

Опыт применения комплексонов в условиях первого контура АЭС

В. Г. КОНОЧКИН, П. Н. СЛЮСАРЕВ, Б. М. КАЮРОВ, Ю. А. СТУЖНЕВ,
Т. Х. МАРГУЛОВА, А. Р. ЛЕНСКИЙ, С. В. БОГАТЫРЕВА, Л. М. БУРСУК

УДК 621.039:621.311.25

В настоящее время в двухконтурных АЭС стремятся к организации бескоррекционного водного режима первого контура. За счет продувки контура все примеси в воде поддерживаются в истинно растворенном состоянии, что предотвращает выпадение их в твердой фазе на тепловыделяющих поверхностях. Величина продувки практически зависит только от количества железозакисных соединений, подлежащих удалению. Поэтому для уменьшения продувки необходимо всемерно уменьшать образование продуктов коррозии в воде. Однако это затруднительно, если в первом контуре присутствуют углеродистые стали, внедрение которых взамен аустенитных нержавеющей сталей сулит большие экономические выгоды. Поэтому возможность повышения общей коррозионной стойкости углеродистых сталей до уровня, близкого к уровню аустенитных нержавеющей сталей, имеет очень большое значение. Этого можно достичь, например, в процессе нейтронно-термического разложения комплексонов. Этот метод проверен и внедрен в обычной теплоэнергетике на котлах высоких давлений*. Исследования показали, что наиболее пригодным комплексом для такой пассивации сталей является трилон Б. Обработка им предусматривает два этапа. Первый этап проводится в условиях циркуляции раствора трилона Б при температурах, заведомо более низких, чем температура начала разложения комплексона (150° С). На этом этапе осуществляется подготовка поверхностей труб к созданию на них защитной пленки и образуются в воде хорошо растворимые комплексонаты железа. Второй этап проводится при температурах, заведомо более высоких, чем температура начала разложения комплексонатов железа. В процессе второго этапа происходит разложение комплексонатов, протекающее различно в воде и на обрабатываемой поверхности, т. е. при непосредственном контакте с металлом. В воде образуются вторичные высокостворимые комплексы, а на поверхности металла — прочно сцепленный с металлом равномерный тонкий слой магнетита Fe_3O_4 . Эта пленка магнетита

затрудняет контакт кислорода воды с металлом и является защитной.

В процессе работы котла кислород расходуется на окисление магнетита до гематита Fe_2O_3 , который не обладает защитными свойствами. В связи с этим необходимы повторные систематические обработки (через 1,0—1,5 г.). Общее число обработок неограниченно, так как при применяемых концентрациях трилона Б его агрессивное действие на металл отсутствует. Наиболее прочная защитная пленка образуется на наиболее теплонапряженных поверхностях нагрева. Высокая коррозионная стойкость образующейся защитной пленки проявляется и при наличии кислорода. Периодические обработки трилоном как самостоятельное эксплуатационное мероприятие применяются на многих ТЭС в СССР для барабанных котлов высоких давлений. Трилонные обработки котлов благоприятны и для всего последующего пароводяного тракта. Газообразные продукты разложения комплексонов железа при прохождении по пароводяному тракту положительно воздействуют на конденсатно-питательный тракт и на металл водяных экономайзеров.

Структура защитной пленки

Для выявления структуры защитной пленки, получающейся в результате трилонной обработки, были проведены металлографические исследования, которые свидетельствовали о наличии плотной защитной пленки; рентгеноструктурный анализ показал, что она состоит из магнетита.

По своим свойствам (кристаллическая решетка, коэффициент линейного удлинения) магнетит наиболее близок к железу. Так как в процессе трилонной обработки пленка внедряется в поверхностный слой стали, защитный слой магнетита оказывается весьма прочным и, как показали специальные опыты, не нарушается даже при больших термических «качках».

Защитная пленка магнетита имеет очень малую толщину (от 0,1 до 1,0 мк), поэтому наибольший интерес представляли электронно-микроскопические исследования. Известно, что в процессе воздействия воды высокой чистоты

* Т. Х. Маргулова. Бюллетень изобретений № 16, 1965.

