂硼浓度维持在较高值,以保证足够的反应性抑制量。而在堆启动时,要将冷却剂硼浓度降低到临界值。反应堆的停运和启动,要求用改变硼浓度的方法来补偿以下几种效应引起的反应性变化。

- ①补偿多普勒效应引起的反应性变化;
- ②补偿冷却剂(慢化剂)温度效应引起的反应性变化;
- ③补偿中子吸收截面很高的裂变产物 ^{35}Xe 和 ^{149}Sm 引起的反应性变化;
- ④由维持足够的停堆深度到堆启动所需的反应性变化。

一般来说,一个大型压水堆的冷停堆的启动,要求冷却剂中溶解硼的反应性控制量在百分之几到百分之十几之间,相应的硼浓度变化量为 300 ~ 500 ppm(加硼),而在启动时,将硼浓度降低相应值(减硼)。

如果用注入浓硼酸或清水的方法来加硼(硼化)或减硼(稀释),相应地需要由堆中排出相同数量的冷却剂。由于稀释或硼化都同时改变了堆冷却剂系统中流动水的硼浓度,必须把两个系统作为一个整体来考虑。充水和排水并不是简单的容积转换,而是一种注入-混合-排过程。由于主回路冷却剂循环量每小时达 10 t,大大超过注水流量,可以认为注入的水迅速与整个回路混匀,两个系统的硼浓度是均匀的,且浓度相等,排出的也是混匀了的冷却剂。

如果以 C_0 表示注入溶液的硼浓度, C_1 和 C_2 分别表示冷却剂中的初始硼浓度和需要达到的硼浓度,对上述充排模型可导出如下关系式:

$$V = V_0 \ln \frac{C_0 - C_1}{C_0 - C_2} \quad (8.1)$$

式中: V ——需要注入的清水或浓硼酸量, m^3 ;

V_0 ——主回路总水量, m^3 。

可见,停堆时由于 C_0 远远大于 C_1 和 C_2 ,故注水量(就相当于排放量)很小。而在启动时

注入的清水 ($C_0 = 0$) 量就要大得多, 并且 C_1/C_2 的值越大, 需要充入和排出的水量越大。反应堆启动升温时, 由于水的体积膨胀, 也引起部分冷却剂排放, 但其量很小。

2. 弥补后备反应性的降低

随着反应堆的运行, 后备反应性逐渐降低, 需要不断降低冷却剂硼浓度。在换料周期的前期, 当冷却剂硼浓度较高时, 冷却剂硼浓度的降低同样用注入清水来实现, 从而也引起冷却剂的排放。

3. 反应堆负荷变化

有些电站是负荷跟踪电站, 即运行负荷随电网用电要求而改变, 在用电高峰时满功率甚至超功率发电, 而在用电低谷时低功率甚至停止发电。现代压水堆电站的功率变化也用调节冷却剂的硼浓度来实现, 因而引起相应的排水, 如果功率变化很频繁, 由此引起的排水量是很可观的。

4. 反应堆换料或检修排水

反应堆换料或检修都需要排出一定量水。由此引起的排水量与停堆检修的次数有关。

5. 主回路系统的泄压、引漏

主回路超压时, 稳压器泄压阀开启, 将蒸汽排入泄压箱, 并为箱中积水冷凝、吸收, 最后排入堆排水贮槽。出于辐射安全和环境保护的考虑, 主回路压力法兰以及泵阀的密封处都设有引漏装置, 以收集泄露出来的冷却剂并送入堆排水贮槽。

8.2 放射性废物处理

人类生活在地球表面有限的环境之中, 此环境由地质、气候和生物诸因素形成, 并经过亿万年达到微妙的平衡。由于人类活动, 此种平衡受到日益严重的干扰, 从而也影响着人类的生活环境。

作为一种电离辐射源, 核电站运行过程中产生的放射性废物对人体健康和环境存在着潜在危害。为保护当代和后代的健康, 保护除人类以外的生物体和天然资源, 同时考虑非放射学的影响, 放射性废物的产生必须保持在可实现的最少量。

放射性废物处理系统的作用是收集和处理这些放射性污染物, 保证向环境排放的放射性活度浓度满足国家规定的要求, 并应执行“实际上能够达到的低水平”的准则, 即在考虑了社会和经济的因素之后, 使核电站对公众所造成的辐射照射遵循“可合理达到尽量低”的原则。每座核电站向环境释放的放射性物质对公众任何个人(成人)造成的有效剂量当量应小于 0.25

mSv/a。

核电站运行过程中产生的放射性废物包括气载放射性废物(废气)、放射性液体废物和放射性固体废物。其中,放射性废液产生量最大。以大亚湾 90 万 kW 核电站为例,在正常运行工况下,每台机组每年放射性废液处理系统收集的废液量就达 10 000 m³(设计值)。此外,核电站运行产生的废物中可能还含有 Hg, Cd, Be 和一些有化学毒性的有机化合物。如用作中子源的铍(如 Be/Am 和 Be/Pu 源)和研究堆的反射材料。对含有化学有毒物质的放射性废物的非辐射毒性也应给予充分的重视。

核电站产生的主要废物有以下几种:

- (1)放射性废液沉淀和过滤产生的泥浆;
- (2)净化工艺水产生的废离子交换树脂;
- (3)蒸发浓缩液;
- (4)杂固体、干放射性废物。

泥浆中一般含有铁、镁、钙和铝的氢氧化物,毒性很低,有些泥浆除含放射性核素外,可能还含有有毒的残余成分(如 Cr, Cu, Ni)。离子交换树脂上除荷放射性核素离子,可能持留有毒或者无毒的金属(如 Fe, Cu, Zn, Mn, Ni, B)。蒸发浓缩液中常见的有毒物质则是硼酸,除此之外还含有裂变产物和活化产物混合物。核电站维修作业会产生丢弃的设备、有机溶剂(用于脱脂和清洗),以及去污产生的有机络合剂。此外,这类废物中可能还含有金属如 Pb, Hg 和 Ba。电站冷却水中往往含有铬和其他抗堵塞的化学物质,因此,冷却水排污水中会含有这类物质。核电站产生的废物中非放射性化学毒物与有机污染物分别列于表 8.6 和表 8.7 中。

表 8.6 核电站产生的废物中非放化学毒物量示例

废物	废物量/m ³	有毒物质	浓度/(kg/m ³)	物质的质量/kg
运行的低水平废物	200 000	Cd		4 000
		Hg		4 000
		Be		20 000
		Se		8 000
蒸发浓缩液	3 300	B	45	150 000
离子交换树脂	1 000	Cr	0.5	500
		Ni	0.7	800

在电站运行不正常的情况下也会产生含有有毒化学物质的放射性废物,包括大量化学去污产生的各式各样的残渣(垃圾)、处理工艺中的化学物质、清洗溶剂和吸附污染有机液体的吸附剂。

表 8.7 运行核电站低水平废物中有机污染物量示例

废物量/m ³	溶剂	浓度/(kg/m ³)
2 × 10 ⁵	丙酮	0.2
	二氯苯	0.4
	乙醇	0.2
	乙丙基醇	0.07
	丁酮	0.2
	甲苯	0.08
	四氯乙烷	0.08

去污使用的化学试剂范围很广,包括硝酸、氢氟酸以及各种有机络合剂,如柠檬酸,EDTA(乙二胺四乙酸)等。去污溶液中常常含有有毒金属,以酸去污退役核设施金属设备产生的废液中的有毒金属与放射性核素组成为例示于表 8.8 中。

表 8.8 去污废酸溶液中金属与放射性核素浓度

污染物	Cr	Ni	Fe	Cu	⁶⁰ Co	^{134/137} Cs	²⁴¹ Am ⁵⁴ Mn	阴离子 NO ₃ ⁻ , Cl ⁻ , F ⁻
浓度	1.6 /(kg/m ³)	2.0 /(kg/m ³)	12.5 /(kg/m ³)	74 /(mBq/m ³)	3 000 /(mBq/m ³)	111 /(mBq/m ³)	37 /(mBq/m ³)	> 10%

压水堆和重水堆运行过程中在燃料、结构材料和冷却剂系统中产生的¹⁴C应给予密切的关注。据 NCRP(国家辐射防护委员会) 1985 年的报道,轻水堆冷却剂系统中由中子活化反应生成的¹⁴C 预计有 95% 以气态形式释放,剩余的 5% 中绝大部分滞留于低放废物中,在燃料和结构材料中生成的大部分¹⁴C 则一直滞留于堆系统中直至拆除系统中的部件。

含¹⁴C 的主要低放废物有离子交换树脂、辐照过的金属构件、蒸发残液、过滤残渣、过滤器芯和废料。这些废物经过固化/稳定化工艺处理后储存在电站内。在各类低放废物中¹⁴C 的分配及其赋存的化学形态列于表 8.9 中。表中¹⁴C 的分配值是按 Barnwell 低放废物处置场 1989 至 1994 年之间的数据估算获得。

可见,¹⁴C 活度主要分布于脱水的离子交换树脂上(48.8%)、活化的金属构件(24.1%)和混合的干废物中(13.6%),固化废物中只占¹⁴C 总量的 7.2%。

转移到压水堆低水平固体放射性废物中的¹⁴C 的平均浓度(不包括辐照过的金属构件)据估算约为 1.9 ~ 1.23 Ci/(GWe·a)(0.07 ~ 0.04 TBq/(GWe·a))。

表 8.9 ¹⁴C 在轻水堆中的分配

废物形式	分配/%
离子交换树脂	48.8
辐照过的金属构件	24.1
混合的干放射性废物	13.6
固化的液体废物	4.4
过滤介质	3.6
过滤器芯	2.7
非可燃固体	1.2
焚烧炉灰	1.2
空气过滤器	0.15
生物废物	0.15
水泥	7.2
总计	99.9

值得一提的是在压水堆和重水堆冷却剂中,特别是重水堆慢化剂中产生的 ^{14}C 在通过净化系统的离子交换树脂时主要以 $\text{H}^{14}\text{CO}_3^-$ 形态吸附在树脂上。树脂失效后置于贮罐中长期贮存。当遇水时,树脂上的 $\text{H}^{14}\text{CO}_3^-$ 阴离子可被天然水中的其他阴离子置换而进入环境。

CANDU型重水堆中大部分 ^{14}C 滞留在离子交换树脂上(冷却剂和慢化剂净化用树脂),约4%释放到环境中,其余3%则结合在燃料中(包括破损的燃料元件)不会逃逸。废树脂一般均贮存于贮罐中经固化/稳定化处理或脱水处理后再运送至废物处置设施长期贮存。被离子交换树脂吸附的 ^{14}C 随着树脂降解也会逸出。大约有5%非燃料结合的 ^{14}C 活度释放到大气中。一座典型的重水堆释放的 ^{14}C 约为 $10 \sim 15 \text{ Ci/a}$ ($0.37 \sim 0.56 \text{ TBq/a}$),大部分来自通风和堆正常运行工况下吹扫慢化剂的覆盖气体以及慢化剂设备的小量泄漏。电站贮存废树脂的贮罐可能通过烟囱释放少量 ^{14}C 。

燃料中的 ^{14}C 多半以碳化物、含氧碳化物或元素态赋存,在电站寿期或乏燃料贮存期间(假设总共小于50年),即使燃料有破损(一般 $< 0.1\%$)也不大可能以气态释放。

核电站产生含有有害污染物的低中水平放射性废物是不可避免的。对废物管理策略最重要的是废物小量化、循环与复用。为此,必须仔细了解废物的特性,以保证选择和采用适宜的处理与整备工艺,满足废物储存与最终处置的要求。鉴别放射性和非放射性有害物质的组成是先决条件。对于放射性核素和化学有毒污染物二者更为重要的是,要掌握他们的化学形态和初始浓度,在选定的处理工艺中预期的行为、毒性以及某些组分从最终固化体中释出的可能释放率。除了废物基体的物理特性外,下述特性也十分重要:

(1)放射性核素总量、比活度、半衰期、可能影响释放率的化学形态及其辐射毒性。

(2)鉴别化学有毒的无机物(有毒而稳定的元素和无机化合物)。这些稳定的化合物会和放射性化合物以同样的现象释放,而且在放射性活度衰变完之后很长时间内还会从废物中浸出、释放到环境中。对每一种无机物应测定其初始浓度、毒性、释放率和沿着释放途径可能发生的吸附。

(3)鉴别化学有毒的有机化合物(溶剂、有机络合物、络合剂、单体或聚合物等)。这类污染物也会发生化学反应并以常见的释放方式进入环境。应测定其初始浓度、毒性、释放率和沿着释放途径可能发生的吸附或分解。

上述一系列分析鉴定结果对于从成本、效益和安全方面选择适宜的处理工艺、优化废物管理尤其重要。当前对中、低水平放射性废物管理的实践重点强调废物减容和稳定化,减少废物的浸出率以及优化处置场的性能。

就放射性废液而言,低、中水平放射性废液在轻水/重水堆运行的核电站产生的废物中占有相当大的比重。表8.10列出国外经过调查汇编(1992年)的一些核电站产生的放射性废液量。

表 8.10 电容量 1 300 MW PWR 放射性废水的活度资料(不含冷却剂处理与储存)

水的类型	数量		活度浓度 /Bq·m ⁻³	电导率 /(μS/cm)
	负荷运行	一般性检修		
冷却剂处理与 贮存的馏出物	6 m ³ /d	6 m ³ /d	3.7 × 10 ⁶ ~ 3.7 × 10 ⁴	10 ⁻¹ ~ 10 ¹
设备与运行间的地坑水	7 m ³ /d	50 ~ 100 m ³ /d	3.7 × 10 ¹⁰ ~ 3.7 × 10 ⁴	10 ¹ ~ 10 ³
洗衣废水	5 m ³ /d	15 m ³ /d	3.7 × 10 ⁷ ~ 3.7 × 10 ⁴	10 ² ~ 10 ⁵
淋浴与洗漱室	8 m ³ /d	20 m ³ /d	3.7 × 10 ⁶ ~ 3.7 × 10 ⁴	10 ¹ ~ 10 ³
实验室与去污排水	3 ~ 8 m ³ /d	3 ~ 8 m ³ /d	3.7 × 10 ⁶ ~ 3.7 × 10 ⁵	> 10 ³
蒸汽发生器排污冲洗水, 电磁过滤器反冲洗水 再生液产生量	70 m ³ /周	—	3.7 × 10 ² ~ 3.7 × 10 ⁴	> 10 ⁶
总量	45 m ³ /d	100 m ³ /d		

为了控制污染的流出液向环境排放放射性物质和其他有毒化学物质,一直沿用传统的沉淀/过滤、蒸发和离子交换工艺去除废液中的放射性核素和有毒的化合物。减少向环境释放放射性和其他有毒化学物质的压力日益增加,这就要求不断改进和升级放射性废液处理工艺。IAEA 于 2003 年发表的 Combined methods for liquid radioactive waste treatment 报告中,基于迄今已研究和试验成功并有良好应用前景的新去污材料和净化工艺,极力推行组合式的放射性废液处理工艺(用选择性的无机离子交换剂与可再生的有机离子交换工艺组合取代蒸发即为一例),以期达到提高净化效率、减物减容和废液处理、整备与处置的安全与成本效益。

我国目前运行的放射性废物处理系统以大亚湾核电站为例分述如下。

8.2.1 放射性废液处理系统

废液处理系统在电站正常运行期间执行控制、收集、输送、暂存和处理放射性废液的功能,并给出相应的监测点。大亚湾核电站废液处理系统是两台机组公用的系统。该系统用于贮存、监测和处理从反应堆冷却剂系统来的不能复用的废液,处理废液排放系统的废液,废液排放槽中需要再处理的废液,由核岛污水回收系统收集的放射性废液和硼回收系统中间贮槽和浓缩液监测槽中的废液。处理后的废液经检测合格后,通过废液排放系统向环境排放。

1. 放射性废液分类与来源

依废液中化学物质含量和放射性活度水平分为工艺疏水、地面疏水和化学疏水。由核岛疏水和排气系统将其收集的不同化学成分、不同放射性活度浓度的废液送入废液处理系统的

前置贮槽中,分别用过滤、蒸发、除盐等方法处理,经检测合格后排放。

(1) 工艺疏水

化学物质含量少的放射性废水(划分界限取决于经济因素,目的在于尽可能减少处理成本,其中包括固体废物处理),其来源包括以下方面:

①不能复用的一回路冷却剂泄漏水、淋洗水和疏排水;

②硼回收系统、废液处理系统、化学和容积控制系统、反应堆与乏燃料水池冷却和处理系统中用于逆流松动和冲排废树脂的除盐水以及除盐器和过滤器的排水和硼回收系统不能回收的浓缩液;

③固体废物处理系统的废树脂贮存箱中用于反洗废树脂的水;

上述①、②、③的废水由一个管路系统来收集;④运输容器间最后一次排水;

⑤乏燃料容器室排水;

⑥硼回收系统中间贮槽内液体监测不合格后排往废水处理系统工艺废水贮槽与工艺疏水一起处理。

(2) 地面疏水

化学成分不同的低活度浓度的放射性废液,主要包括以下方面:

①不能回收的设备泄漏水;

②核岛厂房(不包括反应堆厂房)地面冲洗水;

③设备冷却水系统排水;

④厂区实验室排水;

⑤蒸汽发生器排污系统除盐器反洗水和冲排疏水;这类排水中可能含有放射性核素,由核岛疏水和排气系统收集在地漏和边沟中。

⑥从热洗衣房和淋浴室排出的具有异常放射性的水(在正常情况下直接排往核岛废液排放系统),即不能排往核岛废液排放系统的服务废液。

(3) 化学疏水

化学疏水为化学物质含量高的放射性废水,化学疏水主要与核岛疏水排气系统、污水回收系统、核岛废液排放系统管道连接,其废水来源如下:

①从放射性去污厂产生的废液;

②从热实验来的废液;

③从核取样系统来的废液;

④从核辅助厂房来的含有化学物质的贮槽和设备的排水;

⑤从乏燃料容器清洗室来的废液;

⑥废液处理系统蒸发器浓缩液回路和浓缩液送往固体废物处理系统的管路排水、排气和取冷凝液样;

⑦从核岛废液排放系统贮槽来的经检测不合格需要重新处理的废液;

⑧从反应堆厂房地面排水坑来的废液;

⑨从废液贮槽、工艺疏水贮槽、地面疏水贮槽来的废液及监测槽来的废液,这类废液带有放射性,由管路系统收集。

硼回收系统低浓度的浓缩液排往废液处理系统与化学疏水一起处理。

2. 设计基准与运行目标

废液处理系统的设计基准应能安全地处理、贮存和排放核电站产生的各种放射性废液,确保核电站在向环境释放放射性物质时,核电站职业工作人员和电站周围公众所受到的辐射照射保持在合理且尽量低的水平。废液处理系统容量按容纳和处理核电站正常运行和预期运行工况时产生的最大预期废液量和最大预期放射性活度并留有适当设计裕量。

3. 放射性废液处理系统流程(图 8.6)

流程中包括前贮存单元、化学中和单元、蒸发净化单元、除盐净化单元、过滤净化单元与监测排放单元。

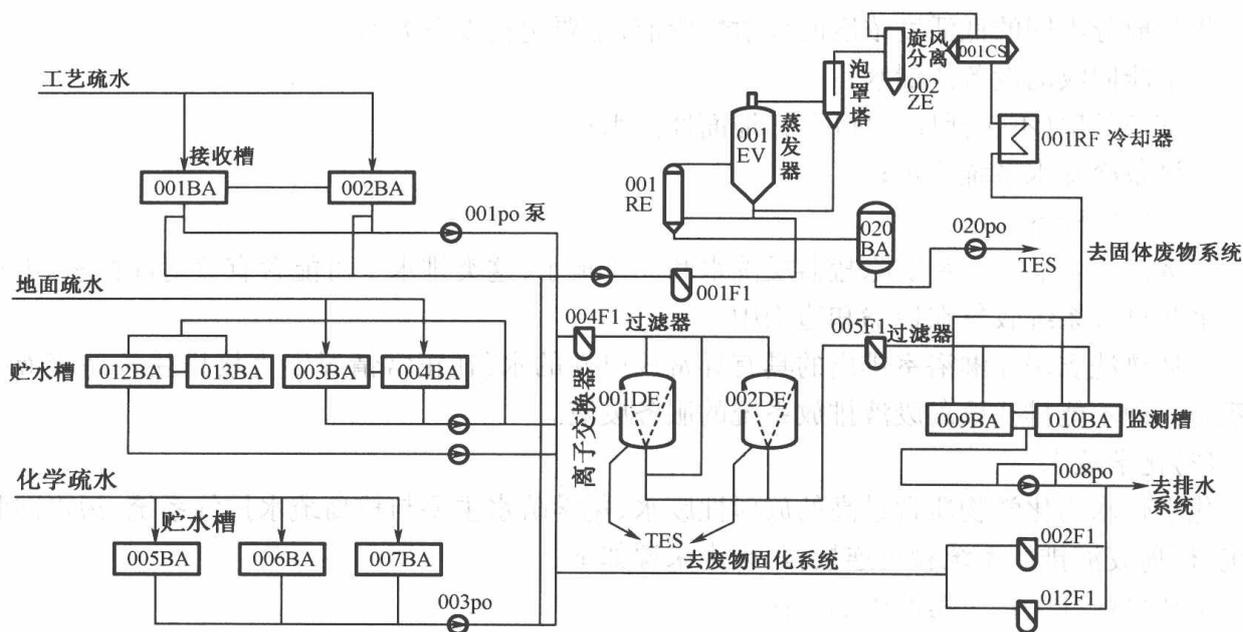


图 8.6 放射性废液处理流程图

(1) 前贮存单元

前贮存单元接受来自核岛及常规岛的放射性废水,依其化学物质含量及放射性活度水平分别由工艺疏水槽接受工艺疏水,化学疏水槽接受化学疏水,地面疏水槽接受地面疏水。

工艺疏水槽的其中一个槽用于接受废液时,另一个槽用于废液监测和处理;地面疏水槽一般用于接受低活度浓度的放射性废液和污水回收系统收集的地面排水;化学贮水槽在两个贮

槽装满后开始进行蒸发处理。废液中的悬浮固体由蒸发器预过滤器去除,也可以由过滤处理单元的过滤器去除。

工艺疏水槽、化学疏水槽和地面疏水槽均布置在相应的房间内,用于容纳当槽体损坏时流出的废液,工艺疏水槽通过废气处理系统和风机使其压力始终保持负压(绝对压力约为 0.096 MPa),以减少房间的气体污染,并更换液面上的气体,以防形成含氢爆炸性混合气体。其他贮存槽则保持常压。

(2) 化学中和单元

化学中和单元主要由剂量泵、流量计和覆盖有防护层的混凝土中和池组成。其重要的功能就是向前置贮槽中注入经预先计算所确定的氢氧化钠溶液量。每个废液贮槽中的废液送去处理以前,必须进行取样,一方面测定其放射性活度水平,另一方面测定氢氧化钠与硼酸的摩尔比值 K ,以保证废液在蒸发器中蒸发浓缩后,常温下不致结晶。

为了确保 K 值能保持在适当范围内,常常需计算以校验取样分析结果。一般按下述公式进行计算:

$$C_1 = C_0 + \frac{V_1 C'_0}{V_2} \quad (8.2)$$

式中: C_1 ——处理完废液后蒸发器中硼浓度(实际计算时为取样时的浓度), mg/L;

C_0 ——处理废液前蒸汽发生器中硼浓度, mg/L;

V_1 ——废液槽中被处理掉的废液体积, m^3 ;

C'_0 ——前置废液槽中硼酸的浓度, mg/L;

V_2 ——蒸汽发生器中的废液体积, m^3 。

(3) 蒸发单元

蒸发单元由蒸发器供料泵、加热器、蒸发器、旋风分离器、泡罩塔、蒸馏液冷凝器、蒸馏液冷却器、冷凝水冷却器、浓缩液槽、浓缩液泵和消泡剂槽等组成。

蒸发是通过加热方法使溶剂沸腾挥发从而与非挥发性溶质分离的方法。蒸发器是蒸发单元的核心设备,主要由加热室和蒸发室构成。放射性废液在加热室中获取加热工质的热量后,达到沸腾状态;蒸发室中,二次蒸汽与溶液分离。二次蒸汽经旋风分离器除去所夹带的雾沫,再通过泡罩塔逆流洗涤作用得到进一步净化,而后在冷凝器中凝结成水,再通过冷却器降低冷凝液的温度后排至监测槽。若放射性活度水平符合排放标准,将废液排至废液排放系统;若不合格,则送至蒸发器再处理。蒸发器中的浓缩液排入浓缩液贮槽。为避免浓缩液冷却结晶,在槽子下部装了两组电加热装置(4%硼酸的结晶温度为 15 °C, 12%硼酸的结晶温度为 50 °C。为了避免硼酸结晶,需将所有的管道及设备的温度保持在 50 °C 以上)。

为便于浓缩液输送,要求蒸汽发生器浓缩液满足以下条件:硼浓度 40 000 ppm;总含盐量 250 g/L;最大放射性比活度 1.85×10^{12} Bq/ m^3 ;温度 < 105 °C。此外,根据待处理废液分析结果确定是否需要加消泡剂。当决定添加消泡剂时,在注入消泡剂的过程中,消泡剂的搅拌器应一直运行以防止消泡剂凝结。

①蒸发单元去污因子 $(DF)_s:(DF)_s$ 为料液比活度与二次蒸汽冷凝液比活度的比值,即

$$(DF)_s = \frac{A_o}{A_n} \quad (8.3)$$

②蒸发器装置去污因子 $(DF)_E:(DF)_E$ 为釜底浓缩液比活度与二次蒸汽冷凝液比活度的比值,即

$$(DF)_E = \frac{A_m}{A_n} \quad (8.4)$$

③浓缩比 $CF:CF$ 为釜底溶液比活度与进料液比活度的比值

$$CF = \frac{A_m}{A_0} \quad (8.5)$$

④减容比:为进料液体积与釜底浓缩液体积之比,即

$$VR = \frac{A_m}{A_0} = (CF) \quad (8.6)$$

当 $A_n \leq A_0$ 时,蒸发浓缩比等于减容比,蒸发单元的去污因子一般可达到 10^3 。

(4)除盐净化单元

除盐净化单元由预过滤器(滤芯型)、一台阳床除盐器、一台混床除盐器和树脂滞留过滤器(滤芯型)组成,两台树脂床既能串联处理放射性活度水平较高、离子浓度相对较低的废液,也能单独或并联处理放射性相对较低、离子浓度相对较高的废液。除盐净化单元只处理工艺疏水,除盐器的去污因子在 $10 \sim 100$ 之间。除盐工艺包括以下步骤:

①在首次启动时,往往首先充入去离子水使树脂进入正常工况状态,然后废液以一定的流速通过离子交换床;

②经过一段时间的离子交换后,将处理好废水输送至监测槽;

③当被处理废液的贮槽达到低液位时停运;

④离子交换树脂失效后,将废树脂用除盐水送至固体废物处理系统中贮存,以备固化处理,操作完毕后,用除盐水冲洗输送管线。

除盐器中树脂的更换需具备以下条件之一:

①进口和出口之间的压差超过 0.15 MPa ;

②壳体表面辐射剂量率大于 2 mSv/h ;

③去污系数降低;

④树脂已化学饱和。

除盐器运行失效后(进出口之间压差达到 0.15 MPa ;除盐器外表面剂量率达到 0.015 Sv/h 。去污系数降低到规定值以下),将其排入废物固化系统的废树脂接收槽。

(5)过滤净化单元

与各类前贮槽相连的泵有工艺疏水泵、地面疏水泵和化学疏水泵。它们将相应疏水贮槽内的废液通过过滤器后送往废液排放系统。

过滤器为滤芯型过滤器,过滤流量 $27 \text{ m}^3/\text{h}$,过滤粒度大于 $5 \mu\text{m}$ 的颗粒物,过滤效率 98% ,

最高工作温度为 70 °C,最高压力为 0.9 MPa(表压)。过滤器芯一次性使用,当进出口之间压差达到规定值(0.25 MPa)或过滤器外表面剂量率达到规定值(1.5×10^{-2} Sv/h)时,在屏蔽下远距离更换滤芯。

(6) 监测排放单元

蒸发器蒸出的蒸馏液和经除盐器处理过的废水在两个相同的监测槽中监测。当两个监测槽中有一个监测槽中的蒸馏液经取样发现其放射性活度水平超过排放标准时,可送至化学疏水槽供蒸发器再处理。

废液排放泵除了将已处理好的水送往废液排放系统外,还用于监测槽内液体混合以利取样和将两个监测槽内的流体相互转送。排放管线上安装有连续辐射监测仪表、累计流量计和隔离阀,有控制地通过安全厂用水系统和海水系统的排水构筑物排入海中。

