

УДК 621.039.553.36

## О применении сталей перлитного класса в АЭС с кипящими реакторами

ГЕРАСИМОВ В. В., ГРОМОВА А. И., БЕЛОУС В. Н.,  
ДЕНИСОВ В. Г.

В последнее время опубликованы сообщения [1—6] о возможности замены нержавеющей стали на сталь перлитного класса в АЭС с кипящими реакторами, причем без дифференциации этой замены по отдельным трактам АЭС и учета влияния на стойкость стали комплекса переходных, остановочных и номинальных режимов.

Перлитная сталь в настоящее время применяется в конденсатопитательном тракте АЭС «Гарильяно» и «Дрезден» [7, 8], ЛАЭС [9], ВК-50 [10]. Известен опыт использования сталей перлитного класса для паропроводов реактора ВК-50 [10], на ЛАЭС [9] и БАЭС [11], Уинфритской АЭС [12]. Сообщается [4, 13] о возможности перехода на стали перлитного класса вместо нержавеющей в контуре многократной принудительной циркуляции (КМПЦ) на АЭС с реактором SGHWR.

В связи с этим целесообразно рассмотреть конструкционные материалы для отдельных трактов АЭС с кипящими реакторами с учетом теоретических и экспериментальных данных о механизме коррозии. В конденсатопитательном тракте АЭС с кипящими реакторами из стали перлитного класса изготовлены и трубопроводы, соединяющие подогреватели низкого давления (ПНД) и корпуса конденсаторов. Частично перлитная сталь используется для трубных систем ПНД в ГДР, ВНР и СССР на тепловых станциях при аммиачном водном режиме; в ФРГ при нейтральном водном режиме с дозировкой перекиси водорода в конденсатопитательный тракт ( $O_2 \leq 200$  мкг/кг) [5, 14].

При эксплуатации ПНД в трубном пространстве проходит конденсат с низкой концентрацией кислорода (50 мкг/кг). В межтрубном пространстве основная часть труб во всех подогревателях контактирует с водой, имеющей малую концентрацию кислорода (до 2 мкг/кг), и только нижние концы труб и трубная доска омываются водой с большой концентрацией кислорода. Максимальная концентрация кислорода в конденсате у трубной доски в зависимости от концентрации кислорода в греющем паре, величины отсоса и от номера ПНД может изменяться от 25 для ПНД-1 до 660 мкг/кг для ПНД-5\*. Учитывая эти данные, можно отметить, что практически не возникает ситуаций, при которых повышается концентрация кислорода в ПНД-1—3, эксплуатирующихся при

\* Расчет концентрации кислорода на поверхности трубных систем выполнен Я. М. Визелем в Институте высоких температур АН СССР.

температуре 60—107° С. Повышенные (более 300 мкг/кг) концентрации кислорода могут фиксироваться в ПНД-4 и ПНД-5 при 135—160° С.

Рассмотрим поведение стали перлитного класса в условиях эксплуатации ПНД. Известно [15], что в химически обессоленной деаэрированной воде, не содержащей активаторов, например хлоридов, сталь перлитного класса находится в псевдопассивном состоянии.

Наступление псевдопассивного состояния связывается с адсорбцией на поверхности металлов воды и кислорода, растворенного в воде. Концентрацию кислорода, при которой наблюдается псевдопассивное состояние на железе, можно определить и прогнозировать. При температуре 20° С и концентрации кислорода 0,4 мкг/кг и ниже стационарный потенциал стали более отрицательный, нежели потенциал выхода из псевдопассивного состояния, и изменяется от —0,27 до —0,57 В, т. е. сталь при стационарном потенциале находится в псевдопассивном состоянии.