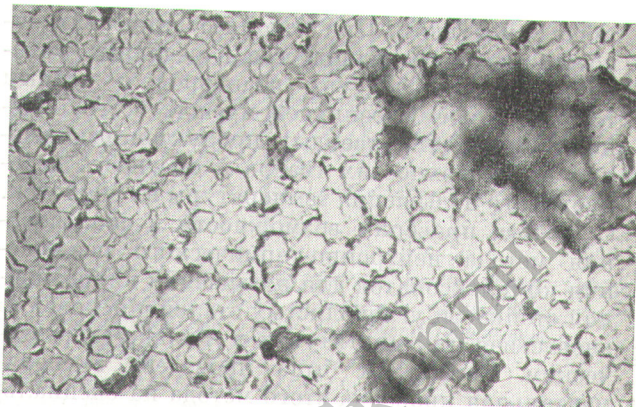
на углеродистые стали при высоких температурах самопроизвольно образуется пленка магнетита. Поэтому при электронномикроскопическом исследовании сравнивалось воздействие на сталь как трилона в процессе термического разложения комплексонатов железа, так и воды высокой чистоты.

Исследование проводилось на образцах углеродистой стали 20, относящейся к перлитному классу. Микрофотография структуры поверхности стали после двух этапов трилонной обработки («холодного» и «горячего») представлена на рис. 1. Кристаллическая решетка магнетита хотя и близка к железу, но отличается по параметрам. При высоких температурах происходит термическое разложение комплексонатов, образовавшихся в процессе первого этапа обработки. Оно происходит как в воде, так и на поверхности стали. В последнем случае конечным продуктом термического разложения комплексонатов железа является магнетит. При этом вследствие различия параметров кристаллической решетки магнетита и основы образуются кристаллы неправильной формы, что способствует созданию плотной упаковки. Благодаря этому образуется сплошная пленка магнетита, прочно сцепленная с основой, что отчетливо видно на микрофотографии (см. рис. 1).

В противоположность этому обычное термическое воздействие воды высокой чистоты создает на поверхности стали 20 неплотную магнетитовую пленку. На микрофотографии (рис. 2) отлично видна правильная форма кристаллов, это препятствует внедрению их в структуру основы. Кроме того, размеры кристаллов значительно больше, чем на рис. 1 (от нескольких микрон до десятков микрон). Отсутствие плотной упаковки кристаллов в такой пленке облегчает диффузию кислорода к основе, способствует развитию коррозионных процессов и не создает надежной защиты.

О возможности получения защитной пленки нейтронно-термическим разложением комплексонатов железа

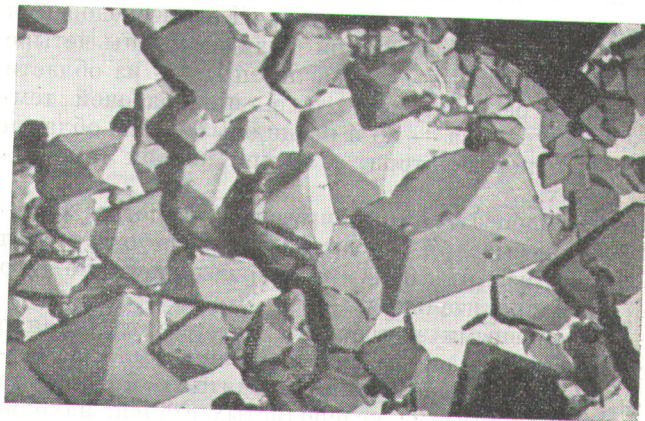
В обычных котельных установках для получения защитной пленки используется только термическое разложение комплексонатов железа. Этот способ применим и для вторых контуров АЭС с любым теплоносителем первого контура. В условиях первого контура АЭС с водным теплоносителем чисто термическое



Р и с. 1. Поверхность стали 20 после обработки трилоном В при 150° С (первый этап) и 310° С (второй этап) (×18.400).

разложение тоже возможно — необходимая температура может быть достигнута, например, за счет работы циркуляционных насосов первого контура без включения активной зоны. Но практика показывает, что уровень достижимых при этом температур ниже требуемого. Поэтому обработка должна вестись с включением активной зоны, т. е. в процессе **нейтронно-термического разложения**.

На основе работ, проведенных Московским энергетическим институтом совместно с Институтом атомной энергии им. И. В. Курчатова по разложению комплексонатов железа в стеклянных ампулах, помещенных в нейтронный поток, было показано, что нейтронное разложение идентично термическому и что получающиеся продукты разложения не образуют твердого осадка, а хорошо растворимы в воде. Однако этот результат был получен в отсутствие кон-



Р и с. 2. Поверхность стали 20 после обработки водой высокой чистоты при 310° С (×25.280).