排放总管还可以接受从硼回收系统来的蒸馏液,并将其送入废液排放系统排放,减少一回路氚浓度。

8.2.2 二回路放射性废水处理

当燃料元件包壳和蒸汽发生器换热管同时发生破损时,蒸汽发生器内一次侧向二次侧泄漏造成二回路系统的污染。在正常运行期间蒸汽发生器排污也会产生放射性废液。由于蒸汽夹带,汽轮机凝水也会被沾污,但其放射性活度水平要比蒸汽发生器排污水低得多。

二回路因蒸汽发生器泄漏产生的放射性排污水,一般用离子交换树脂处理。处理后释入环境的放射性废液量则取决于一回路向二回路的泄漏率、泄漏量、二回路系统的泄漏率等。树脂饱和后不再生,直接输送到 200 L 金属桶中待处理。如果二回路侧有少量放射性活度水平过高的排污水,可将其输送到一回路废液处理系统处理。

8.2.3 反应堆和乏燃料水池冷却水处理系统

反应堆和乏燃料水池冷却水处理系统的主要功能是带走在燃料厂房乏燃料水池内燃料元件的剩余释热,换料或停堆检修过程中在余热排出系统不能利用时冷却反应堆堆芯,去除乏燃料水池中的腐蚀产物和裂变产物,去除乏燃料水池和反应堆水池水中悬浮物,保持水中良好的能见度和降低放射性活度水平,便于水下换料作业和水下燃料运输操作,以及事故情况下向反应堆安全壳喷淋系统和安全注入系统提供一定浓度的硼水。

乏燃料池水为含硼水,最低硼浓度为 2 100 ppm。乏燃料池水的放射性活度来自换料操作期间与反应堆换料腔水交换的水,同时也来自沾有 UO_2 粉末的和有缺陷的燃料元件。通过过滤除盐保持池水水质。乏燃料池水净化系统由混床离子交换单元和树脂过滤单元组成,混床净化单元设计与一回路净化系统类似。为提高池水的透明度,过滤器能过滤去除粒径大于 5 μm 的悬浮颗粒。乏燃料水池除盐净化回路长期运行,以保持换料水箱要求的水质,水质要求

见表 8.11。

表 8.11 乏燃料水池除盐净化回路水质要求

pH(25 ℃)	4.7~5.5	镁离子	<0.1 ppm
悬浮颗粒	<1 ppm	硅离子	<0.1 ppm
氯化物	<0.15 ppm	硼浓度	2 000~2 500
氟化物	<0.15 ppm	水温(℃)	1~40
钙离子	<0.10 ppm	容许最高水温(℃)	60

乏燃料水池水面超出乏燃料元件破损段以上 4 m 时,水面剂量率只与水的污染程度有关。水面容许剂量率为 2.5×10^{-2} mSv/h,绝不容许超过最大容许活度浓度。乏燃料池水的最大容许放射性活度浓度列于表 8.12 中。

表 8.12 乏燃料池水的最大容许放射性活度浓度

放射性来源	主要核素	最大容许放射性活度 /(Bq/kg)
A: 裂变气体	^{133}Xe	MA = 5.56
B: 卤素	^{131}I	MA = 0.4
C: 裂变产物	^{137}Cs	MA = 0.2
D: 腐蚀产物	^{58}Co	MA = 0.2

如果放射性核素 A, B, C, D 同时存在,其浓度分别为 C_A, C_B, C_C 与 C_D ,则池水中的放射性活度浓度以下式来限制:

$$\frac{C_A}{MA_A} + \frac{C_B}{MA_B} + \frac{C_C}{MA_C} + \frac{C_D}{MA_D} \leq 1 \quad (8.7)$$

需要提高乏燃料池水中的透明度时,可启动水面撇沫和过滤回路。

8.2.4 其他废液

其他流出物包括放射性废水回收系统、洗衣房和放射性更衣室的流出液,核岛疏水和排气系统来自集水坑的液体,固体废物处理系统来自核辅助厂房的疏水,常规岛废液排放系统的废液以及蒸汽发生器排污系统的排污水。这些流出液一般经监测合格后通过废液排放系统的旁路排放到电站溢流道内。如放射性活度监测异常(高于阈值)则停止排放,将废液送往废液排放系统贮罐经监测后排入废液处理系统处理。

此外,电站维修作业会产生废有机溶剂(用于除油和清洗)和去污用的废有机络合剂,这类

废液中除有机化合物外,还含有金属,如铅、汞和钡。

这些有害的中、低水平有机废液应通过净化处理,循环使用。如果循环使用次数已达到最大,剩余的有机废液最好进行分解处理,一般采用热处理。可燃有机废液除燃烧分解有害的有机化合物外,对中、低水平放射性有机废液可选择热处理与非热处理工艺,具体参考表 8.13 与表 8.14。

表 8.13 可供选择的热处理工艺的某些特征

工艺	处理的废物	温度/压力	分解与去除效率	排放	产生的二次废物
蒸汽重整	有机液体,固体,泥浆	850 ~ > 1 100 °C 环境压力	> 99.99%	HCl, CO ₂ , H ₂ O	灰分
超临界水氧化 或水热氧化	含有溶解或悬浮有机物的溶液	400 ~ 650 °C > 250 atm ^①	> 99.99%	CO ₂ , H ₂ O, N ₂ , N ₂ O	灰分、酸、氧化物
等离子体热解	有机液体	5 000 ~ 15 000 °C	> 99.99%	CO ₂ , H ₂ O, CO, NO _x , 颗粒物	粉末碳

表 8.14 可供选择的非热解工艺的特征

工艺	处理的废物	温度/压力	分解与去除效率	排放	产生的二次废物
电化学氧化	有机液体,纤维素,某些塑料	环境/环境	90% ~ > 99%	CO ₂ , CO, NO _x , H ₂ O	废酸,有机泥浆
光氧化	稀溶液,无固体	环境/环境	> 99.99%	CO ₂	有机副产物
超声波催化	稀溶液,固体 < 10%	环境/环境		CO ₂	有机副产物
电子束氧化	稀溶液,固体 < 5%	环境/环境	> 99.99%	CO ₂	有机副产物
γ射线氧化	稀溶液,含泥渣	环境/环境	> 99.99%	CO ₂	有机副产物
催化化学氧化	有机液体和泥浆	200 °C/6.8 atm		CO ₂	

8.3 放射性废液处理工艺的基本原理

废液处理系统采用过滤、蒸发和离子交换除盐工艺处理各系统分别收集的废水。

8.3.1 过滤

过滤是指使液固混合物中的流体强制通过多孔性介质,将其中的悬浮固体颗粒加以截留,从而实现混合物的分离。它是一种属于流体动力过程的单元操作。液固混合物的过滤在压差

① 1 atm = 101 325 Pa

或离心力作用下进行,以得到澄清的滤液。按过滤介质拦截固体颗粒的机理,可将其分为表面过滤和深层过滤。

表面过滤利用过滤介质表面或过滤过程中所生成的滤饼表面来拦截固体颗粒,使固体与流体分离。这种过滤只能除去粒径大于滤饼孔道直径的颗粒,但并不要求过滤介质的孔道直径一定要小于被截留颗粒的直径。在一般情况下,过滤开始阶段会有少量濒临介质通道直径的颗粒通过介质混入滤液中,但颗粒很快在介质通道入口发生架桥现象(图 8.7)使小颗粒受到阻拦且在介质表面形成滤饼。此时,真正对颗粒起拦截作用的是滤饼,而过滤介质仅起着支撑滤饼的作用。不过当悬浮液的颗粒含量极少而不能形成滤饼时,只有大于介质孔道直径的颗粒才能从液体中除去。

当颗粒尺寸小于介质孔道直径时,不能在过滤介质表面形成滤饼,这些颗粒进入介质内部(图 8.8),借助惯性和扩散作用趋近孔道壁面,并在静电和表面力的作用下沉积下来,从而与流体分离,称为深层过滤。深层过滤会使过滤介质内部的孔道逐渐缩小,所以过滤介质必须定期更换或再生。用砂滤法过滤饮用水是深层过滤的实例。

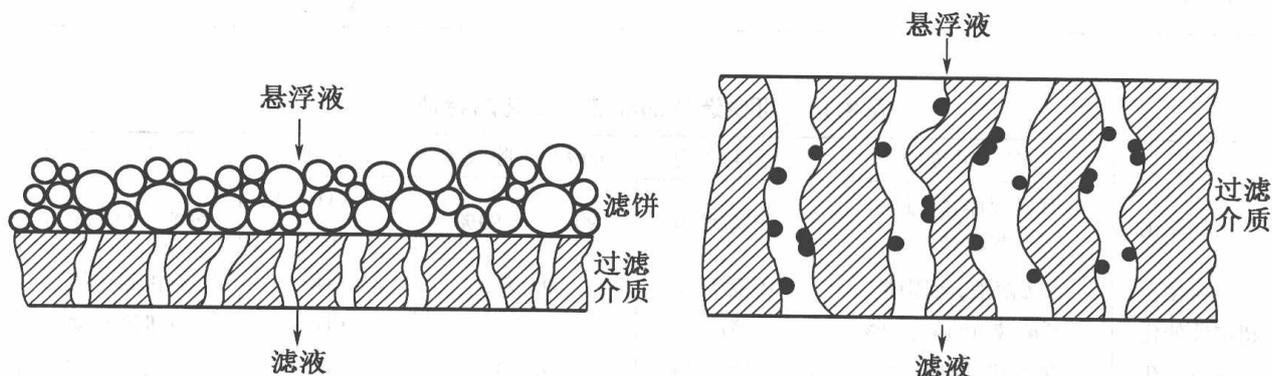


图 8.7 表面过滤

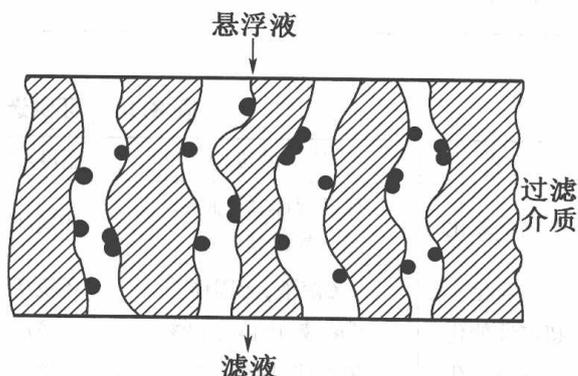


图 8.8 深层过滤

核电站废液处理系统中蒸发器预过滤器、直接排放过滤器、除盐预过滤器以及树脂滞留过滤器均为不锈钢圆筒形过滤器。过滤粒度分别为 $100\ \mu\text{m}$ 、 $5\ \mu\text{m}$ 和 $25\ \mu\text{m}$, 过滤效率为 98%。

8.3.2 蒸发

蒸发通常指液体的表面汽化现象,这是一种属于传热过程的单元操作。工业蒸发在蒸发器中进行,蒸发器由加热器和蒸发室两部分组成。待蒸发的料液经预热或直接加入蒸发器,在加热室受热沸腾,在蒸发室中二次蒸汽与溶液分离,二次蒸汽冷凝成水,浓缩后的蒸残液则从蒸发器排出。

蒸发工艺在核工业中被广泛用来减少放射性废液的体积,并对蒸发出的水有较好的去污效果,大多数有害的和放射性污染物留在浓缩液中。

浓缩液因其体积小而易于处置。蒸发浓缩的减容系数一般为 $100 \sim 500$ 。根据废液的组

成、蒸发器的设计和运行情况,蒸发出的水的去污因子在 $10^4 \sim 10^6$ 之间。一些具有较高挥发性的放射性元素包括碘、硼和氚,很难从蒸发出的水中分离出来,这些较易挥发的放射性核素的去污因子可能只有 100。

为了改善液体的夹带状况并提高去污因子,许多蒸发器在蒸汽出口配备有气/液分离装置,这些装置可能包括分离室、填料床、旋风分离器、导流板和去雾器。

蒸发工艺常见的问题有腐蚀、盐析、结垢、堵塞、夹带和起泡。由于大多数蒸汽中含有至少可能造成上述一种问题的成分,因此在蒸发前需要进行预处理。这些问题也可以通过适当的蒸发器设计、运行和结构材料得到解决或缓解。

蒸发过程的腐蚀可能起因于高温、高速(会产生磨损腐蚀)、气-液浓度梯度、悬浮固体(磨损腐蚀)、废液的化学组成以及 pH。用来减轻腐蚀的措施有过滤及添加化学防腐蚀剂和 pH 缓冲剂;能适应一些腐蚀性流体的结构材料有不锈钢、钛,以及经过热处理、抛光或镀层的金属。为了控制腐蚀,运行中的改进措施包括使用较小的流体流速和在真空下运行以降低蒸发温度。

当悬浮固体或沉淀物沉积在蒸发器或管道的内表面时,就会出现结垢现象,结垢沉积降低了传热速度并且会增大腐蚀。硬垢混合物包括钙和镁的硫酸盐和硅酸盐;钙和镁的碳酸盐和氢氧化物形成的是软垢。限制形成结垢的措施包括加入晶种作为沉淀用的晶核,强制循环和加入添加剂也能减少结垢的形成。清除结垢可能花费很大并且劳动强度大,维修时要求反应堆停止运行。可以采用机械或化学方法清除结垢。

对不同性质的液体已设计出许多不同的蒸发器,以便得到所期望的蒸发效果,并使蒸发工艺中固有的问题最少。

机械蒸发器有多种类型,最常用于处理放射性废液的有自然循环蒸发器和强制循环蒸发器。自然循环系统是指流体的循环依靠自然对流和扰动,不需要泵来使流体通过蒸发器以促进传热,传热和蒸发可以发生在不同阶段。自然循环蒸发器应用于水的除盐以及有害的、混合的放射性废液处理。强制循环蒸发器是采用额外的机械能来提高传热效果和搅拌液体,并除去或防止结垢、堵塞或其他沉积现象。强制循环蒸发普遍适用于包括核研究设施和核电站在内的许多工业领域。世界上许多核设施都应用强制循环蒸发器对液体进行蒸发浓缩。核电站使用的蒸发净化设备包括蒸发器、加热器、汽液分离器、冷凝器、旋风分离器和泡罩塔等换热和净化设备。图 8.9 为常用的外热式蒸发器示意图。

8.3.3 离子交换

离子交换是含某些可溶物的溶液与特定离子交换剂(如人工合成有机离子交换剂、人工合成无机离子吸附剂和沸石等天然无机离子交换剂)之间电性相同的离子交换的可逆过程。有机离子交换树脂和一些无机离子交换剂能选择性地去除溶液中的特定离子,如铯、锶、钴等。去除效率随溶液中离子强度、离子相对量、树脂种类和温度而不同。

离子交换材料除具有离子交换功能外,还具有吸附作用。吸附是一个分离过程,即在含有

一定组分的两相之间产生不同的分配效果。吸附一般分如下三种类型：

(1)物理吸附。物理吸附过程中,电子之间没有交换,而是分子间为满足价态要求发生相互吸引,与分子的电性无关。吸附热或活化能低。因此,这种类型的吸附只在温度低于 150 ℃下稳定。

(2)化学吸附。即比表面晶格与溶质分子的电子之间发生交换形成化学键。与物理吸附相比,化学吸附需要非常高的吸附能,因此形成的键在较高温度下更为稳定。

(3)静电吸附(离子交换)。即在离子与荷电官能团之间发生库仑吸引力,一般归类为离子交换。

离子交换材料作为吸附剂使用,与电解质溶液接触时,溶解的离子即浓集在离子交换材料的表面上和孔隙中。在弱电解质或非电解质溶液的情况下,溶液中的离子与离子交换剂上的固定离子基团发生静电吸引并达到吸附平衡。吸附平衡通常以吸附等温线表示。

各种作用力及其相互作用会影响非电解质吸附。溶质与交换剂的反离子会形成络合物或螯合物。温度变化不仅对溶质状态有影响,也影响交换剂的状态。溶质的分子大小和交换剂的交联度也会对吸附动力学产生影响。

1. 离子交换树脂及其基本性质

离子交换树脂分天然和合成两种。大规模的应用离子交换工艺是在合成离子交换树脂出现后才实现的。常用的天然离子交换树脂有沸石和黏土类矿物。多年来,核电站一般都使用有机离子交换树脂,尤以使用苯乙烯-二乙烯苯型凝胶树脂居多。它是一种化学上稳定的既不溶解也不熔融的多孔性海绵状固体高分子聚合物。每个树脂颗粒都由交联的具有三维空间立体结构的网络骨架构成,在骨架上连接许多可以活动的功能基。这种功能基能解离出离子,可以与周围的外来阳离子或阴离子相互交换,具体参见图 8.10。

能解离出阳离子(例如 H^+),可作为可交换离子与外来的阳离子进行交换的树脂称为阳离子交换树脂;而能解离出阴离子(例如 OH^-)作为可交换离子的树脂则称为阴离子交换树脂。

离子交换树脂依其功能基类型分为强酸、强碱和弱酸、弱碱两大类,具体见表 8.15 与表 8.16。

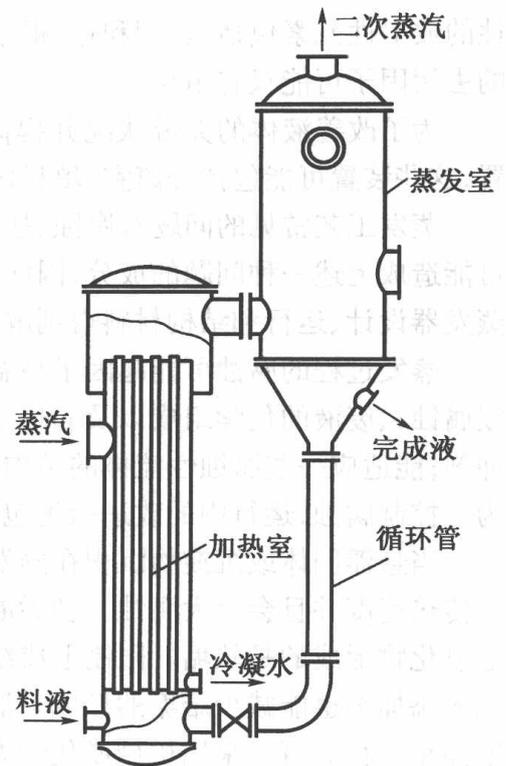


图 8.9 外热式蒸发器

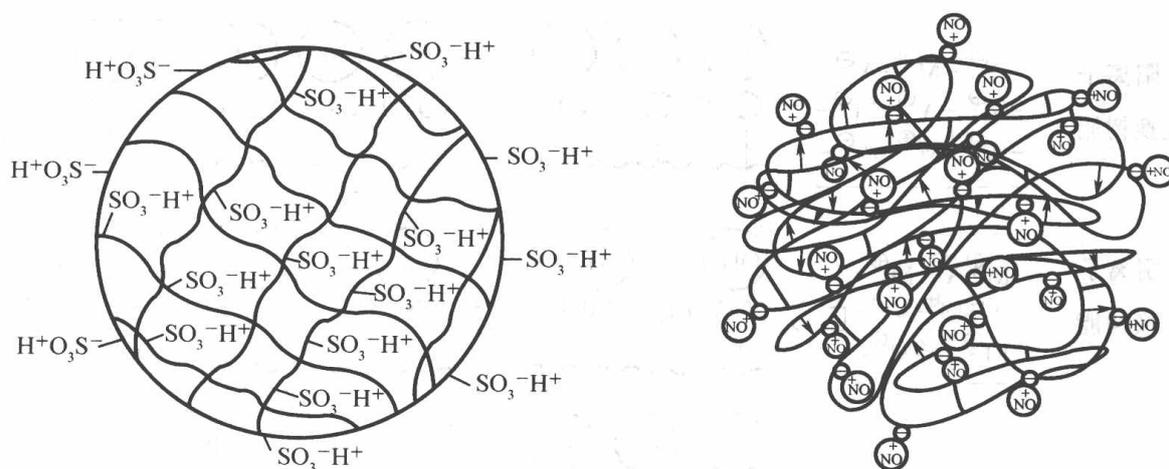


图 8.10 聚苯乙烯型离子交换树脂示意图

表 8.15 离子交换树脂分类

类型	结构	活性基团	使用 pH
强酸型	交联的聚苯乙烯	$-\text{SO}_3\text{H}$ (磺酸基)	0 ~ 14
弱酸型	聚丙烯酸	$-\text{COOH}$ (羧基) $-\text{OH}$ (酚羟基)	> 4 > 9.5
强碱型	交联的聚苯乙烯	$-\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Cl}$	0 ~ 14
弱碱型	交联的聚苯乙烯	$-\text{NH}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$ $-\text{NH}_2(\text{CH}_3)\text{OH}$	0 ~ 7

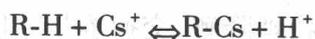
表 8.16 常用离子交换树脂的 pK 值

阳离子交换树脂		阴离子交换树脂	
功能基	$pK^{(注)}$	功能基	pK
$-\text{SO}_3\text{H}$ (强酸)	1 ~ 2	$\equiv\text{N}^+$ (强碱)	1 ~ 2
$-\text{PO}_3\text{H}_2$	2 ~ 5	$=\text{N}$	4 ~ 6
$-\text{COOH}$	4 ~ 6	$=\text{NH}$	6 ~ 8
$-\text{OH}$ (弱酸)		$-\text{NH}_2$ (弱碱)	8 ~ 10

注: pK 代表不同功能基离解常数 (pK) 的负对数。

离子交换树脂从溶液中, 去除离子的工作原理如图 8.11 所示。

例 1 使用氢型阳离子交换树脂去除溶液中荷正电的 Cs^+ 离子, 树脂功能基上所荷的 H^+ 将释放到溶液中并从溶液中摄取 Cs^+ 离子, 交换反应可用下式表示:



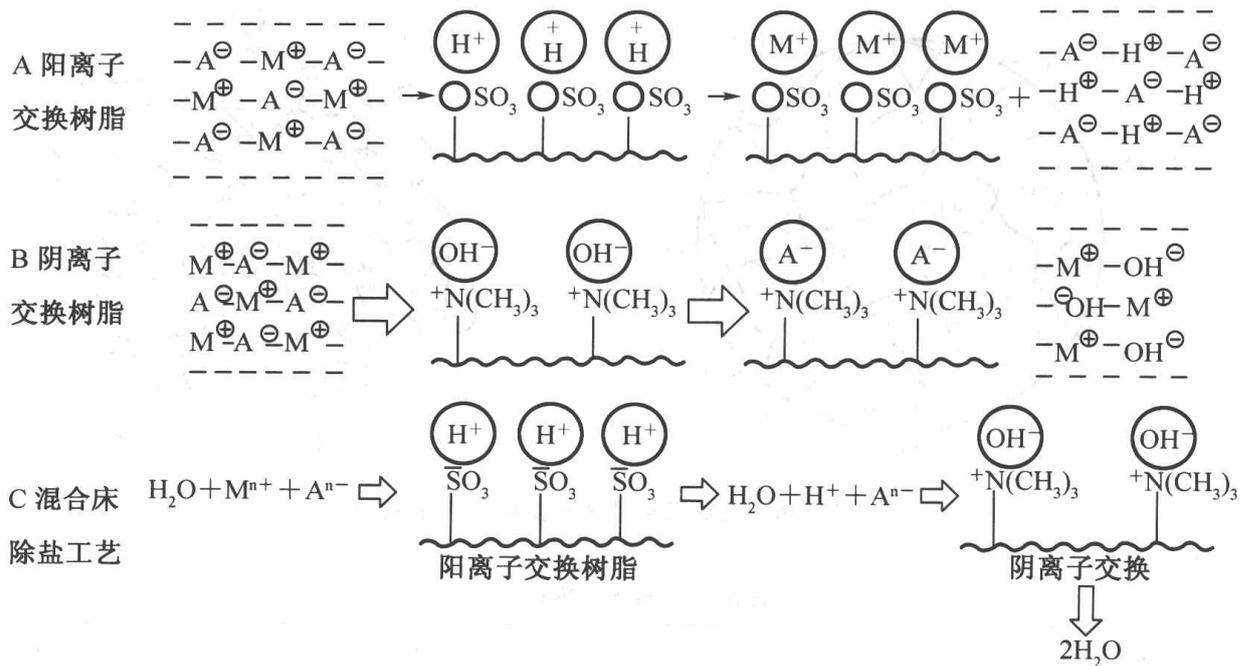
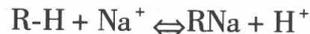


图 8.11 树脂的结构与工作原理

式中, R 代表离子交换树脂的不溶性基质。溶液中铯盐的负离子不受 Cs^+ 被 H^+ 离子置换的影响, 溶液维持电中性。

例 2 为了从溶液中去掉荷正电与荷负电的离子, 一般在混床系统中应用阳树脂与阴树脂的混合物, 如 NaCl 溶液, 其离子交换过程可用以下反应式描述:



在混床除盐系统中, H_2O 是唯一弱离解的, 故离子交换反应向平衡的右侧进行。

在压水堆中使用的离子交换树脂通常都是强酸和强碱性树脂, 原因概述如下。

(1) 水质要求高

强酸、强碱性树脂具有交换速度快、交换能力强, 对选择性低的离子如硅酸根、铯离子等也有一定的效果。

(2) 对 pH 的变化不敏感

强酸、强碱性树脂所荷官能团在全 pH 范围内都发生离解, 适应于冷却剂随硼酸浓度大幅度变化而引起的 pH 变化。

(3) 稳定性好

强酸、强碱性树脂耐热、耐辐射、分解性好。多半在树脂吸收的总辐射剂量达到 $10^9 \sim 10^{10}$ rads 时, 由于在分子和宏观水平发生物理降解, 交换容量才明显减少(损失 10% ~ 100%), 使离

子交换树脂的使用受到限制。苯乙烯-二乙烯苯凝胶型树脂如国产 732H⁺ 型阳树脂吸收 10⁴ Gy 照射剂量后,交换容量不变。阳离子交换树脂一般限制运行温度在 150 °C 以下,阴离子交换树脂通常限定在 70 °C 以下运行。

近年来,许多核电站的放射性废液处理系统采用了改进型或新产品树脂,提高了净化效率,减少了废物产生量。

(4) 交换容量

交换容量为单位体积或质量的离子交换树脂中参加交换反应的基团数,以 meq/mL(基于固定床树脂完全湿膨胀的体积)或 meq/g(基于既定形式如 H⁺ 或 Cl⁻ 型树脂的干重)为单位。交换基团的密度越高,交换容量也越大。离子交换树脂一般用总静态交换容量(在静态条件下测定)和动态交换容量(利用溶液通过树脂床测定)来表征离子交换树脂的性能。总交换容量的消耗量与树脂官能团的电离水平以及工艺的物理与化学条件有关。柱型离子交换系统的工作容量或穿透容量取决于系统的设计与运行参数、待去除离子的浓度和其他离子的干扰作用,在柱系统中一般用溶液的体积表示。溶液体积指流经柱系统处理的溶液流出液中被去除离子浓度急骤增加之前的体积。此点表示离子交换树脂交换容量已耗尽,必须更换或再生。设计柱型离子交换系统时,工作容量或穿透容量是最受关注的数字,一般以床体积表示(流经柱系统溶液到达穿透点之前的体积与固定床离子交换树脂体积的比值)。离子交换树脂官能团的性质、树脂交联度、溶液浓度、离子价态、离子大小与温度等都会影响穿透容量。图 8.12 为离子交换床的典型穿透曲线。

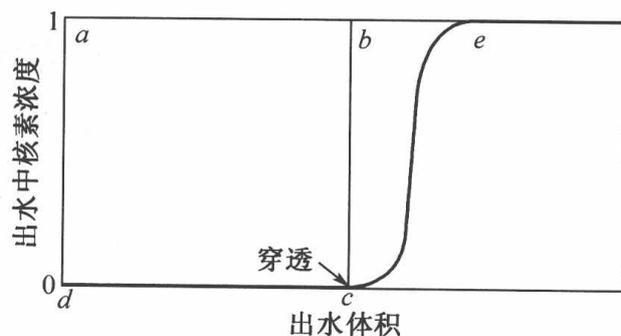


图 8.12 离子交换床的典型穿透曲线

图中显示出,从 c 点开始穿透,逐渐上升直到 e 点,已不再发生交换作用(离子交换树脂已饱和)。穿透容量与 abcd 面积成正比,总容量则与 aecd 面积成正比。

在动态条件下,离子交换剂用在填充床或离子交换柱内,可用分配系数来计算离子交换床的理论最大交换容量。假定离子交换床内填充有 m kg 离子交换树脂,则交换床的总容量 V_{tot} 可按下列式计算:

$$V_{\text{tot}} = K_d \times m$$

式中, K_d 为分配系数。

在实际运行中,对离子交换系统要确定去污因子,例如要求去污因子达到 100,发生 1% 穿透时,离子交换床就必须更换。满足此要求的容量称为离子交换床的穿透容量或工作容量。

对于分批操作的小规模的离子交换工艺,欲达到要求的去污因子,所需树脂量按下式计算:

$$K_d = (DF - 1) \times V/m$$

式中: K_d ——分配系数;