При 80° С и концентрации кислорода 0,02 мкг/кг потенциал выхода из псевдопассивного состояния составляет —0,37 В. При потенциале —0,42 В (на 0,05 В более отрицательном, чем потенциал выхода из псевдопассивного состояния) сталь будет находиться в псевдопассивном состоянии (табл. 1). При концентрации кислорода  $< 0,2$  мкг/кг и 80° С сталь 20 в химически обессоленной воде находится в псевдопассивном состоянии и скорость ее коррозии невелика. Это состояние сохраняется до температуры 120—130° С. При температуре выше 130° С на поверхности стали за короткое время формируется защитная окисная пленка. При концентрации кислорода 0,2 мкг/кг и более перлитная сталь в области температуры 80—160° С

Таблица 1

Скорость коррозии стали 20 в 0,0001 N NaNO<sub>3</sub>,  
г/(м<sup>2</sup>.сут)

Т, °С	O <sub>2</sub> , мкг/кг				
	0*	0,02	0,2	0,3	0,4
20	0,12	0,02	0,03	—	0,8
80	0,14	0,065	0,065	0,030	0,4

\* Кислород связан гидразином.

Таблица 2

Скорость коррозии и глубина местных поражений стали 20 в статических условиях в обессоленной воде

Условия испытаний	Время испытаний, ч			
	100	300	500	1000
$T = 160^\circ \text{C}; O_2 = 600 \text{ мкг/кг}$	1,2* 20	1,2 30	0,8 30	0,53 30
$T = 135^\circ \text{C}; O_2 = 300 \text{ мкг/кг}$	0,6 20	0,24 20	0,22 20	0,20 20

\* Числитель — скорость коррозии, г/(м<sup>2</sup>·сут); знаменатель — глубина местных поражений, мкм.

корродирует в активном состоянии (см. рисунок). Скорость коррозии велика, возможно образование язв. Действительно, в этих условиях скорость коррозии перлитной стали слабо уменьшается во времени, и на стали фиксируется развитие местной коррозии (табл. 2).

На АЭС с реакторами типа РБМК концентрация кислорода в питательной воде при нормальной работе конденсаторов составляет 10—30 мкг/кг. В этих условиях [16] сталь перлитного класса корродирует при стационарном потенциале, соответствующем псевдопассивной области. Коррозия равномерная и ее глубина не превышает 0,005 мм/год. Для пассивации стали перлитного класса в условиях конденсатопитательного тракта достаточно 20 мкг/кг кислорода. Такое количество кислорода, как правило, находится в воде конденсатопитательного тракта в процессе эксплуатации [15—17]. Полное удаление кислорода из воды способствует скорости коррозии стали.

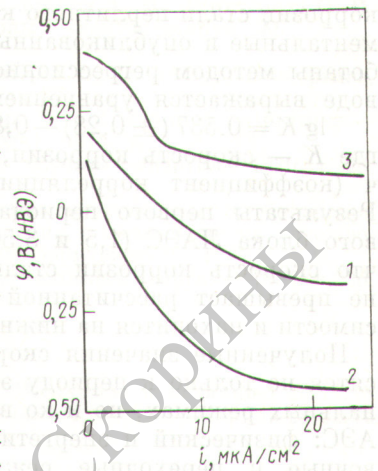
При создании оборудования из перлитной стали следует обратить особое внимание на вопросы гидродинамики и распределения потоков теплоносителя. Вынос продуктов коррозии в деаэрированную или содержащую кислород воду при температуре конденсатопитательного тракта составляет ~50% скорости коррозии. Общая концентрация железа, поступающего в КМЩ из питательного тракта, при изготовлении корпусов и трубных систем ПНД из стали перлитного класса составит 14—16 мкг/кг, что превышает установленные нормы на питательную воду, где концентрация составляет 10 мкг/кг. В остановочные и переходные периоды, когда возрастают скорость коррозии и вынос продуктов коррозии в теплоноситель, необходимы дополнительные меры по защите перлитных сталей.

При изготовлении ПНД из стали перлитного класса необходимо организовать дополнительную очистку воды перед входом в КМЩ. Не требуется дополнительных мер по очистке теплоносителя, если трубные системы ПНД изготовлены из нержавеющей стали, а корпуса — из стали перлитного

класса. В этом случае, как показывают расчеты, концентрация продуктов коррозии в питательной воде не превышает допустимых норм. Замена стали 08X18H10T на сталь перлитного класса для корпусов ПНД позволит сократить расход нержавеющей стали примерно на 200 т на блок.