такта с металлом. При использовании нейтронно-термического разложения в реальных условиях первого контура реакторов с водным теплоносителем возникает прежде всего опасность выпадения твердых продуктов разложения на поверхностях твэлов и опасность недопустимого повышения температуры их оболочек. С целью проверки возможности и использования метода нейтронно-термического разложения комплексонатов для повышения коррозионной стойкости углеродистых сталей Московским энергетическим институтом и Физико-энергетическим институтом была проведена экспериментальная проверка этого метода на специальной реакторной петле, имевшей большую часть поверхностей из углеродистых сталей. На оболочке твэла в средней части экспериментального канала были установлены две терморпары.

Исследование проводилось при тепловом потоке в средней по высоте части канала до $0,93 \cdot 10^6$ ккал/м²·ч и максимальном тепловом потоке $1,02 \cdot 10^6$ ккал/м²·ч. В контур постоянно включен механический фильтр, а ионообменная установка может подключаться периодически. Вода циркулирует в петле при температуре до 150° С. Циркуляция осуществляется насосом, повышающим давление до 80 ат. После теплообменника-регенератора и холодильника давление снижается до атмосферного, вода сбрасывается в негерметичный бак, откуда она засасывается питательным насосом. Таким образом, по условиям работы данная петля имитирует первый контур реакторов как с водой под давлением, так и кипящих. Кроме того, предельная температура воды (150° С) гораздо ниже рабочей в реальных условиях АЭС. Однако для предварительной оценки возможности применения метода использование такой петли все же достаточно. Для исследования образовавшейся пленки были вырезаны четыре образца: два — до и после опыта — из области перед регенератором, т. е. при рабочей температуре; два — до и после опыта — из области после регенератора, т. е. при низких температурах.

Конденсат, циркулирующий в петле, отличался высокой чистотой, но из-за отсутствия герметизации бака кислородсодержание его было значительным.

Основными вопросами, которые предстояло выяснить в данном исследовании, были: 1) возможность образования защитной пленки на поверхностях из углеродистых сталей, находящихся вне активной зоны, вследствие нейтронно-термического разложения комплексонатов;

2) отсутствие в воде твердых продуктов нейтронно-термического разложения комплексонатов; 3) отсутствие на поверхностях твэлов отложений твердых продуктов нейтронно-термического разложения комплексонатов железа.

Если первые два вопроса могли быть выяснены непосредственно, то последний на данной петле мог быть решен только косвенно — по температурам оболочки.

Результаты исследования

Перед проведением эксперимента петля была промыта композициями на основе комплексонатов. Этот метод в настоящее время уже полностью отработан и поэтому здесь не описывается. Он позволяет проводить отмывку с малыми начальными концентрациями, высоким эффектом и с переводом всех отложений в истинный раствор, что предотвращает возможность их последующего отложения. Все это подтвердилось и при отмывке данной петли. Все пробы воды были совершенно прозрачными, несмотря на значительное содержание в них железа — 1300 мг/кг, причем промывка проведена всего за 3—4 ч. Поэтому целесообразно использование этого метода для дезактивации.

Дозировку комплексонатов проводили в два этапа: 1) в отсутствие нейтронного потока с выдержкой на малом нейтронном потоке и последующим увеличением мощности без слива и смены раствора; 2) при нейтронном потоке большой мощности. На первом этапе начальная концентрация комплексона в воде контура составила 150 мг/кг. Дозировка была проведена 14 марта 1968 г. в отсутствие нейтронного потока, затем в течение суток при мощности активной зоны 0,01 % происходило накопление интегральной дозы воздействия радиационного потока. Температура воды на выходе составляла 30° С, т. е. проверялось чисто нейтронное разложение.

После воздействия нейтронного потока малой интенсивности в течение суток пробы воды помутнели, однако видимой взвеси не наблюдалось. Содержание свободного комплексона уже в первые часы после ввода снизилось до нуля. Соответственно повысились величины рН и концентрации железа в воде контура. Это означало, что снижение концентрации комплексона происходило не столько за счет его разложения в нейтронном потоке малой интенсивности, сколько за счет комплексования железа. В результате ввода 150 мг/кг комплексона могло быть закомплексовано только 25 мг/кг

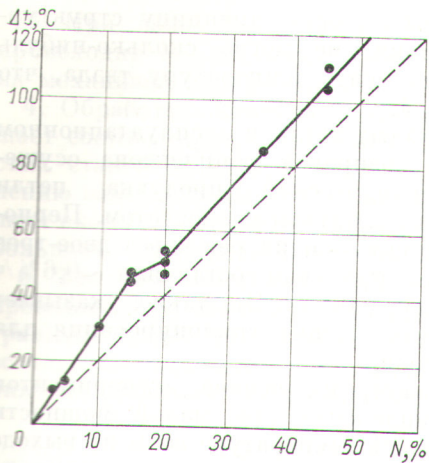


Рис. 3. Перепад температур между оболочкой твэла и водой в зависимости от интенсивности нейтронного потока.