DF ——要求达到的去污因子;

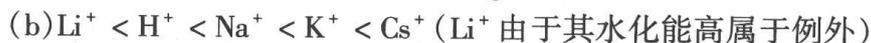
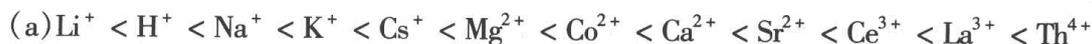
V ——待处理废液的体积；

m ——达到要求的去污因子所需树脂量。

(5) 选择性

离子交换树脂对于不同离子亲和能力的差别,表现为选择性系数的大小。选择性系数不是固定值,随试验条件如溶液浓度、温度和存在其他离子而改变。确定选择性系数很复杂,设计废液处理系统时可采用树脂生产商的数据或文献中的数据,通常依据经验法则。

对于阳离子交换树脂,处理的放射性废液一般处于低浓和环境温度下,树脂对离子的亲和力一般随交换阳离子所荷电荷增加而增大,随交换阳离子原子序数增加(水合离子半径减小)而增大,例如:



对于阴离子交换树脂,其亲和力一般遵守以下序列:



表 8.17 为在一定条件下不同的离子交换剂的选择性示例。

表 8.17 不同离子交换剂对 Cs/Na 的选择性

离子交换剂	Na 浓度/(mol/L)	选择性系数 $K_{\text{Cs/Na}}$
强酸树脂	1.0	< 10
铯选择性树脂	6.0	11 400
沸石(mordenite)	0.1	450
钛酸盐	5.7	18 000
六氟基铁酸盐	5.0	1 500 000

(6) 离子交换动力学

设计离子交换处理系统时,需要了解发生离子交换的速率。离子交换树脂与溶液的接触时间会影响装置的物理尺寸。

当一个离子交换剂颗粒与溶液接触时,在颗粒周围形成一个静止的液膜,厚度介于 10 ~ 100 μm 之间,这取决于液体流经颗粒的流速。树脂颗粒与溶液的离子交换历程与动力学主要涉及 5 个步骤:

- ① 离子通过体积内溶液扩散到达离子交换剂颗粒;
- ② 离子扩散通过颗粒周围的水化膜;
- ③ 离子扩散穿过膜-颗粒截面;
- ④ 离子扩散穿透颗粒;
- ⑤ 交换离子发生有效的化学反应。

在溶液中离子浓度不处于极低的情况下,①,②和⑤步骤一般进行很快,不能决定反应速

率。只有步骤②或④控制整个交换过程的动力学,有时②和④两个步骤同时决定反应速率。

离子交换动力学实际受许多因素影响,如交换剂的性质、被交换离子的性质、被交换离子浓度、搅拌程度等。盐浓度对交换动力学的一般影响可作为一个例子,参见表 8.18。

(7)离子交换树脂的净化效率和去污因子

为衡量离子交换树脂床的功能,以净化效率 η 和去污因子 DF 表征溶液中核素被去除的份额,即

$$\eta = \frac{C_1 - C_2}{C_1} \times 100\% \quad (8.8)$$

C_1, C_2 ——分别为树脂进出口溶液中核素浓度,或进出口料液的放射性比活度。

去污因子 DF 定义为树脂床进出口溶液中特定核素的浓度或放射性活度之比:

$$DF = \frac{C_1}{C_2} \quad (8.9)$$

实际上,离子交换过程是一个非稳态过程,所以上述定义中包含瞬时值和平均值的概念。瞬时 DF ,即任一时刻溶液进出口浓度的变化关系,可以衡量树脂的饱和程度。平均 \overline{DF} 即为原始溶液浓度 C_1 与树脂床出口的溶液的平均浓度 $\overline{C_2}$ 之比:

$$\overline{DF} = \frac{C_1}{\overline{C_2}} \quad (8.10)$$

显然,用瞬时去污因子确定树脂床的工作期限比较方便,而平均去污因子则是对离子交换系统去污效果总的评价。

虽然人们常用 DF 表示离子交换系统的性能,但在核电站中它不是决定树脂更换的主要因素,而决定因素往往是树脂床的辐射水平或压降。为操作方便,常安排在电站换料或检修期间更换树脂。

2. 核级离子交换树脂的规格

普通商品树脂含有少量有机或无机杂质,如磺酸、胺、铜、铁、铅等。当树脂与水接触时,这些杂质可能释出影响水质。压水堆冷却剂水质要求很高,普通商品离子交换树脂不宜于直接应用,必须进行预处理,使其符合核级树脂规格。核级树脂结构上与普通工业树脂基本相同,但其杂质含量,特别是可溶解的有机物含量较低,颗粒均匀度和转型率稍高。核级树脂一般规格列于表 8.19 中。

表 8.18 盐浓度对反应历程的影响

盐浓度(当量浓度)	交换速率控制历程
<0.001	膜扩散
0.3~0.001	膜扩散与颗粒扩散
>0.3	颗粒扩散

表 8.19 核级树脂规格

树脂	交换容量/ meq/g(干)	转型率/%	杂质含量 /ppm	粒度/目	溶解度
阳	> 4.5	H > 95	Fe < 200 Cu < 100 Pb < 100 Na < 100	16 ~ 50 目, 50 目以下的细粒小于 0.5%	干树脂在热水中溶解度不大于 0.1%
阴	> 3	OH > 80 Cl < 5 CO ₃ < 15	Fe < 200 Cu < 100 Pb < 100		

对阴离子交换树脂来说,树脂的残余含氯量是衡量核级树脂的一个重要指标。树脂含氯量与氯离子释放率的关系,参见图 8.13。

在流经强碱阴树脂的溶液中含有 3 000 ppm B 和 2 ppm Li 的情况下,流出液中氯离子浓度几乎与树脂含氯量呈线性关系。

无机离子交换剂用于处理放射性废液不要求它有很高的化学净化能力,例如在污染的液体系统中可应用无机离子交换剂供循环用或降低液体中放射性核素浓度,使其成为放射性活度浓度更低一类的废液。选择性高的无机材料也能利用离子交换原理处理含有高浓度竞争离子的放射性废液。

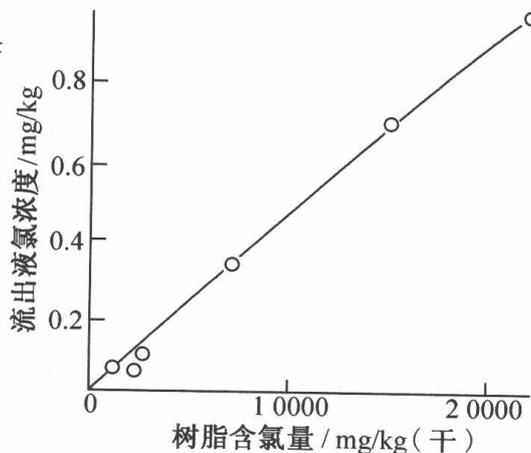


图 8.13 树脂含氯量与释放率的关系

3. 放射性核素在离子交换过程中的行为

在正常工况下,一回路冷却剂中单个放射性核素的浓度还不到 ppb 水平,其行为十分复杂。它们除了以离子形态存在外,还可以其他多种形式出现,如中性分子(I₂)、络合物、胶体粒子(粒径 10⁻³ ~ 1 μm)以及悬浮固体(粒径大于 10⁻³ ~ 1 μm)等。冷却剂中裂变产物¹⁴⁴Ce - ¹⁴⁴Pr; ¹⁰⁶Ru - ¹⁰⁶Rh, ⁹⁵Zr - ⁹⁵Nb 在碱性水中几乎都不以离子形式存在; Y, Mo, Cu, Fe, Co, 稀土元素等金属氧化物在碱性水中易发生水解,或沉积在设备表面,或生成胶体吸附在氧化物上;某些过渡元素如⁹⁰Mo, ⁵¹Cr 在碱性溶液中可以形成阴离子。有些微量核素可能被吸附在固体颗粒上或者与颗粒中的离子发生交换,之后其行为如同固体颗粒。此外,某些离子态核素可能通过离子态核素间的化学反应如氧化 - 还原反应产生,例如,含氧溶液中部分¹³¹I 不能被阴离子交换树脂去除,可能归因于 I⁻ 被氧化成 I₂。通常树脂的交换作用仅能去除离子态核素,但因树脂

有很大的荷电表面积以及堆积深度,其对非离子态胶体和悬浮颗粒也有一定去除作用,只是效率较低而已。

通常,非离子态核素的存在是离子交换系统放射性泄漏的原因。运行中经常可以发现,树脂床表层沉积使流阻增大,甚至被迫更换树脂,尽管此时树脂的交换容量尚未耗竭。

酸性介质有助于胶体的破坏和核素的离子化,故在废水处理时,将蒸发冷凝液先通过阳床,使流出液呈微酸性,有效地破坏胶体颗粒,即可使其后阴床和混床的净化效率大为提高。

某些离子态核素在树脂床流出液中的出现往往归因于放射性衰变。树脂对于惰性气体没有交换作用,流过树脂床的某些惰性气体可衰变成碱金属核素及一系列衰变子体,如Xe的穿透,将造成流出液中的Cs, Ba, Ce, La等核素的产生,而这些核素照理是可以被树脂去除的。某些核素在离子状态下被树脂所截留,转化为其他形态时又可能被解吸下来,如树脂上碘离子衰变成氙,解吸后再衰变为碱金属。所以,放射性衰变效应有时甚至会导致树脂床流出液中某些核素的放射性活度高于进口溶液。此外,被离子交换树脂截留的Sr同位素,经衰变后生成Y, Zr, Nb。这些高价元素对树脂的亲合力比Sr还高,本应继续留在树脂上,但常因它转化为非离子状态而穿透树脂床。

综上所述,微量放射性核素的行为是十分复杂的,同时冷却剂中往往还存在常量元素B, Li等,这将给放射性核素的离子交换过程带来某些异常现象,对此应引起注意。

4. 应用离子交换技术处理放射性废液

离子交换工艺在压水堆核电站系统中得到了广泛的应用。除在废液系统中为除盐处理去除废液中的放射性核素外,在化学和容积控制系统、硼回收系统、蒸汽发生器补水与排污系统以及乏燃料池水净化系统,离子交换都是不可或缺的单元处理工艺。

离子交换剂应根据系统要求加以选择。适宜的离子交换剂应与待处理溶液的化学性质(如pH、溶液中核素离子类型)相容,同时也应与运行参数,特别是温度和压力兼容。多数有机离子交换树脂的运行温度对某些液流要求限制在一定范围内,例如反应堆冷却剂回路在处理前必须卸压和冷却。

离子交换树脂的化学形态对某些应用也很重要,例如CANDU堆,离子交换树脂在净化重水之前必须氘化。可通过将重水流有控制地引入交换剂中置换轻水使其氘化。倘若轻水未被置换,将会造成堆重水系统的同位素等级降低。又如,使用 Li^+ 型离子交换树脂取代 H^+ 型来控制pH。

选择离子交换工艺时应考虑到总放射性活度。离子交换树脂的放射性活度浓度会显著增加(增加几个量级)交换器周围的辐射场(与原始液体环境相比)。辐射水平会影响离子交换树脂的稳定性。对于长期贮存和处置来说,树脂的稳定性备受关注。

就离子交换应用技术而言,常用的离子交换设备设计有以下几种。

(1) 顺流固定床。将料液过柱去除其中的污染离子,流出液中离子浓度过高时即终止。以足够大的流量使反洗液逆流流动,使树脂颗粒达到50%~100%的流化(以防出现沟流),去除

运行中滤除的悬浮物。

(2)逆流固定床。即工作流向与再生流向相反,其优点在于吸附和再生效率高,再生废液浓度高,化学废物少。

(3)短床。使用细小离子交换树脂充填的短床,其交换容量低,循环快,采用逆流再生方式,其优点有紧凑、再生效率高、再生废物少、停止使用时间短、处理对象的浓度可高可低,产物亦然。

(4)混合床。该系统采用两类树脂,通常是强酸型阳离子树脂和强碱型阴离子树脂混合起来,使流出液净化效果更好,但其再生效率低,耗时长,再生时需先将两种树脂通过其重力差异分离开来,如将阴、阳离子树脂分层交替放置,可以较好地去除特定核素,而且再生简便。

(5)移动床。这是一个连续运行的逆流离子交换系统,其中的一部分树脂被不断地取出、再生、返回系统,它可以维持大体上一致的出水质量,并减少再生时间。

树脂的净化效果用去污因子来衡量,其主要影响因素有运行温度、交换容量、水力停留时间、流体分布、污染物浓度、分子态、颗粒物、胶体、 SiO_2 的含量、微生物或有机物污染。

混床除盐装置可将离子态核素的水平降至 $1/10 \sim 1/100$ 。核电站使用离子交换除盐器去除裂变产物和活化腐蚀产物,运行温度一般维持在 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 之下。系统内固定填充阳、阴树脂。阴、阳离子的交换在其中同时进行,而且置换下来的 H^+ , OH^- 发生反应,可减少流出液中电解质的量。

用强酸(如硫酸)、强碱(如 NaOH)可使交换床再生,强酸和强碱型树脂可彻底再生,弱酸和弱碱型树脂在离解中性或离解能力弱的盐时较为缓慢。当床层交换能力殆尽时,失效树脂可再生,使其恢复到初始状态,或直接作为放射性废物处理。树脂的平均寿命因处理对象而异,短至周余(放射性废物),长可达一年(一回路冷却水)。处理冷凝水树脂的平均寿命是一到两个月,若采用超声清洗则更长。

离子交换作为除盐工艺在压水堆核电站系统中得到了广泛的应用。

8.4 废物小量化促进水处理技术的发展

核电站凡与放射性物质相关的一切活动,都必须考虑运行人员和公众的健康与安全,以及所有活动对环境的影响。在活动中产生的废物需要安全的储存和处置,最终构成核电经济成本的组成要素。欲达到废物小量化的目标,应对活动中产生的放射性物质的来源与特征,废物小量化的实践与目前的实际应用情况以及影响废物小量化的法规、技术等结合在一起进行评估。对放射性废物处理必须考虑的主要因素包括减少源项、防止污染扩散、循环与复用和优化废物管理。显然,废物小量化是废物管理的固有组成部分。对处理工艺的选择应从以下几个方面考虑:

(1)安全。处理工艺不增加辐射危害。

(2)效率。去除放射性活度水平达到能复用或至少转入较低的废物处理和处置类别。

(3)成本效益。要考虑到废物处理作业所涉及的各个方面。

(4)废物小量化。从放射性废液中去掉放射性核素应采取选择性去除的处理方法,不应增加最终处置库的负担。

(5)工业化可行性。放射性污染物量大,应不造成自动操作困难。

废物小量化的实质是限制放射性污染物的产生和扩散,减少储存和处置的废物量,借此来限制对环境的影响和对污染物管理的总成本。

自1992年秦山核电站一期工程并网发电以来,我国相继建成了几座核电站,目前已有3厂9堆投入商业运行。到2020年,国内核电装机容量将达到4000万kW左右,届时核电的装机容量占全国电力总装机容量的比例将由2000年的1%上升到4%左右。我国核工业正在步入一个新的发展时期。在此新旧设施交替时期,随着反应堆安全性的不断改进与完善,核电站的水处理系统无疑应该有更先进的技术与其相匹配,使产生的废物量最少,减少对环境的危害。

核电站冷却剂循环水净化系统以及中低放废水处理系统水处理问题的共性是放射性核素的质量浓度处于微克或纳克级,远远低于常量元素。处理技术的主导方向应基于对痕量的放射性核素具有高度的选择性原则和废物小量化原则。

离子交换工艺是我国核电站冷却剂循环净化系统以及中低放废水处理系统中常规的除盐技术,所用的离子交换树脂多为苯乙烯-二乙烯苯强酸强碱型。树脂对痕量的放射性核素离子缺乏足够的选择性,与常量离子的质量浓度差较大,树脂的活性基团多被常量非放射性离子(如碱金属、碱土金属离子等)所占据,影响了痕量放射性核素的去除,缩短了树脂的服役期限。由于多数失效树脂不再生,核电站各净化系统中除盐工艺产生大量难以处理的放射性废树脂。这样不仅使废物产生量增加,扩大了废物临时贮存库的容积,增加处置费用,也提高了电力生产的成本。此外,对有机合成离子交换树脂的辐射稳定性、辐射可能诱发生成气体,特别是氢气,在长期储存和最终处置的安全性应予以特别关注。

传统离子交换处理工艺的缺陷对我国未来核电站发展所面临的技术与环境要求是一项严峻的挑战。研究开发更为合理、有效的除盐技术,有望在未来的核电站建设中替代传统的离子交换除盐工艺,不产生或极少产生二次放射性废物。

目前国外一直致力于研究更加高效经济的中低放废液处理工艺,并对水处理领域的许多技术进行了尝试,例如萃取、吸附、电解以及膜分离,等等。当前的研究热点是膜技术与选择性吸附技术,重点强调处理技术对痕量放射性核素的特殊选择性。

8.4.1 膜技术

在实际应用中通常将不同的膜技术进行组合使用,如ED(电渗析)与RO(反渗透)的结合、RO与UF的结合、RO与MF的结合使用等,这样往往可以发挥各自的特点,取得更大的技术和经济效果。各种膜分离技术的相互结合使用,以及膜技术与常规水处理技术的联合应用是今

后新型放射性废水处理工艺研究与开发的一个重要方向。在废水处理中使用的各种膜技术,其应用原理与特点列于表 8.20 中。

表 8.20 用于废水处理的膜技术原理及其特点

方法	驱动力	传递机理	透过物质及大小	被截留物	膜类型
反渗透 (RO)	压力差	溶剂的扩散	水、水溶剂	溶质、盐 (SS) 大分子、离子	非对称膜或复合膜
微滤 (MF)	压力差	筛分及其表面作用	大量溶剂及少量小分子溶质和大分子溶质	0.02 ~ 10 μm 的粒子	非对称膜
超滤 (UF)	压力差	筛分及其表面作用	水、盐及低分子有机物	胶体大分子、不溶的有机物	非对称膜
纳滤 (NF)	压力差	分子大小及电荷	水、一价离子	多价离子、有机物	复合膜
液膜 (LM)	浓度差、pH 差	促进传递和溶解扩散传递	在液膜相中有高溶解度或能反应的组分	在液膜中难溶解的组分	液膜
电渗析 (ED)	电位差	电解质离子选择性透过	溶解性无机物	非电解质、大分子物质	离子交换膜

利用膜法处理放射性废水早在 20 世纪 60 年代初期就已开始使用,最早研究用电渗析法处理蒸汽发生器放射性排污水,后来在深度除盐方面将电渗析技术与离子交换技术结合起来形成填充床电渗析 (EDI) 技术。20 世纪 70 年代后水处理领域相继开发了反渗透和超滤技术。到 20 世纪 90 年代末,随着纳滤膜技术的发展,纳滤技术也在放射性废水处理中得到应用。

膜技术在民用水处理领域已经相当成熟,放射性废水处理方面的应用仍然很少,尚未达到大规模工业化应用的地步。膜技术已成为放射性废水处理的一项重要研究内容,并有可能逐渐取代传统的高能耗、低效率的处理技术。

目前国内外针对中低水平活度浓度放射性废水处理的几种主要的膜处理工艺包括电渗析、纳滤、超滤、微滤、支撑液膜法 (SLMs)、膜蒸馏法 (MD)、离子交换膜等。

膜技术不仅具有净化功能,在资源回收与回用方面也扮演着重要角色。尽管核废水处理的重点是废水的净化与放射性废物减容,但是随着废物小量化的不断推进,将对放射性废液的循环与回用给予更大的关注。表 8.21 给出了回收、循环内容与可以采用的膜工艺。

表 8.21 回收与循环可能采用的膜工艺

回收与循环	可能应用的膜工艺
水的回收、回用与循环	反渗透、纳滤、超滤、微滤、膜蒸馏、全蒸发
硼酸回收与循环	纳滤、超滤
清洁剂与螯合剂循环	纳滤、超滤
稀有贵金属循环	超滤 + 吸附、液膜、电渗析
锕系元素的分离与分类	超滤、强化超滤、液膜
氙回收	气分离、膜蒸馏

1. 反渗透

反渗透是 (Reverse Osmosis, 简称 RO) 以压力为推动力, 利用反渗透膜只能透过水而不能透过溶质的选择透过性, 从某一含有各种无机物、有机物和微生物的水中提取纯水的物质分离过程。对于其作用机理, 许多学者提出各种不同的反渗透机理和模型: 氢键理论、优先吸附 - 毛细孔流理论、溶解扩散理论等, 目前还在发展和继续完善。

反渗透技术在 20 世纪 50 年代开始研究, 到 60 年代末制成了具有工业价值的反渗透膜, 1971 年, 工业反渗透装置开始在电厂投入运行, 现在反渗透法进行水处理工艺遍及美国、日本、法国、意大利等国家。我国于 20 世纪 70 年代末开始引进反渗透装置, 用于发电厂的水处理。90 年代反渗透膜的开发研制成为热点。现在反渗透技术已经在分离、浓集和废水处理等领域中得到大范围的应用。例如, 反渗透在电镀行业用于金属的去除和回收, 在废水处理中用于排放或回用前的金属和有害物去除, 还有咸水淡化等。

反渗透技术在核工业中用于去除洗衣、淋浴、冲洗及一般工艺废水等低放废液中的核素, 多半作为低水平放射性废液处理系统中的最终精处理单元工艺。在加拿大、印度和美国的核电站已广泛应用。清华大学核研院低放废水处理目前也采用半生产性反渗透处理工艺。

2. 纳滤

纳滤 (Nanofiltration, 简称 NF) 膜是孔径介于反渗透和超滤膜之间的压力渗透膜。它表面由一层非对称性结构的高分子与微孔支撑体结合而成, 膜本身带有电荷, 荷电密度为 $0.5 \sim 2 \text{ meq/g}$, 通过静电相互作用 (道南效应), 阻碍多价离子的渗透。纳滤膜孔径为 $0.001 \sim 0.1 \mu\text{m}$, 以压力差为推动力, 操作压力为 $0.3 \sim 1.4 \text{ MPa}$, 对分子量介于 $200 \sim 1000$ 之间的有机物和阴离子无机物有较高的截留性能, 从而同步实现有机溶质浓缩和脱盐, 而且在这种渗透过程中溶质损失极少。同时它具有热稳定性、耐酸/碱和耐溶剂等优良性能。

在核工业中借助纳滤将有可能从反应堆冷却水中回收硼酸。放射性裂变产物和腐蚀产物截留在浓缩液中, 而硼酸通过膜进入出水中。同样的方式, 纳滤还可以用来回收清洁剂。此方面已有许多报道, IAEA 也出版了有关技术文件。

国内在此领域也有相关研究的报道。清华大学的白庆中等开展了利用无机纳滤膜处理低放废水的实验研究,选择相对分子质量为2 000~5 000的水溶性聚丙烯酸钠作为无机纳滤膜处理主要含 ^{90}Sr , ^{137}Cs , ^{60}Co 放射性核素的低水平放射性废水的辅助药剂,重点考察了非放模拟废水的pH及聚丙烯酸钠投加量对废水中锶、铯、钴等稳定核素截留率及膜通量的影响,并就影响机理做了初步探讨。得到较优的试验条件:pH为7~8,聚丙烯酸钠体积浓度不低于0.1%。在优化的条件下进行实际放射性废水的处理试验,结果表明聚丙烯酸钠辅助无机纳滤膜处理低水平放射性废水是可行的,对总 β 和总 γ 的净化率均达到95%左右,且可得到满意的膜通量。

3. 微滤与超滤

微滤(Microfiltration,简称MF)与反渗透、纳滤、超滤(Ultrafiltration,简称UF)均是通过压力驱动的,主要用于去除微粒、亚微粒和细粒物质。它多用于半导体工业超纯水的终端处理、反渗透的首端预处理。

超滤和反渗透相类似,介于反渗透与微滤之间。反渗透、超滤和微滤三者组成了一个从离子到微粒的膜的可分离过程。超滤在水处理方面应用十分广泛。它可以与反渗透联合制备高纯水,可以处理生活污水,处理工业废水,包括电泳涂漆废水、含油废水、含聚乙烯醇废水等。超滤与中空纤维膜错流过滤已在芬兰、匈牙利、日本、英国和美国的核电站用于冷凝液处理系统和废液处理系统。

微滤和超滤的主要区别在于孔径的大小不同,微滤膜孔径范围为0.02~0.1 μm ,而超滤的孔径一般为0.002~0.2 μm ,在进行分离时微滤的操作压力为0.01~0.3 MPa,超滤的操作压力为0.2~1.0 MPa。微滤及超滤可截留水中胶体和细菌及病毒在内的超细污染物。微滤分离粒子的直径范围为0.1~1 μm 。微滤对废水起到一个简单的澄清作用。超滤能有效地去除颗粒物质和直径大于10 nm的细菌病毒和蛋白质,分离粒子的直径范围为0.001~0.1 μm 。

微滤和超滤在核工业中应用最为广泛的是作为纳滤和反渗透的预处理工艺,用来去除RO的堵塞前驱物质。而借助化学预处理手段,超滤或微滤也是非常有效的分离手段。UF与高分子螯合剂联合使用,小分子形成聚合物,易于为UF所去除,有时该组合工艺甚至可以达到RO的处理水平。通过投加化学药剂或颗粒吸附/交换剂,水中放射性物质成为大分子聚合物或被固定在较大颗粒上,通过微滤/超滤去除。同时通过化学处理可以有选择地去除水中的有害物质,降低非选择性膜分离所产生的二次废物量。

用化学预处理使污染物颗粒变大,然后进行微滤/超滤的方法是一种操作简单、成本低、维修及运行费用低的放射性废水处理方法。该技术运行可靠,出水效果好,具有较强的经济竞争力。

(1) 铁盐絮凝沉淀-膜过滤

该组合工艺通过向反应器中投加氢氧化钠,与原水中放射性离子形成金属氢氧化物,同时投加三氯化铁作为絮凝剂,吸附胶体氢氧化物形成絮状物,最后通过膜技术进行固液分离。超滤或微滤是这种分离的有效方法,通常采用中空纤维膜,以错流过滤或死端过滤的形式进行固液分离。

Cross 等人利用铁絮凝沉淀 - 超滤法对清洗液中低浓度 Pu, Am 的去除了进行了实验室试验研究,所用膜的截留分子量为20 000,最后获得的去污系数达4 120。

(2) 水溶性多聚物 - 膜过滤

水溶性多聚物 - 膜过滤(Polymer Filtration, 简称 PF)利用带有螯合基或离子交换基的水溶性聚合物从稀溶液中螯合或者交换金属离子。这种水溶性多聚物的分子量很大,可以利用超滤技术分离浓缩。水和未结合的溶液组分可自由通过超滤膜。通过调整浓缩液的 pH,金属离子被释放,并利用超滤浓缩回收或者处置。水溶性多聚物被再生,可用于下一步处理过程。采用 PF 来处理低浓度放射性废水,具有处理设备简单、费用低、浓液量少、出水放射性活度低等特点。

Michaels 于 20 世纪 60 年代末研制了水溶性多聚物与超滤技术相结合的工艺。水溶性多聚物与被处理溶液质量体积比一般为 0.001%,与浓缩液质量体积比为 20%,浓缩比为20 000。水溶性多聚物浓度过高会降低膜通量,同时多聚物初始浓度过高还会引起多聚物的聚集,并降低对金属离子的结合能力。在浓缩末期,多聚物浓度变得很高,可达总质量的 90%,这时多聚物会发生泄漏。

由于多聚物对核素的结合能力太强,解吸很困难,且多聚物的金属络合物很稳定,便于处置,因此一般没有必要解吸核素。

日本敦贺核电站于 1977 年采用电磁过滤器和 UF 建立了废液处理系统,设备排水经 UF 处理并经离子交换脱盐后回收,用于反应堆装置一回路补给水。1977 年 10 月设备处于实际工作状态,并于 12 月投入热运行,UF 设计值在平衡时每台渗透量为 $5 \text{ m}^3/\text{h}$,运行性能与设计相符。

4. 电渗析

电渗析(Electric Dialysis, 简称 ED)技术是在直流电场的作用下,以电位差为推动力,利用离子交换膜的选择透过性把电解质从溶液中分离出来,从而实现溶液的淡化、精制或纯化。电渗析技术已广泛应用于各种工业废水的处理以及其他许多化工过程,其应用范围还在不断扩大,并已经发展成为一种新型的单元操作。另外,电渗析组合工艺的出现也给电渗析技术的发展带来了新生力量。目前德国、日本、美国、法国、瑞典及中国等一些国家已经利用电渗析技术处理放射性废水,效果良好,处理后去污系数一般为 10 ~ 100,而且可同时完成除放射性及浓缩的过程。

用 ED 法处理放射性废水,国外早在 20 世纪 50 年代就有报道。利用 ED - EDI 处理放射性废水美国 60 年代有报道;前苏联莫斯科放射性废物处理站在 1971 年建成处理能力为 $1.5 \sim 4.5 \text{ m}^3/\text{h}$ 的 ED - EDI 放射性废水处理工程。