Для трубных систем ПНД с успехом вместо стали 08X18H10T может быть использован ее заменитель — сталь 08X22H6T (ЭП-53) с пониженным содержанием никеля, более высоким пределом текучести, большей стойкостью к коррозионному растрескиванию и сопоставимой со сталью 08X18H10T стойкостью к сплошной коррозии [22]. В работе [14] рассматриваются обусловленные вибрационным и эрозийным износом повреждения трубных систем ПНД из перлитной стали. На Уинфритской АЭС трубные системы ПВД-1 выполнены из углеродистой стали, а в ПВД-2 из нержавеющей стали [18]. В коммерческом варианте реактора SGHWR, трубные пучки всех подогревателей предполагали изготовить из нержавеющей стали.

Таким образом, для надежности работы оборудования, поддержания норм водного режима, простоты обслуживания, а следовательно, и для экономичности в настоящее время в конденсатопитательном тракте АЭС с кипящими реакторами использование сталей перлитного класса целесообразно для корпусов ПНД, трубопроводов отборного пара, корпусов технологических конденсаторов, трубопроводов отбора пара на бойлеры, трубопроводов дренажа конденсата первой и второй ступеней сепаратора пароперегревателя. В КМЩ эта сталь используется ограниченно, в основном для отдельного оборудования: крупногабаритная арматура КМЩ для РБМК общей поверхностью 150 м<sup>2</sup>, сепаратор ВК-50 изготовлены из стали 20. Такие технические решения оказались возможными вследствие использования в контуре воды высокой чистоты с электропроводностью  $\ll 1$  мкСм/см. Известно [19, 20], что сталь перлитного класса в деаэрированной обессоленной воде и воде, содержащей 0,1—0,3 мкг/кг кислорода при температуре 285°, находится в пассивном состоянии. Кинетическая зависимость скорости



Анодная поляризация стали 20 в 0,001 N NaNO<sub>3</sub> при температуре и концентрации кислорода 160 °C и 600 мкг/кг (1), 130 °C и 300 мкг/кг (2) и 130 °C и 25 мкг/кг (3)

коррозии стали перлитного класса (наши экспериментальные и опубликованные данные были обработаны методом регрессионного анализа) в такой воде выражается уравнением вида

$$\lg K = 0,537 (\pm 0,28) - 0,813 (\pm 0,089) \lg \tau,$$

где  $K$  — скорость коррозии, г/(м<sup>2</sup>·ч);  $\tau$  — время, ч (коэффициент корреляции 0,71 для  $n = 81$ ). Результаты первого периода эксплуатации первого блока ЛАЭС (1,5 и 3,5 года) [9] показали, что скорость коррозии стали перлитного класса не превышает рассчитанной по указанной зависимости и находится на нижней границе значений.

Полученные значения скорости коррозии относятся не только к периоду эксплуатации в номинальных режимах, но и ко всем периодам работы АЭС: физический и энергетический пуск, остановочные и переходные режимы. Использование стали перлитного класса в КМПЦ кипящего реактора не вызывает опасений с точки зрения коррозионной стойкости в период работы АЭС на номинальных режимах. Применение этой стали для отдельных коммуникаций контура не требует дополнительных затрат на расширение и увеличение мощности существующей внутрисхемной очистки, несмотря на то, что скорость коррозии стали перлитного класса почти на порядок выше, чем скорость коррозии нержавеющей стали в этих условиях.

В период остановочных режимов, когда температура воды снижается до 60—80°С и одновременно повышается концентрация кислорода в воде, возможны развитие язвенной коррозии стали, повышение скорости коррозии и переход продуктов коррозии в воду. Поэтому сталь перлитного класса пригодна для крупногабаритного оборудования контура с обязательной очисткой теплоносителя от продуктов коррозии, особенно после остановочных режимов.