железа. Однако в растворе его оказалось до 75 мг/кг. Так как взвесь отсутствовала, то в значительной степени это может быть объяснено большей комплексообразующей способностью продуктов нейтронного разложения в сравнении с первичным комплексом. Если это предположение правильно, то подъем интенсивности нейтронного потока должен был бы способствовать продолжению разложения и комплексования с переводом в истинный раствор дополнительных количеств железа. Из рис. 3 следует, что при увеличении потока нейтронов до 15% зависимость перепада температур между оболочкой твэла и водой превышает прямую зависимость от мощности, но в дальнейшем восстанавливается прямая пропорциональность этих параметров, отвечающая условиям отсутствия отложений. Одновременно произошло полное осветление раствора, что может объясняться продолжением комплексования за счет продуктов разложения. Аналогичное явление многократно подтверждалось в процессе термического разложения.

Результаты последующей эксплуатации петли на полной мощности в марте 1968 г. (рис. 4) показали полную безопасность ввода комплексона — перепад температур между оболочкой твэла и водой для зоны установки терморпары

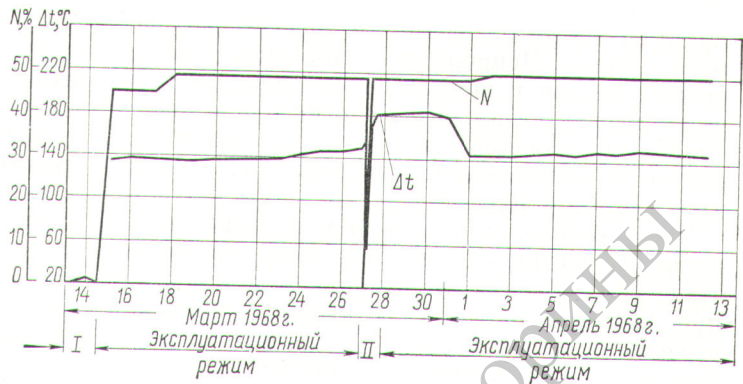


Рис. 4. Мощность петли и перепад температур между оболочкой твэла и водой в процессе эксплуатации (в период обработки комплексонами). I — первая дозировка комплексона; II — вторая дозировка комплексона.