我国第二核工业设计研究院与国营 821 厂合作,在 1979 年利用 ED 法处理反应堆低放废水进行了生产性试验,处理能力为 $1 \text{ m}^3/\text{h}$ 。中科院上海原子核所利用实际的放化实验室低放废水进行的生产性试验,处理能力为 $500 \text{ L}/\text{h}$ 。

日本的佐藤和男提出采用膜法处理含阴离子的放射性废水,去除 CrO_4^{2-} 和 Cl^- 离子。废水首先调节 pH,用筒式过滤器作为粗过滤去除微粒物质,用 UF 作为 RO 的前处理,去除不溶性固体细微粒。UF 透过液进入两级串联的 RO 装置,第二级 RO 透过水可以回收利用。RO 浓水达到 300 ~ 1 000 mg/L 时进入 ED 进一步浓缩。

陆晓峰等对放射化学实验室排出的低水平放射性废水进行处理,所采用的超滤 - 反渗透 - 电渗析组合工艺具有较好的脱盐、去污能力,去污因子高达 3.2×10^3 ,方法简单,不产生二次废液,适合于放射性废水的处理。

5. 膜蒸馏

膜蒸馏(Membrane Distillation, 简称 MD)工艺将非等温过程应用于通过憎水多孔膜来浓缩水溶液。膜的一侧与热的废液直接接触,废液中的水在膜表面气化,水蒸气通过膜孔传递到膜的另一侧后重新冷却成水,产生净化水。用 MD 工艺处理低放废水的特点是去污率高,出水中核素呈离子态。与有压膜技术相比,该方法可以克服膜污染、膜清洗二次污染、运行压力高等缺点。

该工艺避免了常规蒸发工艺的腐蚀、结垢或泡沫等问题。由于蒸馏液与原废液被膜彻底隔离,不会发生液滴夹带现象。MD 工艺在低蒸发温度下运行,可以避免废液中一些易挥发放射性核素,如氙、部分形态的碘和钆等的挥发。MD 工艺虽然能耗较大,但是可以利用核反应堆冷却系统产生的废热,大大降低了运行费用。随着核素在膜上的吸附,出水中的活度会升高,需要定期对膜进行清洗,避免放射性积累。

6. 液膜法

液膜(Liquid Membrane, 简称 LM)分离技术是膜技术的重要分支。它通过两液相间形成的界面 - 液相膜,将两种组成不同但又互相混溶的溶液隔开,经选择性渗透,将互溶的两种(或两种以上组分)组分分开,从而达到分离提纯的目的。液膜过程的萃取与反萃取分别发生在膜的两侧界面,溶质从料液相萃入膜相,并扩散到膜相的另一侧,再被反萃入接收相,由此实现萃取与反萃取的内耦合,液膜传质的内耦合方式打破了溶剂萃取固有的化学平衡,是一种非平衡传质过程。

与固体膜相比,液膜的优点如下:

(1)传质速率高,溶质在液体中的分子扩散系数($10^{-6} \sim 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$)比在固体中($< 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$)高几个数量级,而且在某些情况下,液膜中还存在对流扩散。所以,即使是厚度仅为微米级的固体膜,其传质速率也无法与液膜相比。

(2)选择性好。固体膜往往只能对某一类离子或分子的分离具有选择性,而对其他离子或分子的分离,则性能较差。例如对于 O_2/N_2 分离,欲从空气中制备纯度为 95% 的 O_2 ,则 O_2/N_2 的分离系数应超过 70,现有最好的商用聚合物膜,其分离系数仅为 7.5,而采用液膜所获得的分离系数可高达 79。

各国研究者一直在努力探索各种具有潜在工业应用意义的液膜分离技术。日本的 Massaaki Teramoto 等人研究了利用支撑液膜工艺处理模拟低放废水。液膜技术在核工业中可用于从放射性废液中去除锶系元素或者其他金属。目前该工艺还处在评估和改进阶段。

7. 电除盐技术

电除盐(Electric Deionization, 简称 EDI)技术是最新发展起来的膜技术,EDI 技术将离子交换树脂填充在阴阳离子交换膜之间形成 EDI 单元,阴离子交换膜与阳离子交换膜交替排列。在除盐过程中,水中的离子被离子交换树脂吸附后,在直流电压的作用下,分别通过阴阳离子交换膜被清除。水分子在电场的作用下分解为氢离子和氢氧根离子,这些离子对离子交换树脂进行连续再生,以使离子交换树脂保持在最佳的工作状态,EDI 原理如图 8.14 所示。

早在 20 世纪 50 年代后期,美国 Walters 等人就提出了 EDI 技术的构想,但直到 80 年代后期,随着对水质更好的超纯水的需要和离子交换工艺的成本及其本身所固有的问题日益突出,EDI 技术才由美国 IONPURE 公司付诸商业应用。

EDI 可以生产出电阻率高达 $18 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}^+$ 的超纯水,主要用于微电子工业、半导体工业、发电工业、制药行业。将 EDI 应用于核工业中的中低放废液处理,国际上的研究才起步,其最大的优点在于离子交换树脂在直流电压下自动再生,可以高度利用离子交换树脂容量,使废物极大减容。

清华大学核研院采用 EDI 技术去除模拟低放废水中 Sr-90, Co-60 和 Cs-137 的试验研究工作已取得卓有成效的进展。

8. 电化学离子交换

电化学离子交换是一种先进的离子交换工艺。该工艺将离子交换吸附溶液中的离子与应用电推动力强化吸附和解吸反应二者的优点结合起来。吸附或解吸反应由电流流动方向控制。电化学离子交换属于分离过程,可视为电渗析与常规离子交换的交叉,但不需要化学再生,从而使废物减容系数大为提高。电推动力也能使离子交换容量得到高度利用。

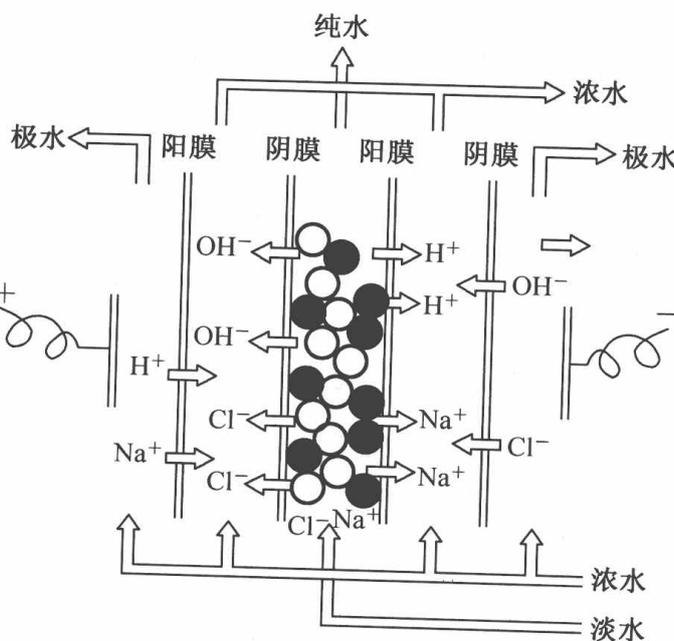


图 8.14 EDI 原理

8.4.2 选择性无机离子交换剂

无机离子交换剂可分为天然的和合成的两种。许多天然矿物化合物如黏土、蛭石与沸石都具有离子交换性质,天然沸石是最先应用于离子交换工艺的交换材料。黏土因其具有离子交换能力、低渗透性、易于操作的特性,常作为废物处置场的回填材料或缓冲材料,也可用于批式离子交换工艺中,但不适合于柱式操作。天然硅酸铝如绿砂,也可用于处理某些废液,在柱式或较大的深床系统中作为离子交换剂和颗粒物过滤介质用。

天然离子交换材料的主要缺点表现在离子交换容量较低、抗磨损和机械耐久性较低,孔径不可控,沸石在许多溶液中化学稳定性差,在酸或碱溶液中能部分分解、黏土矿物趋于塑化(转化为胶体形态)等。

沸石离子交换剂曾用来处理三哩岛 2 号堆发生事故时产生的大量被¹³⁷Cs 和⁹⁰Sr 污染的水(交换柱中同时装填有含 60% Linde Isosiv IE-96 和 40% Linde A-51 混合物)。

合成无机离子交换剂是由具备所要求的化学和物理特性的化学化合物合成的。与有机树脂相比,许多无机离子交换材料对金属离子表现出非常高的选择性,因此适合从溶液中分离痕量的杂质或污染物。随着新型多微孔材料的不断问世,合成无机离子交换剂将会有可观的应用前景。

1. 钛酸盐与硅钛酸盐

氢氧化钛能从溶液中去除金属离子,水合氧化钛则作为从海水中提取铀的优选交换剂。此后的研究发现,水合氧化钛对锕系金属离子和荷两个或多个正电荷的离子有很大的亲和力。

钛酸盐与水合氧化钛(二者以 HTiO 或 HTO 表示)对铯有很高的选择性,美国 Savannah River Site 曾将其作为沉淀剂用。

此外,由美国圣地亚哥国家实验室和德州 A&M 大学研制成功的钛酸硅晶体交换剂对¹³⁷Cs 与⁹⁰Sr 有很高的选择性,已用于处理美国能源部所属汉福特的废水。

Ding Gu, Luan Nguyen 等人合成的无机离子交换剂 TAM-5(一种水合状的钛酸硅钠晶体)用于从含高浓度钠的放射性废液中选择性地去除 Cs。通过批式试验研究了 Cs⁺ 离子在 TAM-5 晶粒内的传质过程和离子交换动力学,并给出了在电解质溶液中由速率控制的扩散模型。

Anthony 等人于 1993 年合成的 CST(钛酸硅水合晶体)不仅对含广谱钠与碱浓度溶液中的 Cs 有高度选择性,且在强辐射场下辐射稳定性好。

2. 过渡金属六氰基铁酸盐

不溶性的过渡金属六氰基铁酸盐可作为从溶液中去除放射性铯的有效试剂。以印度为例:采用填充 5 L 吸附剂的柱系统处理 12 000 L 离子交换再生液,¹³⁷Cs 活度从 3.7×10^4 Bq/mL 减少到 3.7 Bq/mL,并发现该吸附剂也适用于从含高浓钠盐的后处理厂碱性废液中去除¹³⁷Cs。

1996 年累积总量达 760 m^3 的各种废水利用 CsTreat(六氰基铁酸盐基的交换剂)进行处理。废水处理量达 60 000 床体积仍未出现交换剂耗竭的信号。

为了优化安全与核燃料循环寿期内核电站的性能以及废物小量化,英国的 Malcolm Pick 使用合成的无机离子筛 IONSIV IE-911 去除 Magnox(铀燃料元件的镁合金包壳)型乏燃料储存池水中的放射性核素,主要是 Cs-137 与 Cs-134。IONSIV IE-911 离子筛是一种钛酸硅晶体,结构形式如图 8.15 所示,在最佳池水条件下对放射性核素分配系数见图 8.16。试验装置如图 8.17 和图 8.18 所示。

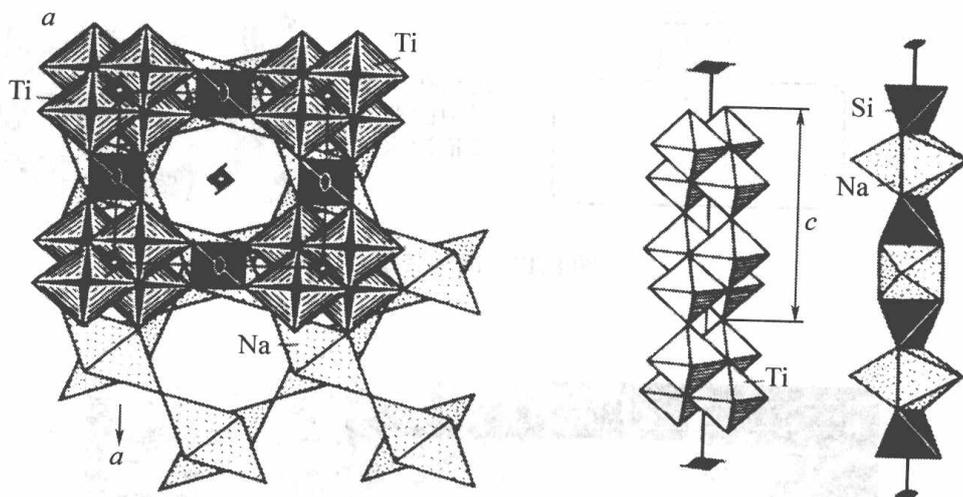


图 8.15 钛酸硅晶体

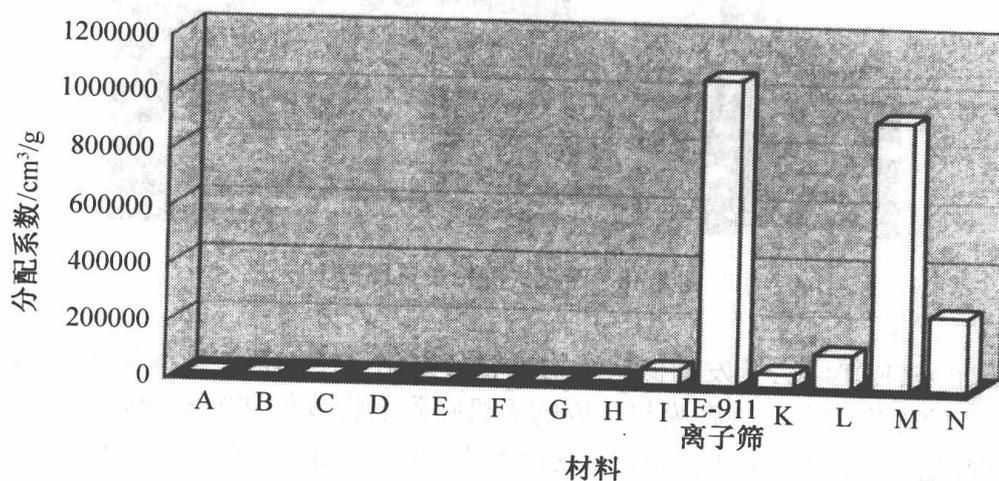


图 8.16 离子交换材料比选

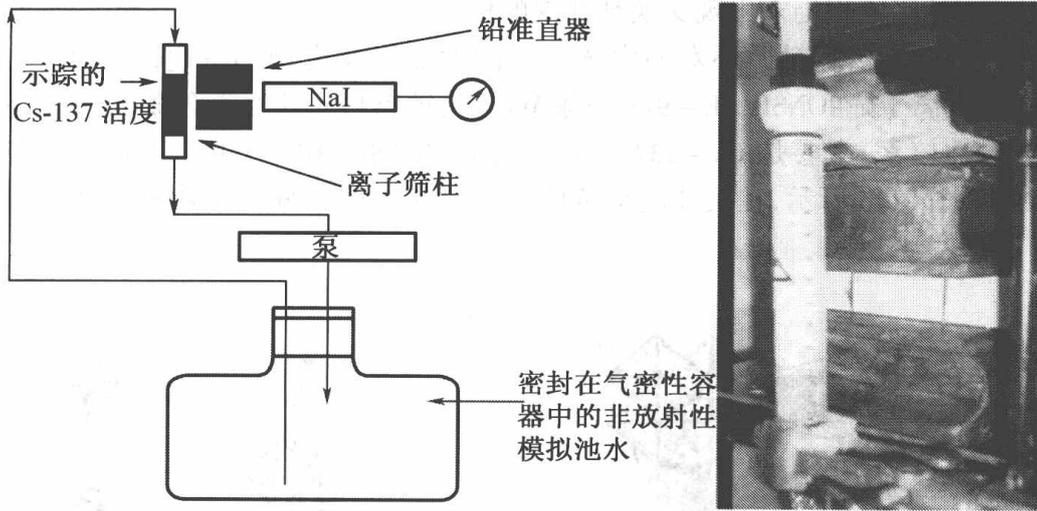


图 8.17 试验装置

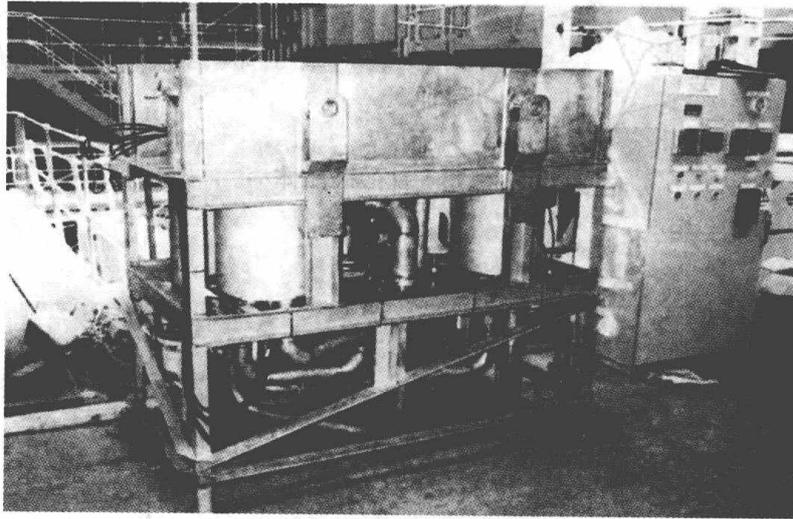


图 8.18 淹没式除铯装置(SCRU)

由俄罗斯 ASPECT 学会开发的低放废物减容与固化一体化技术主要立足于废物减容。利用俄罗斯生产的先进的金属陶瓷膜与合成的无机吸附剂将放射性废液分离成非污染的液流和小量污染物固化,即将强化的胶体粒子或试剂利用超滤过滤(Micellar - Enhanced or Reagent Ultra Filtration,简称 MEU)。

MEU 工艺面向胶体体系。强化的胶体粒子超滤是将低压下运行高产出量的水借助选择性吸附将离子态组分分离出来的一种膜分离技术。其工艺原理是将溶解态的低分子组分过渡到分子态或胶体态,再进一步分离微孔无机膜上与分子或胶体结合的组分。

试验结果表明,金属陶瓷膜不仅使用寿命长而且过滤速度固定不变,与颗粒大小无关。只要在膜表面借助湍流增强器提供的能量将膜上的液体局部混匀,阻止颗粒物在膜上沉淀和浓集,膜组件会明显提高产水量。

此吸附剂对 Cs, Sr, Co 有高度选择性。吸附剂可利用柱式操作将水的净化与废物固化融为一体。非放射性组分从低放废液中分离出来,其中只含有水溶性的稳定的盐分,可重复利用或作为普通工业废水处理。以核电站洗衣房废水为例,此废水占核电站低放废水量的 40% 左右。利用 MEU 工艺,水流经过滤分离后可用作冲洗水,运行结束时吸附剂本身即成为固化的废物,失效的吸附剂可更换。

此工艺与设计的设备广泛适用于各种低放废水处理设施(如燃料储存池水),也能有效去除含重金属(Hg, Pb, As)和其他高毒性污染物的工业废水。

清华大学王秋萍、徐世平等进行了除 Cs 用无机离子交换剂的筛选。对用于酸性高放废液去除 Cs 的五大类、20 余种无机离子交换剂的除 Cs 性能进行了研究和比较,确定凝胶-溶胶法制备的亚铁氰化钾钛具有机械强度高、水力学性能良好、选择性交换 Cs 容量高等优点,被定为在酸性高放废液中除 Cs 柱式操作的首选无机离子交换剂。

清华大学刘海弟对选择性去除高酸度、高含盐量放射废水中的 Cs⁺ 制备的六氰合铁钴钾钠纳米粒子(PCH)二氧化硅杂化材料与球形度好、颗粒强度高、比表面积大的新型六氰合铁钛钾无机离子吸附剂对 Cs⁺ 都表现出选择性吸附容量高的特点。溶液体系中有 Na⁺, H⁺, K⁺ 等干扰离子存在时,在一定浓度下前一种材料能有效去除溶液中的 Cs⁺ 离子;后者在 [H⁺] = 1 mol 的情况下仍然能将浓度为 1 000 μg/L 的 Cs⁺ 降至原子吸收仪的检出限(0.4 μg/L)以下。[Na⁺] 在 0.1 ~ 1 mol 浓度范围内, Cs⁺ 的分配系数略有减少。此无机离子吸附剂有望成为处理高盐、高酸性放射性废水的新型材料。

天津大学赵丽丽、张惠源等进行了新型环境材料提铯离子筛的研制。合成了六种有离子交换功能的焦磷杂多酸盐,其中焦磷钼酸锆在 3 mol 硝酸介质中有较高的化学稳定性和铯离子交换容量。经正交试验确定了合成焦磷钼酸锆的最佳工艺条件。以焦磷钼酸盐锆为基体,通过特殊的化学制筛手段,制成了对铯离子有高度选择性、抗强酸的提铯离子筛,可适用于直接从高放废液中提取铯。用新型放射性废液处理工艺取代传统工艺是核电经济、安全运行面临的严峻挑战。

8.5 本章小结

本章主要内容包括两大部分:放射性水处理系统和水处理技术的发展。

压水堆中水作为冷却剂在完成传热功能时,将在堆芯被活化的腐蚀产物输运到回路各部位,形成堆芯外辐射场;作为慢化剂在慢化中子的同时,水和水中杂质被活化成为放射性物质;水作为屏蔽材料在屏蔽射线辐射时,自身发生辐解。此外,高温水会使燃料包壳和堆芯结构材

料发生腐蚀和磨蚀等。为了充分发挥水的功能,必须对其进行净化处理。压水堆放射性水处理系统主要包括以下几个。

(1)冷却剂循环净化系统(化学和容积控制系统)

冷却剂循环净化系统的主要功能是不断去除冷却剂中的腐蚀产物和裂变产物,减少主回路系统的放射性活度,维持合适的冷却剂水质。此外,该系统除了净化堆冷却剂外,还兼有循环净化换料水池的使命。

净化系统由前置过滤器、混床离子交换器、后置过滤器和容积控制箱组成。混床离子交换器中充填的阳-阴树脂分别为 Li^+ 型和 BO_3^- 型,使树脂在吸附杂质的同时保持堆冷却剂的 B 与 pH 控制剂的含量。系统中备有 H^+ 型与 OH^- 型离子交换器,用于维持冷却剂水质。

(2)反应堆排水处理复用系统(硼回收系统)

硼回收系统由净化、硼水分离和除硼三部分组成。净化工艺由前置储存、过滤除盐和除气三个处理单元组成。从核岛排出的堆冷却剂收集在前置储存箱内,经过滤、阳离子交换、混床过滤去除放射性核素后进入除气装置。除气后送往蒸发装置进行硼水分离,得到含痕量硼的蒸馏液和硼的浓缩液。满足核级补水水质的蒸馏液供再利用。浓度符合要求的再生硼酸储存在浓硼酸储槽供再利用。

(3)放射性废液处理系统

废液处理系统在电站正常运行期间执行控制、收集、输送、暂存和处理放射性废液的功能。放射性废液依照清污分流的原则分类后分别收集处理。处理流程中包括前储存单元、化学中和单元、蒸发净化单元、除盐净化单元、过滤净化单元与监测排放单元。监测符合排放要求的处理废液排入水体,不合格的返回再处理。

(4)二回路放射性废水处理系统

二回路因蒸汽发生器泄漏产生的放射性排污水,一般通过离子交换树脂过滤处理。如果二回路侧有少量放射性活度水平过高的排污水,可输送到一回路废液处理系统处理。

(5)反应堆和乏燃料水池冷却水处理系统

反应堆和乏燃料水池冷却水处理系统由混床离子交换单元和树脂过滤单元组成,用于去除腐蚀产物、裂变产物、悬浮物,保持水中良好的能见度和降低放射性活度水平。

选择放射性废水处理工艺应考虑安全、效率、成本效益、废物小量化和工业可行性。

从废物小量化的观点出发,传统的离子交换技术存在一定的缺陷,开发利用更为有效的除盐技术替代传统的离子交换工艺,不产生或极少产生二次放射性废物。膜技术与选择性吸附技术特别受到青睐。膜技术可用于水的回收、回用与循环,硼回收与循环等。例如利用反渗透工艺去除洗衣、淋浴、冲洗与一般工艺废水等低水平废水中的放射性核素,可作为低水平放射性废液处理系统中的最后精处理。加拿大、印度和美国已广泛应用。电渗析技术是利用离子交换膜的选择透过性将电介质从溶液中分离出来。电渗析组合工艺在德国、日本、美国、法国、瑞典等国家用于处理放射性废水。用膜组合工艺取代高能耗的蒸发工艺备受关注。

合成的无机离子交换剂如钛酸盐与硅钛酸盐对¹³⁷Cs 与⁹⁰Sr 有很高的选择性,在美国已用

于处理汉福特的放射性废水。合成的过渡金属六氰基铁酸盐能高效选择性吸附放射性 Cs, 并适用于从高浓钠盐的后处理厂碱性废液中去除¹³⁷Cs。1996年芬兰利用合成的 CsTreat(六氰基铁酸盐基的离子交换剂)处理了总量达 760 m³ 的各种放射性废水。

英国研制成功的离子筛对去除 Cs - 137 与 Cs - 134 有很高的选择性, 已建成实验室规模装置运行。此外, 俄罗斯开发的金属陶瓷膜对吸附 Cs、Sr、Co 有高度选择性, 用于净化核电站洗衣房放射性废水。水流经过滤分离后可用作冲洗水。此工艺也适用于处理核设施产生的各类低放废水如燃料储存池水。

为了提高核电站的经济性与安全性, 应从减少废物源项、防止污染扩散、循环复用和优化废物管理入手, 研究与开发适宜的废物处理技术, 使废物达到小量化的目的。

复习思考题

1. 离子交换水处理工艺的基本原理是什么?
2. PWR 化容系统中阴、阳离子交换树脂运行工况下的转型及其作用如何?
3. 选择废物处理工艺应遵循怎样的原则?
4. 从放射性废物小量化考虑, 你对废物处理工艺有何新的见解?