В настоящее время отсутствуют надежные данные о коррозионно-механической стойкости стали перлитного класса в условиях работы барабана-сепаратора и коллектора КМПЦ. Условия эксплуатации этого оборудования сходны с эксплуатацией барабанов-сепараторов тепловых станций. Известна [21] высокая повреждаемость барабанов в тепловой энергетике. Естественно, что это обстоятельство является настораживающим, поскольку в условиях эксплуатации АЭС проведение ремонтных работ затруднено вследствие активации оборудования. Развитие трещин на внутренней поверхности барабанов-сепараторов в тепловой энергетике отмечается уже после 26 000 ч эксплуатации [21].

Повреждаемость барабанов-сепараторов уменьшается, если снизить уровень напряжений в их стенке. Так, из 31 модернизированного барабана (модернизация выразилась в замене стали 16ГНМ на сталь 16ГНМА, увеличении толщины стенки, уменьшении диаметра) ни в одном из барабанов,

прошедших освидетельствование после 15 000—40 000 ч эксплуатации, не было повреждений. Вероятность повреждаемости на частично модернизированных барабанах-сепараторах составляла 9,3%. Известны случаи повторного образования трещин на барабанах-сепараторах после 100 000 ч эксплуатации. Поэтому полученные результаты не дают полной гарантии сохранения целостности барабана-сепаратора в течение всего срока службы, но, конечно, свидетельствуют об увеличении времени до начала повреждений.

Таким образом, в настоящее время нет оснований для снятия плакирующего слоя с барабанов-сепараторов и коллекторов. Опускные трубопроводы и крупногабаритная арматура могут быть изготовлены из стали перлитного класса. Целесообразность такого решения следует обосновать, учитывая экономию нержавеющей стали по массе (145 т из общего объема нержавеющей стали по КМПЦ и 3300 т по реактору) и технологические осложнения остановочного и переходного периодов. Однако при сохранении в КМПЦ нержавеющей стали необязательно использовать только сталь 08X18H10T. Как было показано ранее [22], для этого контура в АЭС с РБМК без снижения надежности работы оборудования может успешно применяться, например, двухфазная нержавеющая сталь 08X22H6T (ЭП-53), экономно легированная никелем.

Следует также иметь в виду, что за время остановки вследствие высокой скорости коррозии перлитных сталей (в случае их применения в КМПЦ) резко возрастает содержание продуктов коррозии в циркуляционной воде. Это обстоятельство требует дополнительных мер по очистке циркуляционной воды, что ухудшает экономические показатели АЭС, усложняет технологию. Апробированной практикой простых и надежных, не усложняющих технологический регламент, способов пассивации стали на период остановок пока нет. Введение нитрита натрия или непрерывная очистка теплоносителя в период остановки выдвигает ряд проблем. Таким образом, с учетом опасности развития язвенной коррозии в КМПЦ канальных реакторов перлитная сталь может быть рекомендована без принятия специальных мер для изготовления таких толстостенных изделий, как корпуса ГЦН и корпуса задвижек.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Несмеянова К. А. и др. «Атомная энергия», 1970, т. 29, вып. 2, с. 86.
2. Несмеянова К. А. и др. «Теплоэнергетика», 1976, № 1, с. 54.
3. Шницман М. Е. и др. «Теплоэнергетика», 1977, № 5, с. 30.
4. «Nucleonics Week», 1975, v. 16, N 24.
5. Freier R. «Energie», 1977, Bd 29, N 9, S. 294.
6. Tyzak C. e. a. In: Proc. Conf. on Steam Generating and other Heavy Water Reactors. London, 14—16 May 1968, p. 9 (a).