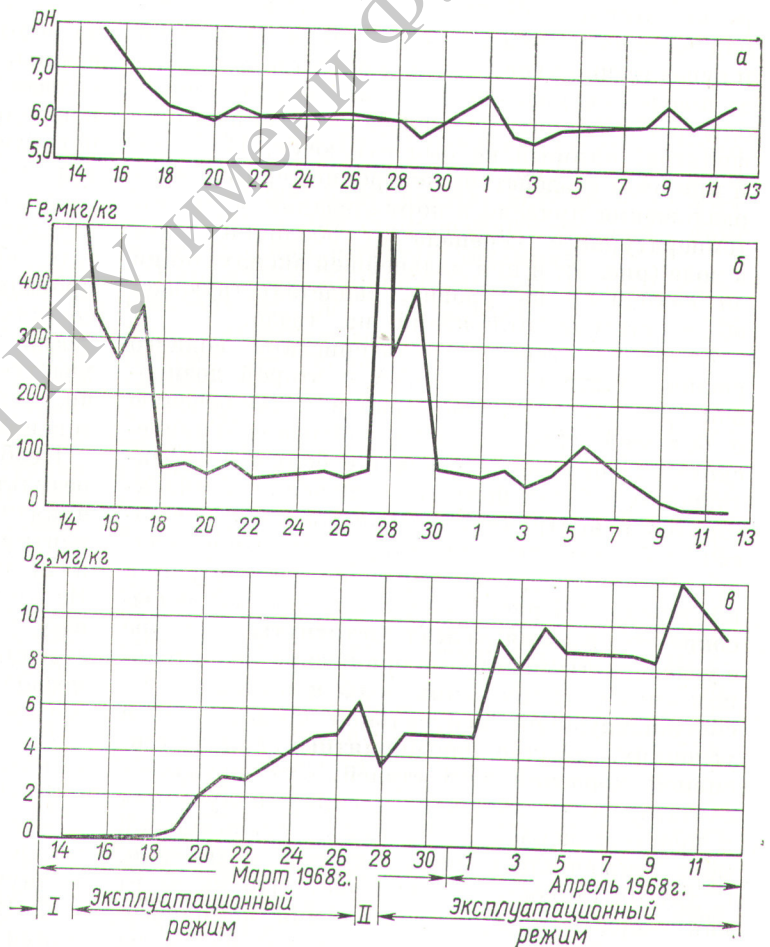


Рис. 5. Водный режим петли в процессах дозирования комплексона и последующей эксплуатации: а — величина pH; б — содержание железа в воде контура; в — содержание кислорода в воде контура; I — первая дозировка комплексона; II — вторая дозировка комплексона.

практически не отличается от расчетного, равного 150°C . Непрерывное снижение концентрации железа и повышение кислородсодержания в воде петли в процессе эксплуатации после обработки комплексом (рис. 5) свидетельствует об уменьшении коррозии, т. е. о создании защитной пленки.

После остановки реактора и повторного его пуска 27 марта 1968 г. был проведен второй этап исследования — дозировка комплекса при полной мощности реактора с подъемом выходной температуры воды до 150°C . Если первая дозировка отвечала режиму чисто нейтронного разложения, то в результате второй дозировки происходил процесс нейтронно-термического разложения.

Из рис. 4 и 5 следует, что в результате дозировки комплекса (90 мг/кг) повысился перепад температур между оболочкой твэла и водой и существенно увеличилась концентрация железа в воде контура. Это было вызвано частичным элюированием окислов железа из механического фильтра, который не был отключен. Но даже и при этом воздействие нейтронно-термического разложения привело к нормализации величины температурного перепада от оболочки твэла к воде (рис. 4), и при дальнейшей эксплуатации он находился на уровне, свидетельствующем об отсутствии отложений на твэле.

Если сопоставить характеристики водного режима петли после первой и второй дозирок (рис. 5), то можно прийти к заключению о большой эффективности нейтронно-термического разложения, а главное о большей эффективности и более полном разложении комплексонатов в нейтронном потоке большой мощности. Об этом свидетельствуют меньшие концентрации железа и возросшие концентрации кислорода. Из рис. 5 следует также, что **высокие содержания железа достигнуты в контуре с углеродистыми сталями при весьма значительном кислородсодержании воды и величине рН, соответствующей нейтральной среде, т. е. в условиях, обычно благоприятных для интенсивной коррозии этих сталей.** Это позволяет считать, что защитная пленка, полученная в процессе первой дозировки, в значительной мере упрочнилась после второй дозировки. С другой стороны, это означает, что магнетит как твердый продукт разложения комплексонатов железа действительно образовался на углеродистых сталях вне активной зоны, а не на оболочках твэла. Возможное образование окислов никеля и хрома на оболочках твэла в результате разложения комплексонатов нике-

ля и хрома, отвечающее принципу структурного соответствия, не могло сколько-нибудь существенно повысить температуру твэла, что видно из рис. 4.

В период работы петли в эксплуатационном режиме после дозирок комплексона осуществлялась периодическая продувка петли с последующей подпиткой конденсатом. Периодичность продувки — один раз через двое-трое суток. Величина продувки составляла $\sim 0,6\%/ч$ от объема контура петли. Это также указывает на приемлемость режима трилонирования для первых контуров.

Таким образом, на основе экспериментов по вводу комплексона при малой мощности реактора и низкой температуре воды на выходе из твэла, а также вводу комплексона при номинальной мощности реактора и температуре воды на выходе из твэла порядка 150°C установлена возможность, безопасность и экономическая целесообразность трилонирования для первых контуров АЭС. Рентгеноструктурный анализ поверхности вырезанных образцов труб показал, что на всех образцах поверхностный слой состоял из смеси магнетита и гематита, однако в различных соотношениях. При этом в результате обработки контура петли комплексонном произошло существенное перераспределение состава поверхностного слоя в сторону увеличения содержания магнетита. На «горячем» участке это перераспределение было более значительным. Это также свидетельствует об образовании защитной пленки.

Необходимо отметить, что изложенные выше результаты получены в относительно неблагоприятных условиях: 1) в отсутствие замкнутого контура без сброса давления и температуры и 2) при недостаточно высокой температуре. Из этого следует, что в реальных промышленных условиях может быть достигнута существенная защита углеродистых сталей, что позволит применять их в первых контурах двухконтурных АЭС с водным теплоносителем.