第9章 反应堆事故条件下的放射化学

反应堆的系统或设备出现故障或破损可能会发生事故,对电站工作人员和环境造成严重后果。因此,从核电生产一开始即采取各种措施,排除事故或降低事故发生概率,使事故低于其他工业设施或天然发生的事故水平,使现代核电站在各种类型电力生产设施中具有最大的安全性。尽管采取了各种安全措施,在极不可能的情况下也不能绝对保证排除反应堆发生严重事故的可能性。

反应堆发生事故最严重的后果是放射性核素从电厂弥散到环境中。最为重要的是,在对事故分析的基础上应确定放射性释放源项及其环境后果。源项涉及发生事故时从电厂逸出的放射性核素的逃逸率、逃逸量和物理化学性质。源项与假想的事故序列和电厂(特别是专设安全设施)的设计有关。放射性核素的迁移行为对源项起着决定性的作用,因而裂变产物在事故条件下进行的化学反应和这些放射性核素的化学形态对源项有很大影响。由于核电站的设计采用纵深防御的安全措施,只有气载放射性核素、气溶胶以及挥发性气体核素才可能从电厂逃逸,进入环境。因此,应特别关注事故过程中通过物理和化学反应形成的气载放射性核素。

发生事故期间,反应堆内的环境条件与正常运行时有着根本的差别,如和裂变产物化学反应相关的温度、浓度、氧化还原性质、参与反应的核素等。由于这些条件发生变化,裂变产物的行为也随之改变。此外,在此异常条件下发生的化学反应及产物的性质与产额都是放射化学关注的要点。设计基准事故与严重事故的环境条件不同,对放射性核素的化学反应与行为的影响也不相同。为评价堆事故的后果,必须了解裂变产物的行为。

9.1 设计基准事故

设计基准事故所讨论的是可能有较多的放射性物质逸出的事故。根据工程要求,放射性事故主要考虑以下八类设计基准事故:失水事故;控制棒弹出事故;蒸汽发生器传热管破裂事故;蒸汽发生器传热管破裂并安全阀卡开事故;安全壳外主蒸汽管道断裂事故;容积控制箱破损事故和废气衰变箱破损事故。本章仅讨论失水事故。

9.1.1 失水事故

所谓失水事故(Loss of Coolant Accident,简称 LOCA)是指反应堆冷却剂系统管道或在第一个隔离阀以内,与该系统连接的任何管路发生破裂而导致冷却剂流失的事故。根据破口大小

及物理现象的不同,失水事故通常分为大破口、中小破口、汽腔小破口、蒸汽发生器破裂等几类。发生失水事故时,高压安全注入系统立即启动运行。通常假定在安全注入期间具有最大应力的燃料棒将破损;在后续的再充水和堆芯淹没期间,燃料棒破损的概率比较大。

裂变产物从破损燃料棒释放到堆压力容器,分为两个阶段。第一阶段包壳破损(破裂释放),与影响包壳破损的温度无关。此时,一部分燃料棒间隙中的裂变产物碘与铯在包壳破裂前呈气态。这部分裂变产物(裂变产物惰性气体与挥发性元素)释入过热蒸汽,将裂变产物气体经破口带入一回路安全壳内,裂变产物惰性气体将持留在气相中;但在“干”阶段释放的 CsI 和 CsOH 蒸汽凝结。CsI 与 CsOH 属于收湿性化合物,作为液滴的凝结核,或溶解在凝结的气溶胶中,或溶解于覆盖在安全壳湿表面的水中。在堆芯恢复和破损燃料棒直接与处于沸腾温度或以下的应急冷却剂液体接触时,接着发生第二阶段释放。此时非气态裂变产物可能释入堆芯的再淹没水中,将放射性核素通过主冷却剂破口带入安全壳地坑。在此阶段释放的裂变产物如果有一部分从液相分配到气相,才会进入一回路安全壳的自由空间。

在干阶段或干湿阶段释放的放射性活度,不同国家采用不同的假定。德国依据“反应堆事故计算基础”,假定在包壳破裂释放阶段从被损燃料棒释放的总活度中,惰性气体占 10%,裂变产物卤素与碱金属占 1%,非挥发性裂变产物占 0.01%。根据这些数据得出,100%的裂变气体、10%的卤素与碱金属和 1%的其他裂变产物直接进入安全壳自由空间并均匀分布于其中。在干阶段从破损燃料棒释放的其余 90%的卤素与碱金属和 99%的其他固态裂变产物假定被热管段注入的应急冷却剂冲洗进入堆压力容器,直接转移到安全壳地坑内不形成气溶胶。在随后的浸没阶段,假定有 5%的卤素和碱金属以及 0.5%的其他裂变产物将以溶解态从破损燃料棒释放到冷却剂中。对于裂变产物碘的行为,假定在地坑水和安全壳自由空间之间在 7 小时内达到分配平衡,容积分配系数为 10^4 。

从燃料棒释入一回路系统的大部分裂变产物以不同方式经破口进入安全壳厂房,然后随近乎纯蒸汽气氛运移;最后从破损燃料棒浸出的裂变产物溶解在沸点温度或低于沸点的液相中。在安全壳内裂变产物分配于地坑水和自由空间,只有持留在自由空间的裂变产物才有可能逃逸到环境中,因此应对气载放射性核素给予高度重视。

发生失水事故时通过各种反应产生氢。喷淋液流经堆芯时辐射分解,喷淋液在安全壳地坑中辐射分解;喷淋液与金属材料作用产生释氢反应以及锆-水反应。氢-空气反应除能影响安全壳的完整性外,主要是存在于蒸汽中的 H_2 随后进入安全壳自由空间会影响各种裂变产物的化学形态,特别是碘的化学形态。氢主要产生于蒸汽-锆合金反应和辐射诱发的水分解。当燃料棒包壳温度超过 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 时蒸汽-锆合金开始反应,在此短时间内堆芯处于裸露状态。保守的估算,被蒸汽氧化的量只占堆芯锆合金总量的 0.3%,在安全壳自由空间中产生的 H_2 的体积浓度约为 0.06%,只在破裂和再充水阶段才发生此类反应。辐解生成的 H_2 要经历较长的时间才进入安全壳自由空间。对 KWU 型 1 300 MWe 压水堆所做的保守估算,事故发生 10 天后安全壳自由空间中 H_2 浓度约为 1%,100 天后约为 3%(计算中未计及氢氧复合)。其他可能生成氢的反应如乏燃料池水的辐解和在安全壳表面的金属-水反应只产生少量氢,可以忽

略。在安全壳内的氢浓度预计低于氢-空气混合气体(4% H₂)的引燃限值,同样对安全壳内裂变产物行为的影响也可不予考虑。

9.1.2 裂变产物从破损燃料释入一回路

发生失水设计基准事故时,在再充水和堆芯淹没阶段,由于最高温度较低和堆芯裸露时间短,裂变产物不可能从燃料芯块中大量扩散出来,从破损燃料棒释放裂变产物局限于棒的间隙,并假定其只从部分破损燃料棒间隙逸出。此时,裂变产物释放量取决于间隙的几何形状和破损大小(可能还有位置)。由于动力学问题,理论计算不能获得真实的结果,只能通过试验获取数据。

1993年 ISOLDE 堆内试验,取分割的燃料棒预先在燃耗深度约 15~43 MWd/kgU 的动力堆辐照,使之生成容易测量的¹³¹I。然后在研究堆内再辐照,堆的燃耗深度又增加了 1.4~2.7 MWd/kgU。温度达到 800 °C 时停止冷却剂流动和电加热,燃料棒段受到损伤。从破损燃料段释放的¹³¹I 分配于辐照试验盒的水相与蒸汽相中,分别对其进行分析,其结果表明,碘的释放份额取决于燃料的燃耗和平均热功率;在 800 °C 下持续几小时,没有大量碘从燃料芯块扩散出来,测量结果与橡树岭国家实验室(Oak Ridge National Laboratory, 简称 ORNL)的研究结果一致。但在不同线热功率下预辐照与再辐照其间隙释放结果比预期值小。

燃料棒升温到 800~1 000 °C 时,沉积在燃料棒间隙中的一部分铯和碘转化为气态。由于包壳破损,超压充注的气体将逃逸并作为裂变产物惰性气体和气态裂变产物以及小的燃料尘粒的载体释出。破裂释放的 Cs 和 I 的化学组成与包壳破损释放的腔室气体通量和破裂时气相中裂变产物颗粒浓度有关。前者与包壳破裂位置无关,而气相中的裂变产物浓度则与温度有关。实际的燃料棒具有轴向温度梯度,包壳破损的位置原则上会影响包壳破裂时的释放量。但从此项试验中可得出结论,在冷却剂失水事故温度下,燃料棒的尺寸对棒卸压期间的释放量影响很小。破裂释放期间通过间隙中裂变气体扩散释放的裂变气体组成在很短时间内(如 10 min, 1 200 °C)只与距破口几厘米处的裂变产物元素有关。由此可得出结论,由于到达堆芯的时间间隔很短(特别是电站在失水事故下冷管段和热管段联合注入应急冷却剂),只有实际的破裂释放,裂变产物才能从破损燃料棒进入冷却剂。

以 ORNL 的试验数据为基础,Lorenz 等人在开发的模型中假定,在温度 700~1 200 °C 下燃料棒破损,间隙内的裂变产物惰性气体完全释放出来,碘和铯的释放假定由两部分组成。首先,实际破裂释放时存在于燃料棒间隙中的一部分气态的碘与铯在对破损燃料棒短时间通风时随充注气释放;接着,残留在间隙中的气态铯和碘核素经由间隙区从破口处释放(扩散释放)。根据非常保守的燃料棒模型,在间隙中持留有 30% 的铯(对于典型的轻水堆燃料棒正常间隙持留量约 0.5%),计算得到 700 °C 下破裂释放量约为燃料棒总量的 0.3%。随后在 700 °C 下,由扩散控制的在 10 分钟内的释放量约低于 10³。这与 1 000 °C 下的实际破裂释放达到同一数量级。据计算,在 500~700 °C 范围内铯与碘的释放量类似,在 900~1 200 °C 下碘的释放量

只有铯的 5% ~ 30%。

基于上述研究结果,在 NUREG - 0772 (美国核管会 1981)中假定了在破裂释放期间从燃料棒进入一回路裂变产物份额,见表 9.1。

ORNL 试验的结果是在 900 °C 下破裂释放期间,大约有破裂燃料棒释放总量的 0.02% 以气溶胶形态进入一回路冷却剂,气溶胶粒径介于 9 ~ 200 μm 。

事故期间从堆压力容器释放的裂变产物,特别是碘,其迁移行为与其化学形态密切相关。ORNL 的试验结果说明,被气溶胶颗粒捕集的物质以气溶胶形态迁移,包括生成的碘化物或吸附附着在气溶胶颗粒上的碘。第一级活性炭过滤器(在环境温度下)探测到的碘为元素 I_2 , HI 和有机碘化物。最后一级活性炭过滤器作为控制过滤器在 -170 °C 下运行,保证能完全持留所有挥发性碘。试验中此一级过滤器只探测到裂变产物惰性气体。

在 ORNL 试验中,在 500 ~ 700 °C 和干空气的环境气氛下,从燃料棒段释放的裂变产物碘几乎定量(约 98%)的沉积在活性炭过滤器上,说明碘以 I_2 的形态迁移。在此条件下铯的行为类似于氧化铯(可能是 CsO),而在蒸汽 - 氦 - 氢的气氛中(蒸汽 - 锆合金反应产生氢)从燃料样品释出的碘与铯,其沉积行为相同,说明碘以 CsI 形态迁移。 CsI 在释放试验条件下性质十分稳定。上述试验中,铯以 CsOH 和 CsI 的形态释放与迁移。 CsOH 具有很高的反应性;温度小于 950 °C 时可被二氧化硅持留;温度在 800 ~ 1 200 °C 范围内可被氧化锆持留;氧化的不锈钢持留 CsOH 的温度在 600 ~ 850 °C 之间。

从这些试验结果中可以得出结论:在失水事故期间从堆芯释放的裂变产物碘迅速转化为 CsI (或类似的碘化物),从燃料棒段释出的小于 10% 的碘以元素态 I_2 (HI) 转移到安全壳内。此结论已被 Groos 与 Förthmann 的实验室加热实验和 ISDLDE 的堆内试验结果所证实,也就是说,从燃料棒段释出的 90% 以上的裂变产物碘是非挥发性碘。

商用轻水堆发生失水事故时,裂变产物从堆芯释放的裂变产物将通过堆压力容器的上部腔室和一回路运移到破口处逃逸出安全壳。沿此途径逃逸出的一部分裂变产物(不包括裂变产物惰性气体)附着在蒸汽上被持留,或者通过与表面发生化学反应生成挥发性较小的化合物。一回路持留裂变产物量与裂变产物在一回路的停留时间有密切的关系,即主要与破口的大小和位置有关。在大尺寸的管路里停留时间相当短,持留量少,而通过小口径和中等口径较长的管路时,裂变产物沉积量较大;此外,管道表面的温度也是重要的参数。冷管段发生 LOCA 事故时,含裂变产物的蒸汽要穿越蒸汽发生器传热管束和泵的吸水管才到达破口处。在热管段发生 LOCA 事故时,裂变产物从堆芯到破口只在大口径管道里穿越很短的距离。按照 Kress 的方法计算 CsI 沿此途径的凝结速率得到,冷管段破裂时,由气体 - 蒸汽流初始载带的 CsI 持留量介于 70% ~ 90% 之间,热管段 LOCA 事故下活度持留量介于 15% ~ 30% 之间。

表 9.1 破裂释放进入一回路的裂变产物份额

	PWR	BWE
裂变产物	3%	6%
碘	0.04%	0.08%
铯	0.02%	0.04%

如果忽略此滞留的活度(在大多数事故序列计算中予以忽略),在冷管段 LOCA 事故下释入安全壳的碘可能过高估计约 5 倍。

另一方面,裂变产物同一回路中的其他物质会发生化学反应,如 CsI 同硼酸或其他物质反应可能生成更多挥发性碘。迄今为止,设计基准失水事故条件,一回路中裂变产物沉积和再悬浮的可利用资料很少。过去使用的计算方法是用于预测堆严重事故条件下一回路滞留活度的程度。严重事故下,温度和裂变产物活度浓度与设计基准事故明显不同。

压水堆电站有专设的冷管段和热管段应急冷却剂注入系统,从破损燃料棒释放的一部分裂变产物被下行水流冲洗下来,返回堆压力容器内的水相,最后到达安全壳地坑水中。以这种形式滞留的裂变产物活度与蒸汽流和下行应急冷却剂液流之间的接触时间密切相关,很难定量计算。德国的“事故计算基准”中假定,CsI(和其他碘化物)几乎完全被水相捕集;水相滞留 90% 的卤素和碱金属,99% 的固态裂变产物。在蒸汽流中滞留的 I_2 量预期与被冲洗下来的程度类似;从类似 LOCA 阶段的条件下完成的试验中得出,在 25 °C 下冲洗下来的碘约为 92%,在 85 °C 下约为 96%。

9.1.3 裂变产物在安全壳中的行为

在失水事故的最初阶段,一回路冷却剂通过破口以两相(水-蒸汽混合物,蒸汽以质量计约为 50%)进入冷却剂。事故前正常运行阶段,一回路冷却剂中的放射性核素转移到两相混合物中;与燃料包壳破裂阶段释放的放射性核素量相比其量很小。由一回路排出的液态水将缓慢进入安全壳地坑,并在反应堆厂房的不同部位额外地形成较小的地坑。在“地坑水”项中包括了反应堆厂房里的所有液态水量。冷却剂排出期间形成的部分蒸汽将膨胀进入安全壳的自由空间,同时因此处温度较低,部分蒸汽会凝结成冷凝液汇入地坑水中,微小的水滴在安全壳自由空间中会维持较长时间。裂变产物从一回路释放出来时,凝气气溶胶的行为对安全壳自由空间的环境条件起决定作用。

Alm 和 Dreyer 的试验结果表明,大约 1% 的裂变产物碘存在于闪现的一回路水中,随蒸汽运移,大约一半的碘呈气溶胶形态;在较小的压力壳自由空间中,只探测到颗粒碘与元素 I_2 。前 2 个小时内 I_2 的半沉积时间为 8.5 小时,气溶胶为 0.9 小时,在随后的 22 小时两者分别增加到 9.9 小时和 5.7 小时。

随着燃料棒破裂,从中释放出来的裂变产物将进入过热干蒸汽中,其中包含一定百分比的由蒸汽-锆合金反应生成的氢气。在结束再充水或在热管喷注情况下,随着应急冷却剂系统启动运行,过热蒸汽气氛将被饱和蒸汽气氛取代。最后,在循环阶段,溶解或悬浮的裂变产物从一回路进入温度为沸点或沸点以下的液态水中;地坑水中的化学组成将随时间而改变。起初,基本是一回路冷却剂的化学组成,由于一回路水排出期间大约有一半水量蒸发,硼酸与氢氧化锂浓度比正常的一回路冷却剂高,而一回路冷却剂的氢全部进入了安全壳自由空间。也就是说,在此阶段地坑水的 pH 在 100 °C 下处于 6~7.3 的范围内,取决于事故瞬间的堆芯燃料

状态;同时,该 pH 与一回路冷却剂硼酸浓度相吻合。应急堆芯冷却系统运行后,地坑水的 pH 将降低,原因是一回路冷却剂中硼酸浓度高,而且不存在碱剂以及被冷凝蒸汽稀释所致。此时的 pH 在 5~6 范围内。此外,地坑水中会含氧。氧来自空气饱和的应急冷却剂和地坑水与安全壳空气的接触。

美国和其他核电站地坑水的化学组成由于增加了安全壳喷淋系统变得更复杂。喷淋液通常为碱化的硼酸盐溶液,pH 在 10 左右。于是,地坑水的 pH 增加到 8 左右。英国的压水堆核电站地坑水在循环阶段以溶解贮存在安全壳下部的固体磷酸三钠作为缓冲剂,因此地坑水的最终 pH 也在 8 左右(25 °C 下)。

安全壳内地坑水总水量约 1 500 m³,取决于电站安全系统设计。在事故序列进展过程中由一回路进入安全壳的裂变产物按其行为分成三组:裂变产物惰性气体将进入安全壳自由空间内,由蒸汽膨胀和冷凝引起的对流作用,在短时间内使裂变产物惰性气体均匀分布;挥发性较小的放射性核素包括 CsOH, CsI 和其他碘化物,它们以气溶胶形态进入安全壳,其中一部分被冷凝蒸汽冲洗下来,另一部分则凝结并沉降下来;元素 I₂ 因在水中发生歧化反应和某些核素碘的挥发性缘故,其行为最复杂。只有气态裂变产物放射性核素能从安全壳逃逸,因此对挥发性和气载放射性核素应特别予以关注。

裂变产物碘在地坑水和安全壳自由空间的最终分配取决于平衡分配系数。碘浓度与地坑水 pH 以及温度等若干因素对平衡分配系数有制约作用。碘的分配系数随溶液中碘浓度降低而增加。碘浓度在约 10⁻⁵ g/L 以下,地坑水 pH 为 7。温度在 25 °C 时分配系数保持恒定值 10⁴,将其作为失水事故下预期的碘浓度范围。

计算安全壳自由空间碘的平衡浓度时,应考虑地坑水中裂变产物碘主要由非挥发性碘和约 10% 或更少的气载 I₂ 组成。气载 I₂ 只能根据溶解碘浓度计算。溶液中的过量 I⁻ 使碘的水解平衡向生成较多 I₂ 的方向移动;但在总碘浓度较低时,该反应不会导致总碘分配系数减少。

碘在安全壳内建立平衡所需时间由于反应堆厂房复杂的几何形状、不同的间隔和结构而很难计算。德国的“事故计算基础”中按半时 7 小时处理。反应堆厂房结构复杂可能会推迟应急平衡状态;另一方面,气流的对流运动预期会使平衡过程加速。总之,所需时间取决于半时,该值是一个重要的参数。

按照德国“事故计算基础”,在事故进展过程中堆芯中有 10% 的燃料棒破损和由破损燃料棒释放裂变产物碘总量的 1% 进入安全壳,于是地坑水中的总碘浓度约为 1 × 10⁻⁵ g/L (约 10⁻⁷ mol)。释放的碘大部分以 CsI 形态迁移,只有一小部分以 I₂ 形态迁移。假定二者在地坑水中的比值为 9:1,根据 Forthmann 等人的计算结果得出,在安全壳条件下总碘的体积分配系数大约为 5 × 10⁴。也就是说,在地坑水与安全壳自由空间建立平衡后,从破损燃料棒释放出来的碘有 0.1% 以挥发性 I₂ 存在于气相中(计及地坑水量和安全壳自由空间),相当于¹³¹I 活度为几百 GBq(假定原来转移到安全壳自由空间未随冷凝蒸汽凝结的碘此时在水和气相间也达到平衡)。由地坑水中溶解氧诱发的热氧化,将碘化物氧化为元素碘的反应十分缓慢。据 Burns 与 Marsh 计算,在事故的 10 天内只有 10⁻³ 百分率的初始碘化物被热氧化。

目前,对在低碘浓度的地坑水中由辐射诱发的氧化反应尚了解不多,通过研究得出含有 $3 \mu\text{mol I}^-$ 的曝气硼酸液在环境温度下经 10 kGy 辐照后 I^- 氧化为 IO_3^- 和 I_2 达到稳态水平的量分别为 10% 和 20% ,此结果与辐照剂量率没有明显的依附性;随温度增加, IO_3^- 产额增加。安全壳内自由空间的辐射水平主要是由堆芯释放的惰性气体形成的。由于地坑水的辐射剂量率较低(由挥发性和固态放射性核素所致),而水的 pH 较高,生成挥发性碘的过程十分缓慢,因此其分配率达到平衡也慢,分配率一般为 10^{-6} s^{-1} 。这说明,存在于地坑水中的裂变产物碘在设计基准失水事故后实际是而且一直是非挥发性的碘。

在此条件下,假定 HOI 在低浓度下是挥发性的,较高浓度下 I_2 是挥发性的。Barden 等人给出了分配系数的上限与下限介于 1×10^{10} (碘化物不发生氧化)和 2×10^3 (碘化物迅速氧化但未生成碘酸盐)之间。该值适用于地坑水 pH6.1 的情况;pH 为 7.8 时,分配系数值约高两个数量级。Forthmann 等人采用的分配系数与此数值一致,可以判断计算结果是合理的保守。

安全壳自由空间中的气态碘能同有机物如安全壳壁的涂料反应,形成有机碘化物,主要是甲基碘 CH_3I 。在安全壳环境下这类化合物也能再次分解。所以,经历一定时间后将建立有机碘的平衡份额。Bawden 等人提出失水事故时,利用积分生成率为安全壳内每天总碘量的 $0.01\% \sim 0.2\%$ 来计算存在安全壳内的有机碘量。在此之后假定此值保持不变,则事故刚开始发生后从第 1 小时起到数天,有机结合碘非常少,作为短期评价可忽略不计。在事故期间,只有安全壳内能形成有机碘化物。由于有机碘化物在高温下不稳定,会分解,在棒断裂和再充水阶段不会在反应堆压力容器内或一回路中产生有机碘化物。

不锈钢表面在 $100 \text{ }^\circ\text{C}$ 下与 I_2 溶液接触($50 \mu\text{m}$), I_2 缓慢还原;而混凝土表面因其为碱性材料而提高了歧化反应。表面涂有苯酚涂料时反应朝溶液中的 I_2 方向进行,特别在温度升高($100 \text{ }^\circ\text{C}$)时, I_2 还原为 I^- ,但这类表面也能去除溶液中初始总碘量的 50% 。实验室的实验结果说明,“尘埃”效应会显著影响碘的行为,尤其在低浓度下。

有些压水堆电站采用安全壳喷淋系统,它不仅使蒸汽冷凝,也淋洗气载放射性碘和安全壳自由空间的其他裂变产物,一般使用碱硼酸盐喷淋液,使 I_2 歧化平衡向碘酸盐方向移动,并抑制被液滴捕集的碘再挥发。

有些情况下喷淋液中含有磷酸三钠,因其具有腐蚀性,大多都已放弃使用;安注阶段过后,向喷淋液中加硼酸保证堆芯次临界,此时地坑水循环带走堆芯的衰变热量。安全壳系统实验(CSE)结果显示,喷淋约 10 分钟,气载碘浓度降低一个数量级以上;继续喷淋效果很小。在气载颗粒碘的情况下,喷淋液的化学组成(水、硼酸、碱硼酸盐溶液)既不影响碘的去除效率也不影响残留在安全壳自由空间的碘的最终平衡浓度。

喷淋系统从安全壳自由空间去除气载放射性核素十分有效。通过蒸汽冷凝液同安全壳壁反应保证有效去除元素碘,而在安全壳环境下产生的有机碘则在电离辐射作用下分解。即使安全壳喷淋系统不发挥作用,也能通过无能动反应从安全壳自由空间快速有效的去除放射性碘。

冷却剂丧失后安全壳自由空间中的喷淋液在强 β -、 γ - 辐射场下被辐解,其主要的最终

辐解产物为 H_2 与 H_2O_2 。在低辐射剂量范围内, pH 为 9 的碱硼酸盐溶液的 $G(H_2)$ 为 0.45, 与纯水的 $G(H_2)$ 相等。该值不受加碘影响, 也与系统的液 - 气比值无关。在没有任何气体生成的液体系统中, 辐射剂量在 10^5 Gy 以上, $G(H_2)$ 值随辐射剂量增加而减少; 在 5×10^5 Gy 时达到 0.05。如果系统中既含液相也含气相(体积比 20), 在 $1 \times 10^5 \sim 12 \times 10^5$ Gy 辐照剂量范围内, $G(H_2)$ 值依然固定在 0.3 ~ 0.4。原因是前一种情形下生成的 $\cdot OH$ 自由基被残留在溶液中的过量氢所捕集, 后一种情形则是生成的氢从液相逃逸, 故生成氢的反应能继续进行。

被强碱喷淋液捕集的元素碘迅速水解成 I^- 与 IO_3^- 。经辐照后, 所有无机碘化物全部还原为 I^- 。在低辐照剂量下, $G(IO_3^-)$ 与 $G(I^-)$ 相等, G 值随初始碘浓度呈线性增加, 和液相与气相的比值无关, 也不受过量 I^- 的影响。在较高辐照剂量下, I^- 也是唯一的含碘化合物的反应产物; 碱硼酸盐溶液中的碘, 其辐射化学反应与纯中性水完全不同, 中性水中碘化物的主要辐解产物是 I_2 。

溶解在含空气的碱硼酸盐喷淋液中的甲基碘(0.23 mol H_3BO_3 - 0.153 mol NaOH)在电离辐射作用下 CH_3I 完全分解为碘化物, 成为唯一的含碘辐解产物, 残余的有机组成有甲基过氧化氢 CH_3OOH 和少量的 CH_4 。 I^- 的初始产额随溶液中 CH_3I 浓度而增加, 对 1×10^{-4} mol 溶液产生的 $G(I^-)$ 值约 0.5, 在 1.5×10^{-3} mol 溶液中 $G(I^-)$ 值约等于 3; CH_3COOH 的产额有类似的趋势。NaOH 溶液从空气中吸附的 CH_3I 也由碱催化的水解反应分解成 CH_3OH 与 I^- , 但水解速率比辐解速率慢得多。

含硫代硫酸盐的喷淋溶液分解甲基碘, 在化学与 γ 辐射共同作用下分解速度非常快, 硫代硫酸盐阴离子被电离辐射氧化。 CH_3I 分解产额与溶液 pH 和喷淋液体积与系统中空气的比值密切相关。在含 10^{-5} mol CH_3I/L 的 H_3BO_3 - NaOH 喷淋液中, 室温下通过化学反应 1 000 小时后只有 35% 的初始 CH_3I 被水解。

除大破口失水事故外, Bawden 等人分析了发生小破口事故序列。破口范围 $8 \times 10^{-5} \sim 9 \times 10^{-2}$ m^2 , 其泄漏率完全由应急冷却系统控制, 故堆芯始终处于淹没状态, 预计堆芯中没有燃料棒损伤; 在此情况下, 从一回路释放的放射性核素局限在一回路中正常运行破损燃料棒的释放量。安全壳内放射性核素的行为(特别是碘的行为)在这样的事过程中与大破口 LOCA 十分相似, 放射性活度总释放量低两个数量级或以上。

根据上述反应, 挥发性裂变产物核素浓度, 特别是安全壳自由空间中碘的浓度通过计算得到。反应堆厂房的结构十分复杂, 在数学模型中只能以高度简化的方式模拟。通常假定地坑水面与安全壳自由空间直接接触, 用试验获得的分配系数描述碘的分配平衡。设备间与安全壳自由空间通过墙壁和门分开, 使液相和安全壳自由空间的物质交换受阻, 从而使建立分配平衡延迟以及裂变产物沿两相之间的路程大量沉积, 可能同时改变其化学状态。

总之, 由地坑水到安全壳自由空间的路程上(或相反的路程)假定能发生反应从而使气载放射性核素量, 特别是挥发性碘大大减少。忽略这些反应可能会过高估计挥发性放射性核素量, 对可能的释放量作出保守的假设。

设计基准事故,特别是失水事故用应急堆芯冷却系统和余热排出系统表征。堆芯稳定在安全冷却状态,因此除过渡阶段发生的事故以外没有燃料棒破损或额外的裂变产物释放。

9.2 发生严重事故时放射性核素的化学与行为

从过热直到熔化的堆芯释放裂变产物和结构材料活化产物,构成最重要的源项组成。大量放射性物质进入一回路系统继而进入安全壳。挥发性物质的数量、时间依附性和组成会进一步影响存在于一回路系统和反应堆安全壳内的放射性核素的行为和化学反应产物。另一方面,从堆芯挥发出来的裂变产物也会影响堆芯升温 and 变质的进一步发展。

堆芯发生严重事故时需考虑:从燃料释放裂变产物;释放堆芯结构材料和控制棒材料的组成成分以及在熔化堆芯与混凝土相互作用阶段挥发的物质。本节着重讨论在放射学方面有重大意义的裂变产物的化学与行为。

9.2.1 从燃料释放的裂变产物

在一次严重事故进展过程中,燃料棒包壳破损和燃料升温导致裂变产物和活化产物从燃料和堆芯结构材料与控制棒材料中挥发出来并随温度升高而增加。在事故达到的高温下,裂变产物释放不再受破损燃料棒总量限制。

从过热堆芯释放裂变产物有如下四种不同的历程:

(1)在 1 000 °C 温度区 (~ 1 300 K) 燃料棒破损伴随破裂释放裂变产物,在失去冷却剂的设计基准事故下裂变产物进入一回路。这个阶段的释放排除电站正常运行时已沉积在燃料芯块-包壳间隙的裂变产物(称之为间隙中裂变产物总量)。

(2)如果燃料温度在此温度范围内持续较长的时间,燃料基体中的裂变产物发生晶界扩散并沿着燃料芯块中的裂纹迁移,这对高能耗的燃料尤其重要。此释放历程主要影响那些在堆运行期间沉积在晶界的除碘与铯以外的大部分裂变产物,如惰性气体。此外, UO_2 被 1 100 °C 以上的高温蒸汽氧化,形成超化学定量的 UO_{2+x} , 由于化学环境改变,有可能影响裂变产物的释放行为。

(3)温度在 1 350 °C (~ 1 600 K) 以上, UO_2 晶体中的裂变产物扩散到晶界并从这里离开燃料芯块。此阶段的释放速率取决于燃料能耗和燃料芯块的形态(晶粒大小、孔隙率、裂纹),也就是说燃料制造参数不同和辐照时间的不同其行为也不同。此外,在此阶段蒸汽对 UO_2 强化氧化会加速挥发性裂变产物释放;另一方面,锆合金包壳起到耗氧和氢源的作用,在一定程度上保护燃料抗氧化作用。

(4)燃料熔化后,由于 UO_2 - 锆合金反应,燃料开始液化。燃料熔化阶段裂变产物的释放率主要由扩散决定;此外,熔体中的对流运动也使裂变产物释放量增加。在此阶段挥发性较低

的元素开始气化形成大量气溶胶;与此同时,残留在燃料基体中的挥发性裂变产物从熔体中释放出来。在随后的熔化堆芯-混凝土相互作用阶段,由混凝土分解产生的气体会使熔化的物质激烈混合,从而使释放率增加。事故演变到这个阶段,熔体的化学条件已改变,某些放射性核素或元素的释放行为也将随之改变。

在实际发生严重事故的情况下,堆芯各部位的温度不同,在某一瞬间依然无损的燃料棒、液化燃料和熔化的堆芯材料在堆压力容器内不同区间同时存在。由于堆芯上部的蒸汽-气相发生化学反应,所以堆芯释放不同的元素是在不同的部位同时发生。

在严重事故情况下,放射性核素的释放行为大体可分为两组:第一组挥发性裂变产物包括惰性气体氦、氙、碘、铯以及溴与铷,有时也释放碲;第二组为挥发性较小的所有其他裂变产物与燃料的活化产物。

裂变产物的行为一般与其相应元素常量化合物的化学性质相当,而值得关注的问题是在高温下这些元素的挥发行为。由于这些元素与大量的外来物质(如铀和锆的氧化物)同时以混合物形态存在,在这种条件下有可能形成特殊性质的化合物。通过大量堆内、堆外试验和对 TMI-2 事故后的调查,结果表明,除了温度和该温度下的时间效应外,燃料的形态如 UO_2 微观结构的改变、燃料液化、形成熔融池、碎屑层以及燃料化学效应都会对严重事故条件下堆芯释放裂变产物的行为有强烈的影响。Hobbins 等人(1993)对这些重要参数当前状态的认识进行了总结,并认为这些参数是开发严重事故下堆芯释放裂变产物模型的重要先决条件。若干重要的示例概述如下。

(1)燃料的燃耗状态影响挥发性裂变产物的释放行为。由于燃料的晶体结构改变,裂变气泡聚集在晶界处并相互连通沿着晶粒边界形成通道,含裂变气体的气泡与蒸汽在辐照下迁移到晶界。如果通道扩展,则气体与蒸汽在事故堆芯升温条件下很容易迁移到燃料芯块外部的棒间隙中。

另一方面,在高燃耗燃料中产生的裂变产物会降低这些元素的分压,因而挥发度随之减少。此外,裂变产物总量增加会影响从燃料释放出来的碘的化学形态,使低燃耗燃料在堆芯上部自由空间主要生成 HI ,而高燃耗燃料释放的碘以 CsI 为主。

(2)高度辐照过的燃料结构由于燃料芯块破裂可能呈现碎屑尺度的特点,由于颗粒粒径比燃料晶体大得多,预计不会影响裂变产物的释放行为。

(3)从仍为固态的燃料基质中释放挥发性裂变产物,主要受扩散过程控制,即从燃料晶体内部的晶间扩散再继续沿晶界扩散。在此过程中,燃料形态(晶粒大小、孔隙率等)的参数最重要。计算释放率也必须考虑燃料的晶粒大小,使结果与试验数据吻合。为了提高计算技术,ORNL 开发出从固态的燃料颗粒中释放挥发性气体裂变产物的扩散释放模型。

从碎屑的固体颗粒(平均粒径约 1 mm,燃料的晶粒大小约 10 μm)中释放挥发性裂变产物与相同温度条件下从燃料棒内燃料碎片释放十分类似。裂变产物先迁移到晶界然后通过相互连通的网状孔隙释放。此外,所处的环境条件也对裂变产物扩散有很大影响。

(4)在 2 200 K 温度下熔化的锆合金使燃料一定程度溶解;即使在较低温度下,通过锆中的

铁与镍的共晶熔融将燃料液化,有利于裂变气体气泡和挥发性裂变产物释放。再分配的燃料和含有液流与液滴(具有很大的表面与体积比)的裂变产物将再次凝固在较低、较冷的堆芯顶部的金属块体处(在较低高度早已形成的金属阻塞物)。在堆芯损伤进一步演变的过程中,碎屑会再加热再次形成表面与体积比很小的熔融池使排除热量和裂变产物挥发二者的作用都有所降低。裂变气体气泡与挥发性裂变产物借助于自然循环被吹扫到熔融池外,被熔融池与池周边的硬表面再次捕集。在堆芯顶部可能形成由 UO_2 碎屑组成的碎片,随着堆芯再淹没在晶界相交处形成裂纹,并在事故恢复后加大了裂变产物释放量。

(5)降低堆芯的氧电位是另一个重要的参数,对挥发性较小的裂变产物有很大影响。氧电位以气相上部的 $\text{H}_2:\text{H}_2\text{O}$ 比值表示。此效应对强还原条件下挥发性较高的稀土元素以及钷与铯有影响;而铷只在强氧化环境中挥发;碲则在锆合金包壳深度氧化后挥发。此外, UO_2 被 $1100\text{ }^\circ\text{C}$ 以上的高温蒸汽氧化形成超化学定量的 UO_{2+x} ,因化学环境改变可能影响各种裂变产物的释放行为。

事实上,氧电位与相应事故序列的特性密切相关,一般不可能给出有效的数字。例如 TMI-2 事故在上部腔室中获取了氧化层(Fe_3O_4)原始状态的数据;在高温流出物离开堆芯期间,多数时间的 $\text{H}_2:\text{H}_2\text{O}$ 值 ≤ 1 。

堆芯升温期间碘与铯很容易从燃料中释放出来(预计是由熔融池中的气泡带出),但仍有小量(3%~10%)的碘与铯持留在熔体和再凝固的燃料碎屑中。在熔化材料中滞留小量碘和铯可能得力于快速局部升温;锆合金被蒸汽氧化时可能会出现这种情况。

裂变产物释放和释放景象与具体的电站有关,而裂变产物释放的时限尤其重要。对事故发生后在堆芯大范围熔化之前通过重新建立堆冷却而终止的事故,在包壳刚刚破损之后和燃料熔化之前的裂变产物释放尤其受到重视。

为了计算堆芯损伤期间裂变产物的释放(特别是挥发性元素)开发了涵盖众多释放历程的若干个计算模型,其中被广泛采用的是 CORROR 程序。

9.2.2 安全壳内放射性核素的化学行为

发生严重事故时在一回路系统由蒸汽、氢和含有挥发裂变产物以及燃料组件与堆芯结构材料组成的混合物(其成分在堆压力容器内已确定)通过一回路破口进入安全壳的运移期间由于化学反应和沉积,其化学组成会在一定程度上发生变化。

铯、碘和碲属于挥发性裂变产物,在堆压力容器内的温度下以水蒸气态存在。在一回路的较低温度区内冷凝,至少是部分冷凝。一回路运移期间这些元素将发生化学反应而改变其初始化学状态,转化为较低或较高挥发性的化合物。

在安全壳内放射性核素的行为可分为三组,即气溶胶、碲和碘。裂变产物惰性气体则均匀地分布在安全壳的自由空间内,只发生放射性衰变。

1. 气溶胶

通过蒸汽流载带进入安全壳的大部分核素都附着在气溶胶颗粒上。热力学计算结果表明,在堆压力容器内生成的耐熔气溶胶以氧化物和金属为主,并且假定在较低温度下,安全壳内的初级气溶胶的化学性质不会发生明显改变。初级气溶胶颗粒会沉积在一回路系统低温区的更易挥发的 CsOH 和 CsI 覆盖物上;其他裂变产物也由冷凝、化学反应和某些物理-化学吸附作用而附着于气溶胶粒子上。

在低-压力事故序列中进入安全壳的气体-蒸汽气流中最大气溶胶密度可处于 20 g/m^3 范围内,堆芯-混凝土相互作用开始时,根据计算,在安全壳中总共大约有 $1 \sim 3 \text{ mg}$ 气溶胶颗粒。

在安全壳内气溶胶进行物理反应与沉积,降低了悬浮气溶胶颗粒的浓度。一回路系统中的微小的初级气溶胶粒子在安全壳内的蒸汽-氢-空气环境中非常迅速地凝并在一起,通过扩散、扩散泳和热迁移运移到壳壁或沉积在地坑水中。此天然沉积过程的速率和效率与气溶胶粒径和在安全壳环境中的浓度高度相关。颗粒直径约 $0.1 \mu\text{m}$,浓度小于 0.5 g/m^3 的气溶胶呈稳定状态,气溶胶浓度较高时,增长的颗粒直径与其浓度的立方根成正比,主要的沉积历程由扩散和热泳改变为沉积。在安全壳的环境条件下,会发生水从过饱和蒸汽中凝结在颗粒上而影响气溶胶的沉积率的现象。

从一回路系统逃逸出来的蒸汽与水滴的两相混合物泄漏到安全壳中,在水滴作用下也使气载气溶胶浓度降低。有些气溶胶(如 CsOH)具有吸湿性,影响沉降速率和吸附水量,即便如此,气溶胶在安全壳内仍然处于悬浮状态。此外,在发生严重事故的最初阶段,安全壳内凝结大量蒸汽,在扩散泳作用下增强了气溶胶的沉降。

为了获得事故瞬间悬浮在安全壳内的气溶胶的可靠数据,许多研究机构进行了不同规模的试验。在 CSTF 压力容器的试验中,假定的在多数事故景象下气溶胶呈均匀分布已得到认证。试验发现,不溶于水的 MnO 和水溶性的 CsOH 两种气溶胶的行为有所不同。大颗粒的气溶胶比小颗粒的含 MnO 多些,而对 CsOH 恰好相反,但从安全壳环境中去除气溶胶的平均去除率方面,去除 CsOH 比去除 MnO 高出大约 40%。大约 99% 沉降在容器壳壁上和其他冷源上的 CsOH 被冷凝液冲洗到压力容器地坑中,而多数 MnO 颗粒则仍然位于其沉降的位置附近。随着材质和冷却剂化学水质的不断改进,近年来发生应力腐蚀破裂的事件正明显减少。

沉降到地坑水之后,附着在低挥发性气溶胶表面上的挥发性裂变产物迅速溶于水中,形成相应的离子。气溶胶粒子中的难溶氧化物与金属成分以不溶于水为主,运移到地坑水中,在水相中仍为悬浮固体。

在发生实际事故情况下,即使通过较简单的途径由安全壳厂房向环境泄漏,安全壳内仍会持留大部分悬浮的裂变产物。再悬浮可能会影响沉积物重新运移到安全壳自由容间中。

当气溶胶中含有凝结的挥发性裂变产物从还原性环境的高温区运移到氧化条件和凝结蒸汽的低温区时,由于生成新的化学反应产物,可能会再挥发。

除化学反应外,因热工水力条件改变也会引起物理再悬浮。沉积气溶胶可能发生再悬浮的诱因是氢爆燃、蒸汽爆炸和安全壳快速卸压。物理再悬浮程度与沉积气溶胶的性质有关。沉积物中大部分是溶解性物质(如 CsOH)时会明显降低再悬浮效应。模拟试验结果表明,此效应对放射性核素的悬浮浓度贡献不大。

在 LOCA 设计基准事故中安全壳内的气溶胶浓度在喷淋系统的作用下会减少。喷淋液滴对较大的气溶胶颗粒比小颗粒气溶胶去除更迅速,预计在严重事故下去除安全壳内低浓度和小粒径气溶胶的效率比基准事故要高。

2. 碲

碲(或至少有一部分碲)也会以气溶胶形态进入安全壳。以气溶胶形态进入安全壳的裂变产物中,只有碲(除碘和铯外)会进一步发生化学反应。进入安全壳的大部分 Te_2 沉降在表面上并且继续留在表面上。易溶于水的碲化合物为 H_2Te 与 Cs_2Te ,其在安全壳地坑水中分解,而沉淀的元素碲则被溶解氧氧化为 TeO_2 。对 TMI-2 事故后调查的结果表明,放射性同位素碲呈悬浮态的约 93%,水相中约为 7%,与 TeO_2 溶解度测量结果大体相当。稳定的无机碲化合物在安全壳环境下的蒸汽压非常低,在安全壳内未探测到放射性碲的浓度,但有可能通过细分散的金属碲与有机自由基反应形成挥发性有机碲化合物 $(\text{CH}_3)_2\text{Te}$ 和 $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Te}$,其沸点分别为 $92\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $138\text{ }^\circ\text{C}$,这类化合物一旦生成就会定量地迁移到安全壳气相中。

9.2.3 碘

在评价堆芯损坏事故的潜在后果时,对裂变产物碘,特别是 ^{131}I 给予极大关注,原因如下:

- 在燃料中的总活度高,一座 1 300 MWe 堆,平衡燃耗堆芯活度为 10^6 TBq;
- 在较高温度下迅速并接近完全挥发;
- 在特定条件下甚至在轻水堆事故环境条件下会形成挥发性粒子;
- ^{131}I 半衰期较长,为 8.05 天;

释入环境后 ^{131}I 可能会富集于人的食物链和甲状腺中。

1. 进入安全壳的碘化学物

^{131}I 向环境的释放量和安全壳内发生化学反应的进展情况与化学产物有极密切的关系。从堆冷却剂系统进入安全壳的个别碘化学物则与具体的事故序列,特别是温度,在既定温度下的停留时间以及在蒸汽-氢环境下可能存在的反应物之间存在高度的依赖关系。事故情况下裂变产物碘由一回路系统运移到安全壳中,具体如图 9.1 所示。

假定从一回路系统逃逸出来的蒸汽流进入安全壳有一部分在这里凝结。在此过程中被气体-蒸汽流携带的部分气溶胶(包括 CsI)、 I_2 与 HI 直接被冲洗到地坑水中溶解于水相后,CsI 立即定量离解为 Cs^+ 离子和 I^- 离子。运移到安全壳内的 HI 很容易溶解于水中形成 H^+ 离子

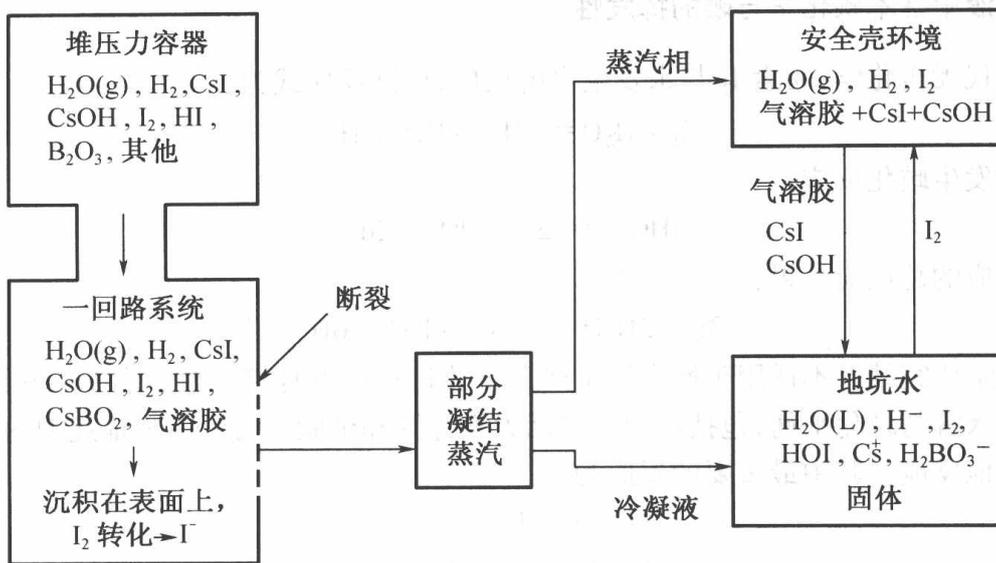


图 9.1 裂变产物碘从一回路系统进入安全壳的示意图

和 I^- 离子;碘以 CsI 或 HI 形态进入安全壳对其随后的化学与迁移行为没有多大差别; I_2 在气、液两相间分配。分配比例主要取决于凝结蒸汽所占的百分比,随着沉降的 I_2 份额增加,蒸汽凝结份额几乎呈线性增加。

在安全壳内许多反应会影响碘的化学形态;选择可能发生反应的对象,并将地坑水(溶解相与固体混合物)、安全壳自由空间与安全壳壁连接起来绘成系统图,如图 9.2 所示。

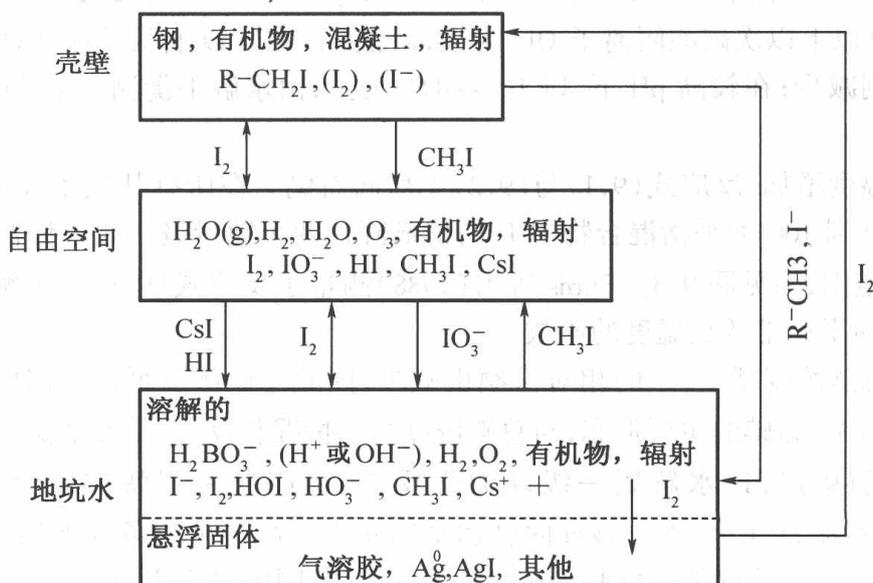


图 9.2 在安全壳内碘的反应与行为

2. 水溶液中基本碘化学与碘的挥发性

根据现代无机化学,元素 I_2 与水发生水解反应,标准反应式为:



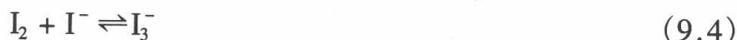
次碘酸发生歧化反应:



两个反应的总反应结果:



经典化学研究结果不适用于堆在发生严重事故过程中的环境条件,所以一些实验室系统研究了碘的水解与歧化平衡,包括热力学与动力学计算和试验。为了完整描述碘的反应平衡,还应包括其他反应。其中最重要的反应为:



在发生严重堆事故情况下,必须考虑到这些碘化学反应。 HOI 是 I_2 的水解产物,在所有碘化学反应历程中, HOI 是一个重要的中间产物。

Bell 等人与 Palmer 和 Leitzke 对平衡状态下主要的水解反应概括如下:

(1) 随溶液 pH 增加,反应式(9.1)与反应式(9.2)的平衡态向右侧移动,即碘浓度稳态减少。对反应式(9.1),溶液 pH 直到 5 都以元素 I_2 为主;pH 介于 5~10 之间,次碘酸 HOI 的重要性增大;pH 在 10 以上以次碘酸阴离子 OI^- 为主,溶液 pH 在 4 以上从反应式(9.2)与(9.3)考虑, I_2 的份额急剧减少;在较高 pH 下,以 I^- 与 IO_3^- 为主;由水解平衡测定 I^- 与 IO_3^- 的克分子浓度比值为 5:1。

(2) 随溶液温度增加,反应式(9.1)与(9.2)也移向右侧。在所有其他条件不变的情况下,温度由 25 °C 上升到 100 °C 平衡混合物中 I_2 的份额降低两个数量级。此趋势普遍适用于广泛的 pH 和碘浓度范围,参见图 9.3。Burns 等人(1988)测量了反应式(9.1)的平衡常数,在 25~100 °C 温度范围内平衡常数是温度的函数。

(3) 溶液中总碘浓度减少, I_2 的相对份额也减少,因此总碘浓度低时,即使溶液 pH 较低, $I^- + HOI$ 或 $I^- + IO_3^-$ 为碘的主要形态,与总碘浓度高的情况相反, I_2 无关紧要。

根据反应式(9.1), I_2 水解属一级动力学反应,反应速率很快;当溶液中 I_2 浓度为 10^{-4} g·atm/L,温度为 25 °C 时,在 1 秒钟内已达平衡状态。由于事故条件下温度相当高,在真实的情况下可假定瞬间能建立起平衡,在 pH 3~7 范围内对反应速率没有影响说明,中间体 I_2OH^- 衰变由速率控制。

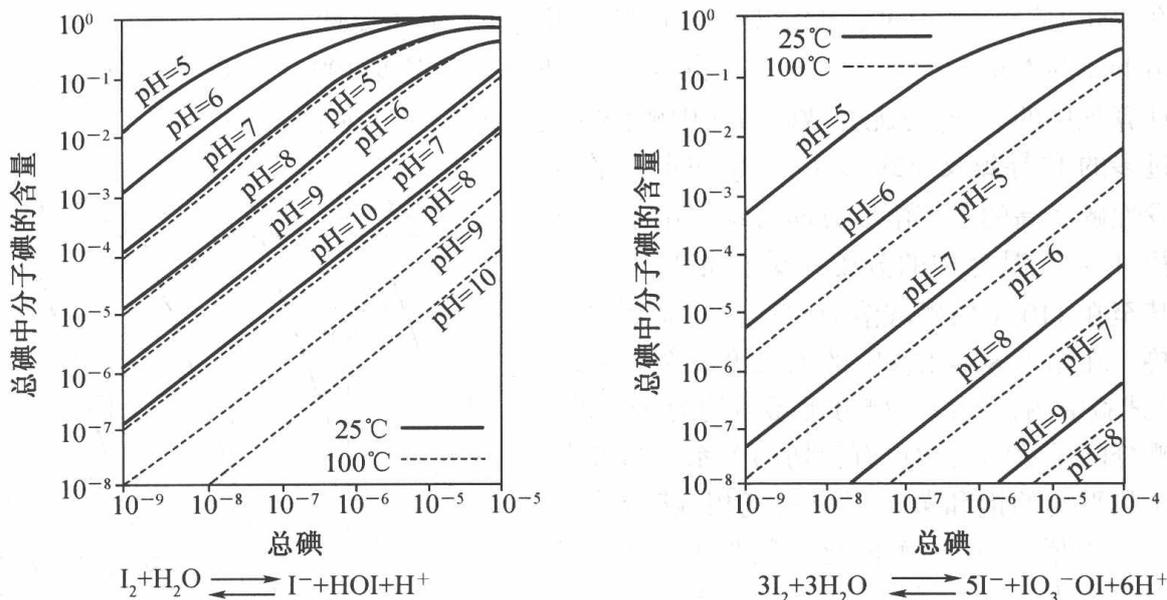


图 9.3 在生成和不生成碘酸盐情况下,水解反应处于平衡态下 I₂ 在总碘中的份额

对 HOI 歧化[反应式(9.2)]动力学所做的分析表明,在碱性溶液中的歧化速率可用[I₂ + I₃⁻ + IO⁻ + I₂OH⁻]浓度的函数表达。根据 Thomas 等人的研究结果,HOI 歧化与溶液中的 I⁻ 浓度无关。溶液中存在过量的初始 I⁻ 对反应动力学无影响。

碘在地坑水与安全壳自由空间的分配,由 I₂ 水解和歧化反应产生的不同化学形态的碘可分成两组:

- ①分子态 I₂, HOI(和最终为 HI)在安全壳环境下将挥发;
- ②非挥发的离子态 I⁻ 与 IO₃⁻ (和可能的 I₃⁻ 与 OI⁻)。

分子态碘挥发的结果在含碘水溶液上部的气相中将形成一定的碘浓度,其数量级由影响化学平衡的参数和温度决定。用分配系数 K_d 表征气相和液相碘浓度的关系,即

$$K_d = \frac{[\text{碘}]_{\text{aq}}}{[\text{碘}]_{\text{g}}} \quad (9.9)$$

碘浓度一般用体积浓度表示。若采用质量浓度,必须考虑在事故的温度和压力下液态水与蒸汽的密度不同。在反应堆事故化学中一般应用此公式,分配系数较大意味着气相中的碘份额较低,反之亦然。在评价放射性碘的行为时,所谓的总碘分配系数(包含各种形态的碘)极端重要,即液相和气相中的总碘浓度(与其化学形态无关)。

影响综合碘分配系数的最重要的参数是生成碘酸盐,因在 pH 5 ~ 7 范围内 HOI 歧化反应速率很慢,预计分配系数值与时间有关。

根据现有的研究结果,反应堆在发生严重事故的情况下,碘在安全壳内的挥发性由 I₂ 的

分配系数(除外有机碘化物)控制,而 HOI 的挥发性并不重要。当地坑水中总碘浓度非常低、温度在 200 °C 以上时,HOI 挥发性对碘的挥发作用更凸显其重要性。

Richter 等人系统地研究了 $I^- - I_2$ 混合物在 $pH = 5.3$, 温度 100 °C 下的总碘分配系数。结果和计算预期的一样,分配系数随溶液中碘份额减少而增加,参见图 9.4。

过多的 I^- 导致反应式(9.1)中 I_2 的水解平衡向挥发性碘较高的平衡浓度方向移动。由于生成碘酸盐, $I_2 - I^-$ 混合物的分配系数在相当短的时间内甚至在 110 °C 的硼酸溶液中都呈现显著增加的趋势。在温度 80 ~ 120 °C 的大尺度安全壳系统(CSE)试验中测得的综合碘分配系数约为 2×10^4 。

碘分配系数与气相也有密切的关系。与液态水处于热平衡的饱和蒸汽组成的气相,随着蒸汽温度与压力增加,已离解的化合物如 CsI 其挥发度也随之增大。含 I_2 蒸汽在完全凝结或部分凝结过程中,一部分 I_2 同时沉降在液相中。相关研究表明,凝结的蒸汽份额与共凝的 I_2 份额之间有密切的相关性。

在实际的堆事故条件下,还应考虑可能发生的副反应,如生成有机碘化物(例如 CH_3I)对气相中总碘浓度的贡献并确定严重事故下放射性碘的行为。

例如,当在总碘浓度为 10^{-6} mol 的溶液(温度 25 °C, $pH = 8$)上部的气相中含有约 10^{-11} (g·atm) CH_3I/L (大体相当于 TMI-2 的情况),放射性碘的分配系数将从 1.8×10^7 减少到 10^5 左右。

在安全壳环境中碘浓度的时间依附性受瞬时 I_2 浓度的影响很大;在最不利的情况下从堆芯释放裂变产物几小时后安全壳内裂变产物碘浓度与平衡浓度处于同一数量级。

3. 地坑水溶液中其他物质对碘化学的影响

从碘化学角度考虑,在严重事故下安全壳地坑水中可能含有一些其他物质,对化学反应有潜在的影响并会影响生成的反应产物。这些物质的性质和浓度因不同的事故序列和不同的电站而有所不同。例如,地坑水的氧化-还原电位是决定溶液中不同氧化态碘的百分浓度的参数之一。发生严重事故时,该值不仅受溶解氧(与安全壳自由空间氧含量处于平衡状态)的支配;水辐解生成的氧化性和还原性产物也对氧化-还原电位有影响。此外,在堆芯中由金属-蒸汽反应产生的氢溶解于地坑水中,与安全壳自由空间的氢处于平衡状态。同样,耦合的氧化

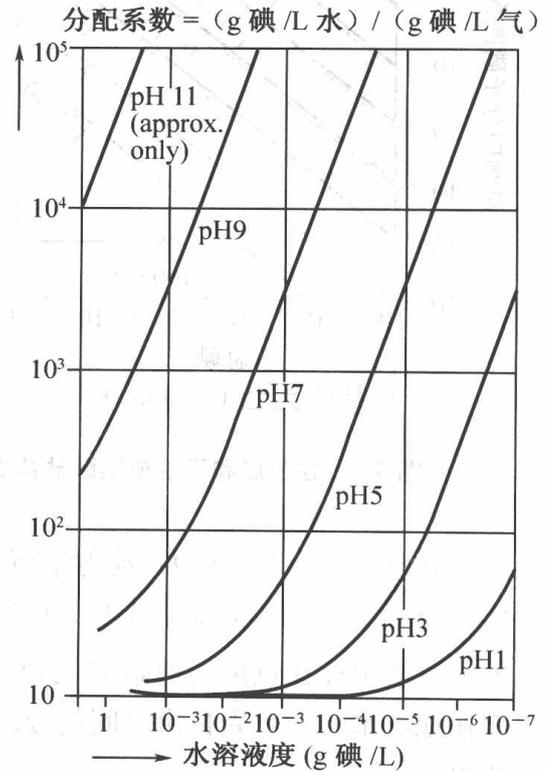


图 9.4 碘的分配系数为溶液 pH 与总碘浓度(假定 HOI 不挥发)的函数

- 还原体系(如 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$)也会影响地坑水的氧化-还原电位。

据 Lemire 等人的计算,在总碘浓度为 $10^{-9} \text{ g} \cdot \text{atm}/\text{L}$ 的中性溶液中,在 $25 \text{ }^\circ\text{C}$ 氧分压约 10^{-8} bar 时分配系数最小;在 $150 \text{ }^\circ\text{C}$ 约 10^{-4} bar 时,分配系数增大;氧分压较低时 I_2 还原成 I^- ;氧分压较高时则氧化生成 IO_3^- 。这两种反应使挥发性碘浓度减少,因而分配系数增大。