В заключение можно сделать следующие выводы:

1. Проведенные при давлении 80 ат дозировки комплексона в контур при полной мощности реактора и в ее отсутствие показали полную безопасность этого режима.

2. В результате разложения комплексов под влиянием радиационного, а также радиационно-термического воздействия в воде образуются не менее растворимые вторичные комплексы, не представляющие опасности с точки зрения отложений на твэлах.

3. При дозировках комплексона в контур происходит элюирование продуктов коррозии из механических фильтров.

4. Обработка контура комплексонам улучшает состояние поверхностного слоя углеродистых сталей благодаря образованию и упрочнению защитной магнетитовой пленки и уменьшает скорость коррозии сталей даже в условиях большого кислородсодержания в воде.

5. Так как настоящее исследование было проведено при значении рН, отвечающем нейтральной среде, то создание защитной пленки вследствие нейтронно-термического разложения, по-видимому, открывает возможность от-

каза от коррекции водного режима для повышения величины рН при работе контуров, имеющих элементы из углеродистых сталей.

6. Отмывка петли перед дозировкой комплексона композицией на основе комплексонов оказалась весьма эффективной.

7. Применение комплексонов в ядерной энергетике перспективно.

Эти работы будут продолжены в условиях, близких к реальным промышленным, для отработки технологических режимов перед их переносом на объекты.

Поступила в Редакцию 23/IX 1968 г.

Модель ядерноэнергетической установки для изучения динамических характеристик

В. М. СЕЛИВАНОВ, И. И. СИДОРОВА, Ю. И. ГРИБАНОВ, Н. П. КАРЛОВ,
Ю. К. ПАТРУШЕВ, И. Е. ЩЕРБАКОВ, А. А. ГОРЕВ

УДК 621.039.56

Комбинированная модель имитирует двухконтурную паропроизводящую ядерную установку АБВ-1,5 с естественной циркуляцией теплоносителя в первом контуре и с саморегулированием уровня мощности за счет отрицательного температурного коэффициента реактивности. Характеристики установки определяются соотношением между плотностью теплоносителя, температурным коэффициентом реактивности и интенсивностью естественной циркуляции. Отсутствие внешнего автоматического регулятора требует тщательного изучения динамических характеристик не только реактора, но и всей установки в целом. Эти вопросы могут быть изучены с помощью комбинированной системы, состоящей из электронной и физической моделей.

Первая является аналоговым вычислительным устройством, решающим уравнения кинетики реактора, и имитирует нейтроннофизические процессы ядерноэнергетической установки, а также обратную связь по реактивности. Вторая имитирует тепловые и гидравлические процессы.

Такое разделение обусловлено следующими причинами:

1) имитация нейтроннофизических процессов электронной моделью обеспечивает биологическую безопасность при проведении исследований, экономичность экспериментов, простоту изменения нейтроннофизических параметров, возможность исследования аварийных режимов;

2) необходимость создания физической модели реальных тепловых и гидравлических про-

цессов вызывается трудностью математического описания ядерноэнергетической установки и недостаточной надежностью исходных данных (полученных для стационарных условий), принимаемых при расчетах динамики.

Блок-схема комбинированной модели представлена на рис. 1. Физическая модель, или модель паропроизводительной установки (ППУ), состоит из корпуса, электрических имитаторов твэлов, парогенератора, встроенного в корпус, и барабана-сепаратора. Движение теплоносителя осуществляется за счет естественной циркуляции, интенсивность которой определяется разностью статических давлений жидкости в опускной и подъемной ветвях контура и его гидравлическим сопротивлением. Давление в первом контуре ≤ 40 кг/см². Максимальный подогрев теплоносителя в активной зоне составляет 50° С, температура на выходе $\sim 230^\circ$ С, максимальный тепловой поток $\sim 0,50$ Мвт/м². Давление во втором контуре ≤ 15 кг/см², номинальный расход ~ 2300 кг/ч, номинальная кратность циркуляции ~ 7 .

Образующаяся в парогенераторе паро-водяная смесь по подъемным трубам поступает в барабан-сепаратор, откуда насыщенный пар сбрасывается в атмосферу. Отсепарированная вода, смешиваясь с питательной водой, идет по опускным трубам в парогенератор.

Максимальная электрическая мощность модели ППУ 200 кВт. Имитаторы твэлов собраны по девять в четыре квадратные кассеты, твэлы расположены в плотной упаковке. Кассеты размещаются в четырех квадратных отверстиях