Burns 与 Marsh 研究发现,提高温度直到 $100 \text{ }^\circ\text{C}$,有硼酸存在时溶解氧氧化 I^- 的速率比没有硼酸时大。 I^- 氧化为 I_2 的速率与溶液温度有关:随温度升高并在较高温度下历经一定时间后几乎达到恒定值。在 $300 \text{ }^\circ\text{C}$ 时形成碘酸盐,反应速率与硼酸存在与否以及溶解氧浓度无关。

地坑水中的 I_2 与 HOI 会被还原性物质如有机杂质、联胺与痕量金属杂质如 Fe^{+2} 与 Cu^{+2} 迅速还原。溶解的碘酸盐则被这类物质慢慢还原。

地坑水的 pH 是约束碘分配系数的最主要参数。当地坑水仅来自一回路冷却剂和应急堆芯冷却液(硼酸溶液)时,pH 在 5.5 左右。当碱性安全壳喷淋液进入地坑时,pH 会增加到 7~8。在强辐射场作用下,安全壳湿自由空间中的氮会生成硝酸使地坑水 pH 降低。此外,溶解于地坑水中的裂变产物和浸出的混凝土组成成分也对 pH 有一定程度的影响。由于影响参数众多,发生严重事故时计算地坑水的 pH 相当困难。Weber 等人开发的 pH 计算模型考虑了所有作用因子。

CO_2 与有机酸也对地坑水 pH 有影响,有机涂料、油漆与水的辐解产物相互反应,生成 CO_2 和有机降解产物,其中脂肪酮、乙醇与醛对溶液 pH 的影响最明显;这些化合物溶于水中,并迅速分解生成 CO_2 和有机酸。加拿大放射性碘试验装置(RTF)得到的结果是,在辐照的最初 15 个小时内 pH 迅速降低,之后达到稳态水平;气相碘浓度随 pH 减少而增加。

在严重事故环境下,硼酸溶液中可能含有从控制棒逃逸出来的金属银。溶液中的 I_2 在 $100 \text{ }^\circ\text{C}$ 时快速反应,在银粒上形成 AgI 层,该反应受动力学控制。快速生成 10~50 AgI 单分子层后,进一步反应进展相当缓慢,反应速率由在固体 Ag/AgI 中的扩散控制。在铝表面 AgI 的生成速率取决于进到表面的 I_2 量。西门子/KWU 电站联盟放射化学实验室开展的 AgI 层积累速率研究发现,不存在辐射场时,溶液中的碘只能在银粒表面上形成一层很薄的沉积物,达单分子层的一半;在辐射作用下,首先将溶解的 I^- 氧化成中间体的原子碘。溶液中有溶解空气或氧存在时, I^- 和金属银发生反应。Beahm 等人于 1986 年报道了类似的结果:辐照剂量在 10 kGy 时,溶液中的 I_2 , I^- 与 CH_3I 很容易甚至几乎完全转化为 AgI 。 CH_3I 反应的第一步可能先分解 CH_3I 生成碘原子,再与银反应生成 AgI 。银金属的比表面积对反应速率有非常大的影响。

生成不溶于水的 AgI 可从平衡溶液中除去了一部分碘,使溶解的 I_2 浓度减少,因而分配系数增大。而 AgI 不完全抗电离辐射,倾向于分解再生成 I_2 。

Furrer 与 Gloor(1985)在其 $\text{Ag}-\text{I}_2$ 反应研究中发现,在辐射作用下残余的稳态 I_2 份额约为 0.2%,可能是辐射诱发的 AgI 分解的结果。

严重事故下影响碘行为的另一特点可能是 AgI 在地坑水中的溶解度。为了确定可能生成的 AgI 质量是否大于该化合物的溶度积,西门子放射化学实验室测定了在 $160 \text{ }^\circ\text{C}$ 下 AgI 在硼酸

(2000 ppm B)中的溶解度。结果表明,AgI 溶解应随温度上升增大,达到约 1×10^{-5} mol/L。该数值说明,假定全部碘将同银反应生成 AgI,不溶性的 AgI 在溶液中稳定并能与大部分碘结合生成固态化合物。考虑到地坑水中预计有大量过量的金属银,可以得出结论,生成 AgI 的反应能有效捕集溶解碘,因而在真实事故环境中可能大大减少碘的挥发度。

4. 电离辐射对安全壳内碘化学的影响

跟踪严重的堆事故,地坑水及安全壳自由空间在强辐射场作用下,裂变产物碘的化学形态可能会发生很大变化,使非挥发性碘转化为挥发性 I_2 和/或有机碘,或者将挥发性碘分解为非挥发的溶解性碘。除了地坑水的 pH 外,辐射诱发的反应可能是确定碘最终化学形态的主要参数。

堆芯发生严重事故的情况下,放射性核素从燃料释放出来并进入密闭的安全壳内,气相与液相均暴露在由惰性气体裂变产物形成的强辐射剂量率下;安全壳内其他放射性核素对剂量率的贡献可不予考虑。假定惰性气体从堆芯完全挥发出来,对于一座 1 300 MWe 的压水堆,其堆芯熔化后,计算得到的安全壳内挥发的裂变气体剂量率与时间的关系见表 9.2。

表 9.2 堆芯熔化后安全壳内的辐射剂量率

时间/小时	β 剂量率/(Gy/h)	γ 剂量率/(Gy/h)
1	46 900	3 000
4	23 000	1 500
6	18 500	1 200
48	4 310	320
84	3 130	250
132	2 060	

除地坑水的 pH 影响碘的最终化学形态外,由辐射诱发的反应系数对确定碘的最终化学形态起主导作用。

水辐解产生大量氧化性与还原性自由基和分子初级产物。纯水吸收 100 eV 的 γ 辐射能量按下式分解:



对碘化学最重要的辐解产物是自由基 $\cdot OH$, $H \cdot$, e_{aq}^- 和 H_2O_2 与 H_2 分子。其中有些初级产物有很强的反应性,会诱发次级反应,其最终产物与辐射剂量率和溶液组成的性质有关。例如,辐射剂量率增加,生成的 H_2O_2 也增加。 H_2O_2 再与 e_{aq}^- 反应生成 $\cdot OH$ 自由基和 OH^- 离子,而氧化性自由基的生成又被溶解氧反应生成的还原性 O_2^- 所抑制。在较高的溶液 pH 下一直存在还原性辐解产物一般说来是有利的。

溶解于地坑水中的碘,在辐解初级产物 $\cdot\text{OH}$ 自由基作用下,其氧化态很容易改变。在中性与碱性溶液中,水合电子以及氢原子(通过与氧反应生成过氧自由基)与 H_2O_2 均为还原剂。在地坑水溶液中发生此类反应,使非挥发性碘被氧化成为挥发性的 I_2 ,可能使安全壳自由空间的碘浓度升高。辐射诱发的反应也能使 I_2 还原为非挥发的溶解性碘。

根据众多单效应试验研究结果可以得出结论:在安全壳内发生的多数碘化学反应是电离辐射作用的结果。加拿大原子能有限公司(Atomic Energy of Canada Limited,简称 AECL)Whiteshell 实验室建成的放射性碘试验设施(Candian Radioiodine Test Facility,简称 RTF)开展了辐射与其他参数的协同效应系列研究。试验结果表明,在强辐射场下,碘的长期挥发度实际上与碘的初始化学形态(I^- , I_2 , CH_3I)无关。其原因主要是在水相辐射分解产物作用下,水溶液中各种化学形态的碘相互转化。无辐射作用时 I^- , I_2 与有机碘的相互转换较慢;电离辐射使 CH_3I 水解分解,使 I^- 氧化, I_2 还原。所有这些反应都与环境条件有关。在 pH 9 与 pH 5.5 下的试验得出以下结论:初始 I^- 溶液中碘的挥发度随 pH 降低而明显增加,主要受 H_2O 的初级辐解产物的相应产额所制约。在 pH 9 的情况下, I_2 被充空气的辐照溶液中生成的 O_2^- 有效还原;在 pH 5.5 的条件下, O_2^- 由于质子化生成 HO_2 的量减少,使元素碘有效还原性降低,但易于氧化为 I_2 。试验过程中溶液 pH 由酸性改变为碱性,碘的挥发度并未快速减少,认为是挥发性碘从不锈钢表面解吸和竞争辐解过程中有机碘生成和分解的结果。在环氧树脂包覆的表面上这种效应尤其明显。研究结果证明,安全壳表面在决定碘挥发度、气相和液相中碘的化学形态与表面吸附发挥重要的作用。

在碱性体系(pH 8~9)中碘的总挥发度小,分配系数介于 $10^4 \sim 10^6$ 之间,与此同时,生成低浓度的有机碘(0.1%),即使是体系中含有较大量环氧树脂涂料组成物亦如此。此外,在容器表面上沉积的碘也很少,在酸性条件下(pH 4~6)总碘分配系数约为碱性条件的 1/100,有机碘分配系数约高出 10 倍(但仍然保持总碘量很小)。在酸性条件下积累在容器表面上的碘,当体系平衡被打破时可能会成为挥发性碘的一个重要延迟源。

安全壳自由空间的元素碘会被辐解产生的臭氧氧化。取 $G(\text{O}_3)$ 值为 2,在 1 kGy/h 剂量率下保守估算出臭氧生成率为 $0.1 \mu\text{LO}_3/(\text{L 空气} \cdot \text{min})$,在堆芯发生熔化事故的过程中按表 9.1 给出的剂量率估算臭氧的生成率比该值要高得多。气相中的 O_3 在 400 K 下热稳定性好,与 H_2O 和 H_2 不发生反应;主要的反应是表面催化分解和同空气辐解生成的氮氧化物反应消耗 O_3 。

依据臭氧产率计算出稳态 O_3 浓度为 $1 \mu\text{L O}_3/\text{L 空气}$ 。 I_2 与 O_3 的主要反应产物是沉积在液态气溶胶或湿表面上的固态 I_4O_9 ,溶解生成 IO_3^- 。

在安全壳气相中 I_2 被辐解生成的 O_3 与 $\cdot\text{OH}$ 自由基氧化对挥发性碘量和碘的化学形态预计有重大的影响。

5. 有机碘化物的生成与行为

对 TMI-2 堆事故后的分析结果证明,于事故后数月发现气载碘中以有机碘为主,在“穿透

过滤器”的碘中甲基碘占挥发总有机碘化物的 80% ~ 90%。此外还检测出分子量较高的有机碘(如乙基碘 C_2H_5I)和 I_2 或 HI 同其他有机化合物的反应产物如乙醇、醚等。在这些化合物中 CH_3I 挥发性最强,所以用它来代表所有挥发性有机物不会对有机碘的影响估计不足。

在堆芯发生破坏事故的过程中,安全壳内生成挥发性有机碘是一个关键性的问题。因为原来存在于自由空间的每一个 I_2 分子转化为有机碘化物打破了 I_2 的分配平衡。为了维持气-液平衡,相应数量的 I_2 将从地坑水进入安全壳自由空间,使气载放射性碘总量增加。鉴于生成有机碘的极端重要性,根据 Postma 与 Zavadoski(1972)的数据,分两种情况考虑:一种是在事故情况下安全壳内的喷淋系统可操作;另一种是喷淋系统预计不会降低气载分子碘浓度。在压水堆的情况下,当喷淋系统不可操作时,估计有 0.7% 的碘以甲基碘形态出现,喷淋系统发挥作用时估计只有 0.4% 的碘转化为甲基碘。

根据 Dean 等人发表的数据,在液相和气相中都能产生和分解有机碘化物。不论在气相或是液相中,与有机覆面反应对产生总有机碘有重大的贡献。除了可通过许多化学反应生成有机碘,电离辐射会大大促进有机碘的生成与分解。

在地坑水液相中通过均相反应生成有机碘化物, I_2 分子(可能还有 HOI)是最重要的反应物,溶液中的碘浓度与地坑水的 pH 之间有很强的依附性。

Paquette 与 Ford(1988)的试验结果显示,生成有机碘的 G 值取决于溶液中的甲烷浓度,G 值随甲烷浓度降低而大大减小。这说明堆发生事故时,预计热地坑水中 CH_4 浓度极低,通过甲烷与碘直接反应($CH_4 + I_2 \rightarrow CH_3I + HI$)生成甲基碘的反应不会进展到有任何意义的程度。

在水相中生成的甲基碘会通过各种反应被再次分解



式(9.15)中 A 为 Cl^- , $H_2BO_3^-$, PO_4^{3-} , CO_3^{2-} 。

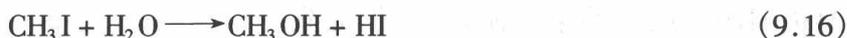
在水相中 CH_3I 一旦生成,将大量挥发到安全壳自由空间中。当体系温度由 25 °C 上升到 80 °C 时,温度对气相中的有机碘量没有影响。

在安全壳自由空间中通过气相的均相反应也会生成有机碘化物。参与反应的物质来源于涂料的挥发性有机物、此类材料的降解产物和润滑剂等。特殊情况下,自由空间中挥发性有机物浓度会超过气相中的 I_2 浓度。有机碘生成受自由空间中电离辐射与水的蒸汽压影响。

以 Lutz 与 Kelly(1988)的试验结果为依据,自由空间中只有存在高浓度的甲烷时,在辐照下才会生成大量 CH_3I 。放射性 I_2 与天然的非放射性 CH_3I 之间通过同位素交换也产生放射性 CH_3I 。甲基碘是一种普遍存在于空气中的卤碳,其浓度与海洋的距离有关。美国在不同地方测得的数值介于 $10^{-12} \sim 10^{-10}$ mol CH_3I/L 空气的范围内。此浓度与 TMI-2 安全壳内长期的 ^{129}I

质量浓度处于同一数量级,约为 3×10^{-12} mol/L。以此为据得出结论,堆芯发生严重事故时,安全壳自由空间内由于无机放射性碘与非放射性的甲基碘之间的同位素交换,放射性有机碘化物在时间间隔 14 天内达到最低浓度约为 2×10^{-12} mol/L。

气相中产生的 CH_3I 也面临若干分解反应如:



在上述反应中,有的反应速率缓慢,有的反应 G 值随气相中 CH_3I 浓度降低而减小,加上水蒸气起抑制剂作用以及自由空间中由裂变产物惰性气体 β 辐射诱发的反应 [$\text{CH}_3\text{I} + \text{e}^- \longrightarrow \text{CH}_3\cdot + \text{I}^-$ (或 I_2)] 等诸多方面考虑得出结论:在安全壳自由空间中预计由均相反应(和均相水溶液一样)生成的有机碘的净产额不大,但在高辐射剂量率下会产生净分解;另一方面,根据试验结果,在安全自由空间中有有机碘浓度积累。

Beam 等人建立了以下关系式:

$$\frac{dc}{dt} = \alpha(c^* - c) - Qc \quad (9.20)$$

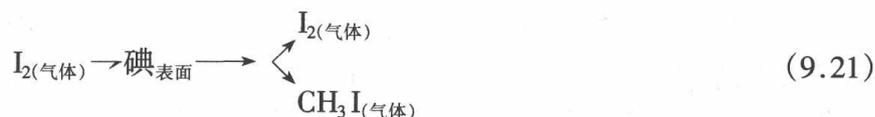
式中: c ——在时间 t 时有机碘浓度;

c^* ——有机碘平衡浓度;

Q ——去除有机碘的常数(如通过辐解);

α ——有机碘生成率常数。

在气相中生成 CH_3I 最重要的来源看来是气相中的 I_2 (可能还有 HI) 同表面上有机材料,主要是有机覆面和涂料相互反应的结果。在此反应历程中,自由空间的 I_2 沉积在表面上,其中一部分转化为有机碘再释放到自由空间:



为了计算在气相中产生的 CH_3I 浓度,假定其沉降在安全壳表面上的速度为 5×10^{-3} cm/s,即在 5 小时内自由空间中有 50% 气体体积与表面接触。气体在安全壳自由空间内的湍流运动使沉降速率大大提高。 I_2 与表面材料之间的化学反应进展情况受各种参数的影响,首先是有机覆面的化学性质,其次是自由空间中水分含量。 I_2 与 CH_3I 的再悬浮速率也与有机材料的性质和自由空间的含水量有关。据报道,喷涂的表面在 30°C 下 I_2 的再悬浮速率常数介于 $3 \times 10^{-7} \sim 2 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$, CH_3I 的再悬浮速率常数则介于 $2 \times 10^{-8} \sim 7 \times 10^{-8} \text{ s}^{-1}$,取决于空气的相对湿度。

汇总大量试验结果后 Beahm 等人做出结论:在水相中生成的甲基碘是最重要的甲基碘贡献者,液相中的有机碘将迅速分解形成有机碘下沉阱,这对于事故的中、长期考虑十分重要。

安全壳自由空间内所有生成或分解有机碘的途径,因反应速率较缓慢以及可能参与反应的反应物浓度非常低,产生的效果很小;而辐射诱发的反应则效果显著,主要导致 CH_3I 分解。

气载 I_2 (或许还有 HI) 和有机涂料与覆面之间的不均匀反应似乎是主要的有机碘源。反应的第一阶段, I_2 加成到覆面的反应基团中,进而生成有机碘化物,低分子量的有机碘化物(如 CH_3I) 随后释入气相中;而分子量较大的化合物仍然留在表面上。总体看来,有机碘生成量是不同来源之间的动态相互反应和不同分解历程的结果。

在严重堆事故的早期阶段,假定 β/γ 剂量率很高,产生的辐射分解反应能完全补偿 CH_3I 生成,导致安全壳自由空间中甲基碘平衡浓度低;在后一阶段(于事故数周到数月以后)辐射剂量率急剧降低,因而有机碘的平衡浓度稳态增加, TMI-2 事故后数月,从安全壳自由空间获取的数据不能作为短期事故分析的典型情况。

Hellmann 与 Bleier (1989) 对事故后第一天在安全壳自由空间生成的有机碘量进行了计算。计算中考虑的各种反应示于图 9.5 中。计算结果说明,不考虑辐射分解,在 5 天内有机碘大约占 85% (相对于总的气载碘)。考虑 γ 诱发的辐射分解,有机碘量稳定在 25% 左右。如果计算中增加 β - 诱发的分解,平衡有机碘量减少到 3% 左右。由于在反应数据和不同反应物的有效浓度两方面都存在不确定性,对堆芯破坏事故早期阶段有机碘生成与分解的预测仍然存在明显的不确定性。

6. 安全壳自由空间中碘的进一步反应

在堆芯熔化事故后的短期内,裂变产物碘以不同化学形态存在于安全壳气相中,绝大部分呈颗粒状,其中大部分化学结合为 CsI 或其他无机碘,其余的则吸附在气溶胶表面上。除颗粒物外,预计一小部分碘呈气态存在,包括 I_2 、有机碘或者还有 HI 。除了有机碘化物生成和分解以及辐射反应外,在安全壳气相中会发生进一步反应,使挥发性碘浓度增加或减少。

(1) CsI 气溶胶可被安全壳自由空间的氧氧化。电离辐射将加速氧化反应,特别是过饱和蒸汽和/或液态水与气溶胶颗粒相接触的情况,氧化程度与水滴中 CsI 浓度、积分辐射剂量和液相的 pH 有关。由于气溶胶颗粒中同时存在 CsOH ,液滴的 pH 预计在碱性范围内(除非气溶

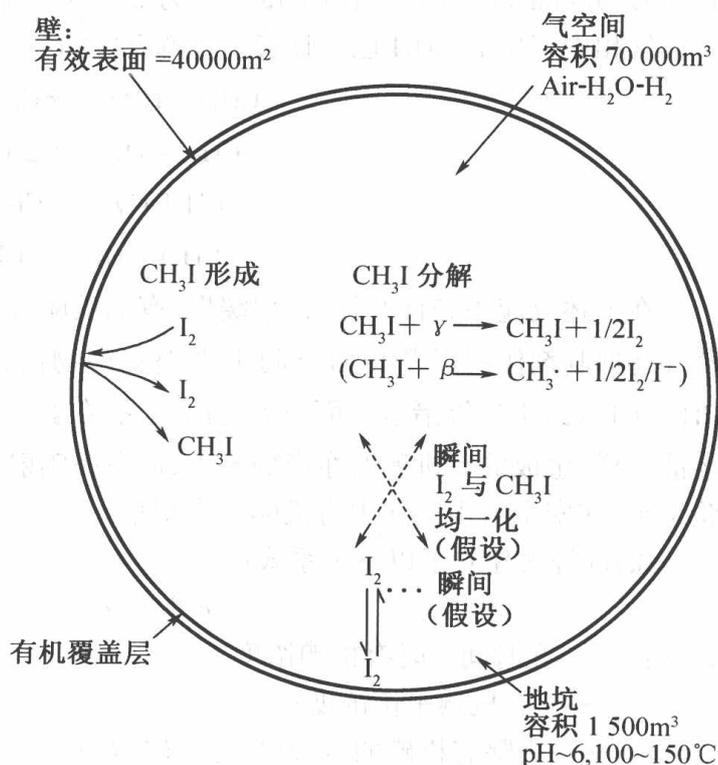


图 9.5 有机碘形成与分解,容器中的主要反应

地坑
容积 1 500m³
pH~6, 100~150℃

胶颗粒中含有大量凝结的氧化硼/硼酸),故辐射诱发的反应只产生少量 I_2 。痕量的 I_2 能再次同过量的 $CsOH$ 反应生成 CsI ;这些小颗粒的气溶胶在安全壳自由空间中停留时间较长。

(2) CsI 可能发生的其他反应是在安全壳自由空间内被假想的氢气燃烧分解。在此过程中气溶胶颗粒在有残余空气的条件下,在很短时间内被加热达到高温。

实验室试验结果表明,连续燃烧氢火焰,干的 CsI 部分氧化为 I_2 和/或 IO_3^- 。另有试验说明,在含有 10% 蒸汽的气氛中燃烧氢产生的 I_2 量在检测线以下。

在实际的堆事故环境下, CsI 在氢火焰中燃烧氧化反应对安全壳内较长期 I_2 浓度的影响似乎很小。 CsI 通常以凝结态存在于安全壳内并以气溶胶粒子形式迁移。

沉积在气溶胶表面上的 I_2 蒸汽同气溶胶反应使挥发性核素浓度降低,因而具有很大意义,反应过程可用下式描述:



沉降在气溶胶表面的挥发性核素被气溶胶吸附,进而从表面再挥发或被吸附的核素同表面物质发生化学反应,式(9.23)描述其反应历程:



式(9.23)中, C_g = 气相浓度; C_p = 碘的中间产物或物理吸附的碘; C_c = 化学吸附碘(同表面物质反应);常数 K_1 与 K_2 代表传到表面或从表面传出的传质系数; K_3 与 K_4 表示化学反应速率常数。多数情况下化学反应是不可逆的,故 $K_4 = 0$ 。

吸附反应与气溶胶的浓度和化学组成密不可分,所以挥发性碘与气溶胶粒子两者之间的化学反应与其化学性质特别是表面性质密切相关。

安全壳自由空间内的气溶胶大致分为两组:水溶性的和不溶于水的。评估气态物质同气溶胶的相互作用时,气溶胶的表面性质比其组成更重要。一般假定气溶胶颗粒内部由难熔的氧化物组成(此类氧化物是在离开堆芯熔化区后即刻凝结形成的),中心部分包覆一层挥发性更大的化合物,特别是 $CsOH$ 和/或氧化硼,二者均易溶于水。在安全壳内,气溶胶表面上发生化学变化,原因之一是环境条件由一回路的还原气氛改变为安全壳内的氧化与蒸汽冷凝条件。此外,预计会发生不同程度的水化作用以及 $CsOH$ 反应,形成碳酸盐、硼酸盐和硝酸盐。其他气溶胶氧化物和金属也会同辐射与湿空气反应生成的气态硝酸发生反应。气溶胶中含液态 H_2O 是一种特殊情况。由于在气溶胶水滴中不溶性气溶胶吸附碘的行为类似于溶液相,预计在水溶液中碘的行为以传质、水解和辐解效应为主,在含水颗粒物中,水溶性气溶胶除溶解气溶胶的 pH 和离子强度外出现同样的现象。

在不同试验条件下给出不同的结果,如 I_2 同大量气溶胶颗粒 $CsOH$, Cs_2O 与 Cs_2CO_3 在温度 $100^\circ C$ 下发生不可逆反应,反应产物为 I^- 和 IO_3^- ,其比值约为 5:1。

I_2 同其他气溶胶颗粒在 $100^\circ C$ 下反应的定量试验得出, BaO 反应与 Cs_2O 和 Cs_2CO_3 非常相似。 Ni , CoO , In_2O_3 , ZrO_2 , SnI_2 , Cr_2O_3 与 I_2 不发生反应或只有少许反应。此外, I_2 同多数结构材料组分或同硼酸之间也没有明显的反应。

CH_3I 也同大量气溶胶颗粒 Cs_2O , CsOH , Cs_2CO_3 与 BaO 反应生成碘化物, 但不产生碘酸盐, CH_3I 的沉积速度比 I_2 反应速度低得多, 在 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 下为 $10^{-4} \sim 10^{-5}\text{ cm/s}$ 。

一种特殊情况是气体 - 气溶胶相互作用, 安全壳喷淋系统的水滴捕集 I_2 和/或 CH_3I 应予以说明。在堆芯发生严重事故时喷淋系统对安全壳气氛下较长期碘浓度的有益效果看来是有争议的。原因在于地坑水中裂变产物浓度较高, 而地坑水在事故发展阶段作为喷淋液使用。

在严重堆芯事故的初期阶段, 假定喷淋冲洗 CsI 比 LOCA 设计基准事故更有效。理由是安全壳内的气溶胶浓度较高, 会凝并成较大的气溶胶颗粒, 它比小颗粒气溶胶更容易被喷淋液滴除去。常常会提出这样的问题, 是否喷淋溶液中的化学添加剂会提高安全壳自由空间除碘的效果。已证明, 在事故序列的早期阶段安全壳自由空间中, 碘的形态以 CsI 为主, 可能会产生有限的去除效果; 不过, 在较长的时间内, 碘的形态以元素碘为主体, 喷淋液中化学添加剂的必要性有所增加, 特别是由于添加剂使安全壳地坑水的 pH 升高。

7. 碘同安全壳结构表面的反应

安全壳环境温度较低时, CsI (以及溶解的 I^-) 预计不会同地坑水浸没的表面, 也不会同暴露在安全壳自由空间的表面发生反应。但是, 元素碘会发生反应将挥发性碘转化为非挥发的 I^- 。由于从一回路系统以 I_2 形态进入安全壳的碘的份额很小, 认为在事故的最初阶段没有很大意义; 在后期阶段由辐射诱发的反应能降低 I_2 生成量而显示其重要性。

反应堆安全壳用各种材料建成, 最主要的材料是钢、混凝土和有机的油漆与涂料。碘能和这些材料的表面发生反应。首先是碘沉积在表面上被表面吸附, 之后发生解吸或化学反应, 反应产物或牢固地固定在材料表面上, 或者在液相或气相中再悬浮, 基本情况与挥发性碘同气溶胶的反应类似。影响反应动力学和反应产物的主要参数是表面材料的类型, 最重要的是金属和有机物。

碘同暴露在地坑水的钢表面和暴露在安全壳自由空间的钢表面发生反应, 会产生沉积或者使 I_2 转化为非挥发的 I^- , 在两种效应作用下气态碘量减少。在水溶液中 I_2 同不锈钢表面接触时, 有部分 I_2 还原成 I^- , 表现为在 $110\text{ }^\circ\text{C}$ 下的分配系数增大。类似的结果是在几小时内 I_2 完全转化为 I^- 。这不是碘的水解效应而是氧化 - 还原反应的结果, 反应中生成的碘化物则立即溶解于水相中。反应产物即刻溶解, 使不锈钢表面保持清洁状态, 不会出现反应活性点饱和效应。

基于气相 I_2 同不锈钢表面接触, 测得沉积的碘量为 0.1 mg/cm^2 , 而液态碘溶液与不锈钢表面接触时, 由于生成的金属碘化物立即溶解检测不出碘的沉积量。

FeI_2 是解析反应的主要的初级产物, 同时也生成 NiI_2 和/或 CrI_3 ; 这些化合物均易溶于水。气相中 I_2 也与铜表面发生反应生成碘化物层, 其中含碘约 1.8 mg/cm^2 , 生成的 CuI 难溶于水。

为了防止碳钢腐蚀, 一般涂无机锌涂料(一种硅酸锌基质), 其中埋置有未反应的锌粒。研究表明, 不论是否有电离辐射作用, 涂有锌涂料时碘气相稳态浓度急剧减少。无机锌涂料还原性很强有利于生成 I^- ; 又因其中有机物含量很低, 有机碘生成量也很少; 同时锌涂料表

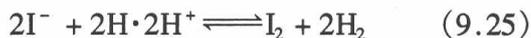
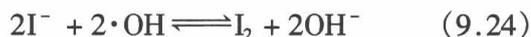
面,特别是与水溶液接触的表面,对碘有很大的亲和力,先决条件是锌发生氧化, I^- 进入氧化锌(II)产物中,如氢氧化锌,氧化锌和碱式碳酸盐,它们在 pH 9~10 范围内其溶解度最小。试验结果显示,溶液中的 I^- 有 2/3 持留在涂料表面上,用水或联胺水溶液冲洗也只能去除一小部分吸附的碘。

吸附/解吸试验的结果如下: I_2 从气相沉积在涂锌涂料表面上的量随温度降低(23 °C 沉积速度 0.8 cm/s; 90 °C 为 0.06 cm/s)而增多,随气流湿度而增大(湿度 90% 比 5% 增大 4 倍)。吸附速率直接与气相碘浓度成正比,属于一级反应。解吸随温度而增加;解吸的碘以 I_2 为主。

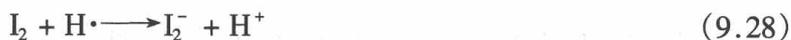
总之,元素 I_2 与安全壳表面,特别是与液相接触的表面发生化学反应将 I_2 转化为非挥发性 I^- ,而辐解作用使 I^- 氧化为 I_2 。

8. 水溶液中辐射诱发的碘的主要反应

辐射诱发的不同形态碘的反应产额与溶液 pH 有关。随 pH 增加,辐射分解产额一般随之减少,在 pH 6~7 达到最低值。在酸性溶液中, I^- 被辐解产生的 $\cdot OH$ 与 $H\cdot$ 自由基和 H_2O_2 氧化生成 I_2 , 参见图 9.6。



碘化物同 $\cdot OH$ 与 $H\cdot$ 和 H_2O_2 的反应产额随溶液 pH 减少急剧增加, pH < 3 时, I^- 完全被氧化为 I_2 。通过上述反应生成的 I_2 继而发生水解和歧化反应。被辐照溶液中, $\cdot OH$ 的稳态浓度随 pH 增加而减少。在中性溶液中 I_2 被水合电子和氢原子还原:



I_2^- 离子分解经中间产物 I_3^- 再次生成 $I_2 + I^-$ 。pH > 7 时,由于快速热歧化反应以及 I_2 和 HOI 被 H_2O_2 还原, I_2 的产额在检出限以下。



由于辐解产生的 H_2O_2 积累在水溶液中,该反应对挥发性 I_2 的最终生成有很大影响。

综上所述可见,在设计基准事故下,裂变产物释放和在一回路系统内的迁移和滞留,受其物理化学形态和释放时机所制约。根据裂变产物的行为可将其分为三类:

(1) 裂变产物惰性气体:只略溶于水,同其他物质不进行任何化学反应,因而从破损燃料棒释出的惰性气体几乎是定量的从堆芯和一回路系统运移进入安全壳气空间;

(2) 挥发性裂变产物:如碘和铯同位素。其中裂变产物碘可能形成挥发性和非挥发性核素

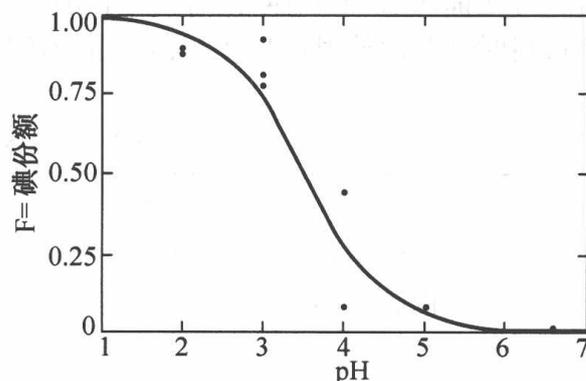


图 9.6 溶液 pH 对碘化物辐解氧化生成 I_2 的影响

而表现出非常复杂的行为,而挥发性和非挥发性形态之间的转换尤为重要;

(3)源于堆芯燃料和堆芯结构材料的其他裂变产物和活化产物:在堆压力容器内或压力容器外的温度下其蒸汽压极低;主要以气溶胶形态运移到发生事故时在安全壳内形成的地坑水中。

就放射性核素的放射毒理学而言,从堆芯释放出来的大量裂变产物中,碘与铯同位素最为重要。碘发生化学反应会对迁移行为产生影响,因此在分析有重大放射学意义的裂变产物的行为时,要特别关注裂变产物的化学反应及其反应产物。

在严重事故工况下,堆内燃料元件、控制棒及其他结构材料会发生破碎或熔化。伴随着堆的变形过程,大量放射性物质进入一回路系统。放射性物质的主要来源是裂变产物。此外,还有长寿超铀元素、吸收体与结构材料、硼酸和腐蚀产物。裂变产物以一座百万千瓦级压水堆平衡换料时堆芯内放射性裂变产物总量为例列表说明(表 9.3)。

表 9.3 大型压水堆芯放射性物质总量

挥发性	总量/(Bq/a)
强挥发性,可能 100% 从元件内释出: 惰性气体 Xe, Kr I Cs	1.5×10^7 2.8×10^7 5.6×10^5
中等挥发性,可能从元件内释出 1% ~ 20%: Te Sr, Br	7.4×10^6 1.4×10^7
非挥发性,可能有少量释出: 其他元素	1.3×10^8

以气溶胶形态存在于一回路系统中的主要是活化腐蚀产物,其中以 Co - 60, Co - 58, Fe - 59, Mn - 54, Cr - 51, Zn - 65, Zr - 95, Nb - 95, Ag - 110m, Sb - 124, Co - 57, Sn - 113 和 Sn - 117m 为主。这些核素可能以溶解态或不溶物(残渣)形态存在于主回路中,对压力容器内气溶胶有明显贡献。

此外,各种吸收体与结构材料在事故工况下,也会挥发或产生气溶胶如控制棒、硼酸,硼玻璃、Zr - 4 合金、不锈钢等。其中硼酸是气溶胶的重要来源。硼酸提供了气溶胶凝结的表面,同时又能与某些裂变产物如 CsI 和 CsOH 发生化学反应。

裂变产物和其他材料在一回路系统内的行为受到回路中物理化学条件的明显影响,汽化过程、气溶胶形成和裂变产物蒸汽与气溶胶的迁移取决于温度、压力、流动工况等热功水力参数,而化学变化则受到温度和氢对水蒸气比值的影响。发生严重事故时,这些参数的组合相当复杂。

9.3 本章小结

本章简单介绍了压水堆事故条件下发生的化学反应及产物的性质。由于核电站的设计中采用纵深防御的安全措施,只有气载放射性核素、气溶胶以及挥发性与气态核素才能从电厂逃逸,进入环境。因此,特别关注事故中通过物理和化学反应形成的气载放射性核素。

设计基准事故与严重事故的环境条件不同,对放射性核素化学反应行为的影响也不相同。

9.3.1 设计基准事故

发生冷却剂流失的失水事故时,裂变产物从破损燃料棒释放时一部分燃料棒间隙中的裂变产物惰性气体与挥发性元素释入过热干蒸汽,将裂变产物气体经破口带入一回路安全壳内,裂变产物惰性气体将滞留在气相中。随着应急冷却剂系统启动运行,破损燃料棒直接与处于沸腾温度或以下的应急冷却剂液体接触,非气态的裂变产物(溶解或悬浮的裂变产物)进入液态水中,通过主冷却剂破口带入安全壳地坑水中,地坑水的化学组成将随时间而改变。起初,基本是一回路冷却剂的化学组成成分,由于一回路水排出期间大约有一半水量蒸发,硼酸与氢氧化锂浓度比正常运行时一回路冷却剂的浓度高,而一回路冷却剂中的氢则全部进入安全壳气空间,此时地坑水的 pH 在 100 °C 下处于 6~7.3 范围内,恰与一回路冷却剂中硼浓度相吻合。应急堆芯冷却系统运行后,由于一回路冷却剂中硼浓度高,又不存在碱剂,加之被冷凝蒸汽稀释,地坑水中 pH 将降低,pH 介于 5~6 范围内。此外,地坑水中还含有氧。溶解氧来自空气饱和的应急冷却剂和地坑水与安全壳空气的接触。

发生失水事故时通过各种反应产生氢。氢-空气反应除影响安全壳的完整性外,主要是存在于蒸汽中的 H_2 随后进入安全壳气空间,会影响各种裂变产物的化学形态,特别是碘的化学形态。氢主要产生于蒸汽-锆合金反应和辐射诱发的水分解。

通过一定假设条件下的模型计算和一定试验条件下的试验结果得出结论,认为在失水事故期间从堆芯释放的裂变产物碘迅速转化为 CsI(或类似的碘化物),从燃料棒段释出的碘以元素态 I_2 (HI) 转移到安全壳内,说明从燃料棒段释出的 90% 以上的裂变产物碘是非挥发性碘。另一方面,裂变产物同一回路中的其他物质会发生化学反应,如 CsI 同硼酸或其他物质反应可能生成更多挥发性碘。

总之,在事故序列进展过程中,由一回路进入安全壳的裂变产物按其行为可分成三组:裂变产物惰性气体将进入安全壳气空间,由蒸汽膨胀和冷凝引起的对流作用,在短时间内使裂变产物惰性气体均匀分布,挥发性较小的放射性核素包括 CsOH、CsI 和其他碘化物以气溶胶形态进入安全壳,其中一部分被冷凝蒸汽冲洗下来,另一部分则凝结并沉降下来;元素 I_2 因在水中发生歧化反应和某些核素碘的挥发性缘故,其行为最复杂。只有气态裂变产物放射性核素能

从安全壳逃逸。

裂变产物碘在地坑水和安全壳气空间的最终分配取决于平衡分配系数。碘浓度与地坑水 pH 以及温度等若干因素制约平衡分配系数。大量的试验研究结果说明,存在于地坑水中的裂变产物碘在设计基准失水事故后一直以非挥发性碘形态存在。

安全壳气空间中的气态碘能同有机物和安全壳壁的涂料反应,生成有机碘化物,主要是甲基碘 CH_3I 。在安全壳环境下,碘化物产生的有机碘在电离辐射作用下发生分解,残余的有机组成有 CH_3OOH 和少量的 CH_4 。 CH_3I 则完全分解为碘化物。

喷淋系统从安全壳气空间去除气载放射性核素十分有效。通过蒸汽冷凝液同安全壳壁反应能有效去除元素碘。强碱喷淋液捕集的元素碘则迅速水解生成 I^- 与 IO_3^- 。在辐射作用下,所有无机碘化物全部还原为 I^- 。它是唯一的含碘化合物的反应产物。

9.3.2 严重事故

在一次严重事故的进展过程中,燃料棒包壳破损和燃料升温导致裂变产物和活化产物从燃料和堆芯结构材料与控制棒材料中挥发出来,并随温度升高而增加。

在严重事故条件下,放射性核素的释放行为大体可分为挥发性裂变产物(惰性气体氦、氙、碘、铯以及溴与铷,有时也释放碲)和挥发性较小的所有其他裂变产物与燃料的活化产物两类。裂变产物的行为一般与其相应的常量元素化合物的化学性质相当,备受关注的是在高温下这些元素的化学行为。

发生严重事故时,在一回路系统,由蒸汽、氢和含有挥发性裂变产物以及燃料组件与堆芯结构材料组成的混合物通过一回路破口进入安全壳的运移期间,由于化学反应和沉积,其化学组成会在一定程度上发生变化。在安全壳内放射性核素的行为可分为气溶胶、碲和碘。裂变产物惰性气体则均匀地分布在安全壳气空间内,只发生放射性衰变。

(1) 气溶胶

通过蒸汽流载带进入安全壳的大部分核素都附着在气溶胶颗粒上。气溶胶在安全壳内发生物理反应与沉积,使悬浮气溶胶颗粒的浓度减少。微小的初级气溶胶离子在安全壳内的蒸汽-氢-空气环境中迅速凝并在一起,通过扩散和热迁移运移到壳壁或沉积在地坑水中。此时,附着在低挥发性气溶胶表面上的挥发性裂变产物迅速溶于水中,形成相应的离子。气溶胶颗粒中的难溶氧化物与金属成分运移到地坑水中仍呈悬浮固体状态。

(2) 碲

碲也以气溶胶形态进入安全壳。以气溶胶形态进入安全壳的裂变产物中,只有碲(碘和铯除外)会进一步发生化学反应。进入安全壳的大部分 Te_2 沉降并持留在壳壁表面上。只有碲化合物 H_2Te 与 Cs_2Te 易溶于水,在地坑水中分解,沉淀的元素碲被溶解氧氧化为 TeO_2 。

(3) 碘

从一回路系统出来的被气体 - 蒸汽流携带的部分气溶胶(包括 CsI)、 I_2 与 HI 直接冲洗到地坑水中溶解于水相, CsI 立即离解为 Cs^+ 和 I^- 离子, HI 溶于水中形成 H^+ 和 I^- 离子。在安全壳内许多反应会影响碘的化学形态, 碘的水解与歧化平衡反应非常重要, HOI 是 I_2 的水解产物, 在所有碘的化学反应过程中, 它是一个重要的中间产物。由 I_2 水解和歧化反应产生不同形态的碘分为以下两个方面:

- ①分子态 I_2 , HOI(最终产物为 HI)在安全壳环境下将挥发;
- ②非挥发的离子态 I^- 与 IO_3^- (以及可能的 I_3^- 与 OI^-)。

碘在安全壳内的挥发性由 I_2 的分配系数(有机碘化物除外)控制, 而 HOI 的挥发性并不重要; 但在地坑水中总碘浓度非常低和温度在 200 °C 以上时, HOI 的挥发性对碘的挥发作用极其重要。

从碘化学角度考虑, 在严重事故下安全壳地坑水中可能含有一些其他物质对化学反应有潜在影响并影响生成的反应产物。例如溶解氧、水辐解生成的氧化性和还原性产物、由金属 - 蒸汽反应产生的溶解于地坑水中的氢以及耦合的氧化 - 还原体系(如 Fe^{2+}/Fe^{3+})等都会影响地坑水的氧化 - 还原电位。

地坑水的 pH 是制约碘分配系数的最主要的参数。地坑水仅仅源于一回路冷却剂和应急堆芯冷却液(硼酸溶液)时, pH 约为 5.5, 碱性喷淋液进入地坑时, pH 会增大到 7 ~ 8; 在较强辐射场作用下, 安全壳气空间中的氮会生成硝酸使地坑水 pH 降低; 溶解于地坑水中的裂变产物和浸出的混凝土组成成分对地坑水的 pH 也有一定影响; 有机涂料、油漆与辐解产物相互作用生成 CO_2 与有机酸同样对 pH 有影响。试验结果表明, 碘分配在气相中的浓度随 pH 降低而增大。

硼酸溶液中可能含有从控制棒逃逸出来的金属银。地坑水中的 I_2 与 Ag 在 100 °C 时迅速反应在银粒上形成 AgI 层, 从平衡态的溶液中除去了一部分碘, 使溶解的碘浓度减少, 因而分配系数增大。

溶解于地坑水中的碘, 在水的辐解初级产物 $\cdot OH$ 自由基作用下, 其氧化态会发生改变, 使非挥发性碘被氧化成为挥发性 I_2 , 可能使安全壳气空间的碘浓度升高; 辐射诱发的反应也能使 I_2 还原为非挥发性的溶解性碘。

在堆芯发生破坏性事故的过程中, 安全壳内生成挥发性有机碘打破了 I_2 的分配平衡。对于 PWR 来说, 如果不启动喷淋系统, 估计有 0.7% 的碘以甲基碘的形态出现, 喷淋系统发挥作用时, 估计只有 0.4% 的碘转化为甲基碘。

从放射性核素的毒理学考虑, 从堆芯释放出来的大量裂变产物中, 碘与铯同位素最为重要。碘发生化学反应会影响其迁移行为。此外, 裂变产物碘在燃料中的总活度高, 在较高温度下迅速并近乎完全挥发, 在事故条件下会形成挥发性气溶胶, 释入环境可能会富集于人的食物链和甲状腺中, 因此在分析裂变产物碘的行为时, 要特别关注其化学反应及其反应产物。

在严重事故工况下, 堆内燃料元件、控制棒及其他结构材料会发生破碎或熔化, 大量放射

性裂变产物进入一回路系统。除裂变产物外,还有长寿超铀元素、吸收体结构材料、硼酸和腐蚀产物。

以气溶胶形态存在于一回路系统中的主要活化腐蚀产物以 Co-60, Co-58, Fe-59, Mn-54, Cr-51, Zn-65, Zr-95, Nb-95, Ag-110m, Sb-124, Co-57, Sn-113 和 Sn-117m 为主,它们以溶解态或不溶物(残渣)形态存在于主回路中,对压力容器内气溶胶有很大影响。

各种吸收体与结构材料,在事故工况下也会挥发或产生气溶胶。硼酸是气溶胶的主要产生源。

综上所述,发生严重事故时,裂变产物在一回路系统内的行为受回路中物理化学条件的影响。气化过程、气溶胶形成和裂变产物蒸汽与气溶胶的迁移受温度、压力、流动工况等热工水力学参数所制约,化学变化则与温度、pH 和氢与水蒸气比值有关。在严重事故情况下,这些参数的组合相当复杂,除在一定条件下从试验中获得一定结果外,模型计算是必不可少的。

复习思考题

1. 事故工况下应关注的裂变产物是什么,其在安全壳内的行为如何?
2. 发生失水事故时,反应堆安全壳内产生氢气的途径是什么?
3. 简述在设计基准事故下,裂变产物释放与在一回路内的迁移行为,并说明在事故序列进展过程中为什么对挥发性和气载放射性核素,特别是裂变产物碘的行为给予高度关注。

参考文献

- [1] Cherry A, Murray. Revealing the Mysteries of water[Z]. Lawrence Livermore National Laboratory, 2007.
- [2] Silbeberg M S. Chemistry: The Molecular Nature of Matter and Change[R]. The McGraw - Hill Companies, New York, NY, 2000.
- [3] Hans Gunter Heitmann. Handbook of Power Plant Chemistry[M]. CRC press, 1993.
- [4] 张绮霞. 压水堆的化学化工问题[M]. 北京: 原子能出版社, 1984
- [5] Chien C Lin. Radiochemistry in Nuclear Power Reactors[M]. National Academy Press, 1996.
- [6] Mansung Yim, Francois Caron. Life cycle and management of carbon-14 from nuclear power generation [J]. Progress in Nuclear Energy, 2006, 48(1).
- [7] Ashok G Kumbhar, Arrind D Belapurka. Impact of different metal turbidities on radiolytic hydrogen generation in nuclear power plants[J]. Power Plant Chemistry, 2005, 11(7).
- [8] K Garbett. Hydrogen and Oxygen Behaviour in PWR Primary Coolant, Water Chemistry of Nuclear Reactor Systems[C]. London: British Nuclear Energy Society, 2000.
- [9] Nei B Caris. The Changing Role of Chemistry in the power Industry [J]. Journal of Power Plant chemistry, 2006, 8(3): 169 - 174.
- [10] 王宝章. 辐射技术在治理三废中的应用[M]. 北京: 原子能出版社, 1983.
- [11] Bojinov M, Buddas T, Halin M. Stability of Oxide Films on Stainless steel during PWR shutdown and startup conditions[J]. Water Chemistry of Nuclear Reactor Systems, 2000(8): 73.
- [12] Cox B. Degradation of zirconium alloys in water cooled nuclear reactor[C]. Proceedings of the Third International Symposium on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems-Water Reactors, 1987.
- [13] 肖纪美. 不锈钢的金属学问题[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1983.
- [14] 陈德和. 钢的缺陷[M]. 北京: 机械工业出版社, 1977.
- [15] 薛汉俊. 核动力装置[M]. 北京: 原子能出版社, 1989.
- [16] Pocock F J. Water Technology Experience for Materials Protection in Light Water and Heavy Water Reactor Systems [C]. Proceedings of the Third International Symposium on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems-Water Reactor, 1987.
- [17] Thornton E W. Activity transport mechanisms in water reactor[J]. Coolant technology of water cooled reactors, 1992(3), 27.
- [18] Lister D H. Activity Transport and Corrosion Processes in PWR[J]. Water Chemistry of Nuclear

- Reactor Systems, 1992(6):49 – 50.
- [19] Nei B Caris. The Changing of Chemistry in the power industry[J]. Journal of Power plant chemistry, 2006, 8(3):169 – 174.
- [20] 陆世英, 张德康. 不锈钢应力腐蚀破裂[M]. 北京: 科学出版社, 1977.
- [21] Todd R Allen, Tames I Cole. Radiation Induced Segregation and void swelling in 304 stainless steel [M]. Effects of Radiation on Materials, 1999.
- [22] Riess R. Current status of PWR primary chemistry[J]. Water Chemistry of Nuclear reactor systems 4, 1986(1):2 – 3.
- [23] Bergman C A, Roosmer J. Coolant chemistry Effects on Radioactivity at two PWR plants [J]. EPRINP, 1984(3).
- [24] 杨文斗. 反应堆材料学[M]. 北京: 原子能出版社, 2000.
- [25] 丁训慎. 核电站蒸汽发生器传热管的腐蚀与防护[J]. 腐蚀与防护, 2000, 21(1).
- [26] 方岚. 秦山三期重水堆核电站二回路水化学优化[J]. 核科学与工程, 2009, 27(3).
- [27] 周贤玉. 压水堆化学[Z]. 广东大亚湾核电培训中心, 1998.
- [28] Kritsky V G. Water Chemistry and Corrosion of NPP structural materials [C]. American Nuclear Society La Grouge Park, Illinois USA, 1999:217 – 219.
- [29] [日]石博显吉. 核设施去污技术[M]. 北京: 原子能出版社, 1997.
- [30] Hideki TAKIGUCHI, et al. Water chemistry Data Acquisition, Processing, Evaluation and Diagnostic Systems in Light Water Reactors[J]. Journal of Nuclear Science and Technology, 2000, 41(2):215 – 220.
- [31] Riess R. PWR Chemistry [C]. 1988 JAIF International Conference on Water chemistry in Nuclear Power Plants Proceeding, 1988(1).
- [32] 林芳良. 压水堆水化学[Z]. 核工业北京核电技术培训中心, 1993.
- [33] Chien Lin C. Radiochemistry in Nuclear Power Reactors[M]. National Academy Press, 1996.
- [34] Peter J Millett, Christopher J Wood. Recent Advance in Water Chemistry Control at US PWRS[C]. Proceedings of 58 the International Water Conference, 1997.
- [35] Villa J J. Sodium Phosphate as Chemical Treatment in Secondary Side Circuit of Pressurized Water Reactors[J]. Water Chemistry of Nuclear Reactor Systems 6, 1992(6):260 – 264.
- [36] Lister D H. Activity Transport and Corrosion Processes in PWRs[J]. Water Chemistry of Nuclear Reactor Systems, 1992, 2(6):49 – 60.
- [37] Bojinov M, Buddas T, Halin M. Stability of Oxide Films on Stainless Steel during simulated PWR shutdown and Start – Up Conditions[J]. Water chemistry of Nuclear Reactor Systems, 2000(8):73 – 78.
- [38] Irene Mailand, Hartmut Venz. Optimized shutdown chemistry instead of decontamination to reduce the dose rate during outage[J]. Power plant chemistry 2007, 9(9):562 – 569.

- [39] Allen Apblett. The ETA fouling Mechanism of mixed bed ion exchange resin [J]. Power Plant Chemistry, 2004 6(9): 523 - 527.
- [40] 张勇. 核电站氧化运行及效果分析 [J]. 辐射防护, 2003, 23(1).
- [41] 甘建衡. 蒸汽发生器的水化学管理 [J]. 核动力工程, 1997, 18(2).
- [42] J Jacobi, B Markgraf. KWU'S high-temperature chemical cleaning process application in German PWRs to improve steam generator performance [J]. Water Chemistry of Nuclear Reactor Systems, 2000, 8: 207 - 208.
- [43] DH, Bege. The Need for Clear Steam Generator [J]. Water Chemistry of Nuclear Reactor Systems 1992, 6: 204 - 205.
- [44] Paul L, Frattini. EPRI Advanced Ultrasonic Fuel Cleaning Technology [J]. Water Chemistry of Nuclear Reactor Systems, 2000, 8: 198 - 200.
- [45] C A Bergmann. Operating and Radition Level Experience With Zinc Addition in PWRs [J]. Chemistry of Nuclear Reactor Systems, 2000, 8: 40 - 44.
- [46] Howard Ocken, Keith Fruzzetti. Recent developments in PWR Zinc Injection [J]. Power Plant Chemistry, 2002, 4(5): 261 - 264.
- [47] 陈济东. 大亚湾核电站系统及运行手册 [M]. 北京: 原子能出版社, 1992.
- [48] Malcolm Pick. British Nuclear Group Reactor Sites Chemistry Issues NUSAC SCR Meeting [C], 2006, 4: 9 - 12.
- [49] 白庆中. 无机纳滤膜处理低水平放射性废水的试验研究 [J]. 环境科学, 2006, 27(7): 1334 - 1338.
- [50] 高永, 顾平, 陈卫文. 膜技术处理低浓度放射性废水研究的进展 [J]. 核科学与工程, 2003, 23(2): 173 - 177.
- [51] 邵刚. 膜法水处理技术及工程实例 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2000.
- [52] 陆晓峰. 超滤 - 反渗透 - 电渗析组合工艺处理放射性废水 [J]. 水处理技术, 1993, 19(1): 27 - 31.
- [53] 蒋永一. 应用生物吸附剂技术处理中低放废液的研究 [J]. 铀矿地质, 2003, 9(5): 310 - 317.
- [54] 王秋萍, 宋崇立, 姜长印, 等. 除 Cs 用无机离子交换剂的筛选 [J]. 离子交换与吸附, 2000, 16(3): 225 - 233.
- [55] 徐世平, 冯孝贵, 王仕柱, 等. 亚铁氰化钛钾从模拟高放废液中去除 Cs 中试初步研究 [J]. 离子交换与吸附, 2000, 16(5): 454 - 460
- [56] 徐世平, 张继荣, 宋崇立, 等. 用无机离子交换法从酸性高放废液中去除铯研究进展 [J]. 辐射防护通讯, 2000, 20(6): 8 - 12.
- [57] Choo K H, Kwon D J, Lee K W, et al. Selective removal of cobalt species using nanofiltration membranes [J]. Environmental Science & Technology, 2002, 36(6): 1330 - 1336.
- [58] Shukla J P, Singh R K, Divakar D S Bull. Development of electrochemical membrane process for low

- level radioactive effluent treatment[J]. *Electrochem*, 1996, 12(7,8): 391 - 394.
- [59] Lehto J, Harjula R. Selective separation of radionuclides from nuclear waste solutions with inorganic ion exchangers[J]. *RADIOCHIMICA ACTA*, 1999, 86(1-2): 65 - 70
- [60] 侯立安. 特殊废水处理技术及工程实例[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003.
- [61] 刘海弟. 用于核电站放射性废水处理的高效选择性无机吸附剂的研究[R]. 清华大学博士后研究报告, 2008.
- [62] 濮继龙著. 压水堆核电安全与事故对策[M]. 北京: 原子能出版社, 1995.

Images have been losslessly embedded. Information about the original file can be found in PDF attachments. Some stats (more in the PDF attachments):

```
{
  "filename": "MTIzODEzODUuemlw",
  "filename_decoded": "12381385.zip",
  "filesize": 96965707,
  "md5": "eabcde9d0f8f6dcd6448957b80bf6954",
  "header_md5": "99cc5120b0f838b2c46e655b5f4e1f1d",
  "sha1": "cd6c77c9352e5cc724a16b1d1ee80f52a8155fe1",
  "sha256": "de6c60843cb63f05945ff1ae9a829f684ff2b7f70b221bd4216038a514a4b01b",
  "crc32": 888788068,
  "zip_password": "28zrs",
  "uncompressed_size": 109659342,
  "pdg_dir_name":
  "\u2564\u2563\u2566\u00ab\u2556\u2524\u2559\u00aa\u2562\u2564\u2566\u00ab\u2557\u00bb\u2564\u00ba_12381385",
  "pdg_main_pages_found": 284,
  "pdg_main_pages_max": 284,
  "total_pages": 295,
  "total_pixels": 1695678880,
  "pdf_generation_missing_pages": false
}
```