7. Крамер Э. У. Ядерные реакторы с кипящей водой. М., Изд-во иностр. лит., 1960, с. 345.
8. «Атомная техника за рубежом», 1963, № 8, с. 10.
9. Герасимов В. В. и др. «Теплоэнергетика», 1977, № 12, с. 7.
10. Рождественская Н. А. и др. «Атомная энергия», 1972, т. 30, вып. 2, с. 122.
11. Коновалова О. Т. и др. «Атомная энергия», 1971, т. 30, вып. 2, с. 155.
12. Symp. on Some Engineering Aspects of the Winfrith Steam Generating Heavy Water Reactors. London, 1967, p. 61.
13. «Nucl. Engng», 1974, v. 19, N 249, p. 37.
14. Freier R. Sonder Heft, VGH — Speisewassertagenug, 1969, B-5.
15. Герасимов В. В., Громова А. И., Мясникова Т. Н. «Докл. АН СССР», 1972, т. 205, № 6, с. 1411.
16. Герасимов В. В., Громова А. И., Мясникова Т. Н. «Докл. АН СССР», 1973, т. 209, № 6, с. 1385.
17. Герасимов В. В., Касперович А. И., Мартынова О. И. Водный режим атомных электростанций. М., Атомиздат, 1976, с. 173.
18. Громова А. И., Сентюрев В. П. «Атомная энергия», 1978, т. 45, вып. 1, с. 77.
19. Герасимов В. В. и др. В кн.: Атомной энергетике — XX лет. М., Атомиздат, 1974, т. 2, с. 201.
20. Герасимов В. В. и др. «Атомная энергия», 1970, т. 28, вып. 1, с. 13.
21. Зорев Н. Н. Причины повреждаемости барабанов котлов высокого давления и повышение их надежности. М., изд. НИИинформтяжмаш, 1967, № 8.
22. Герасимов В. В. и др. «Атомная энергия», 1974, т. 36, вып. 4, с. 273.

Поступила в Редакцию 20.11.78  
В окончательной редакции 28.02.79

УДК 621.039.76

## Выделение радионуклидов иода из газовых сред на системе блочных селективных сорбентов

МОСКВИН Л. Н., МИРОШНИКОВ В. С., МЕЛЬНИКОВ В. А.,  
ЧЕТВЕРИКОВ В. В.

Унификация методов радиохимического анализа основных технологических сред АЭС упрощает оперативный контроль и повышает надежность результатов. В настоящее время для контроля радиоактивности теплоносителей и сбросных вод, определения влажности пара на кипящих реакторах на многих АЭС с успехом применяется метод экспрессного хроматографического радиохимического анализа на блочных селективных сорбентах [1, 2]. Представляется оправданным использование этого метода при организации радиохимического контроля других технологических сред АЭС, в том числе при определении радионуклидов иода в газовых выбросах.

Известно, что иод в газовых выбросах АЭС существует в виде аэрозолей, паров элементарного иода и иодорганических соединений, в основном метилиодида [3]. Полноту выделения иода можно обеспечить либо предварительным переводом его в определенную химическую формулу [4, 5], либо путем выделения его на системе специфических сорбентов [6]. Для оперативного технологического контроля последний путь предпочтительнее. Кроме того, использование в системах контроля нескольких специфических сорбентов, на которых выделяются определенные формы радиоиода, позволяет получить информацию об изменении соотношения форм иода в зависимости от условий работы реактора.

В настоящей работе рассмотрена возможность применения последовательно расположенных селективных блочных сорбентов фиксированных раз-

меров для отдельного выделения трех форм иода: аэрозольной составляющей, элементарного иода и иодорганических соединений. Материал для основы сорбентов выбирали с учетом известных способов фильтрационного и хемосорбционного поглощения [7]; особое внимание было уделено избирательности и стабильности свойств в широком диапазоне изменений химического состава газовых выбросов. Сорбенты в виде блоков готовили по ранее разработанной методике спеканием политетрафторэтилена или его композиций с соответствующей основой [1]. Аналогично сорбентам, используемым в радиохимическом анализе водных теплоносителей, аэрозольный фильтр и блочные сорбенты имели форму цилиндрических таблеток диаметром 25 и высотой 20 мм. Одновременно они служили объектами излучения для  $\gamma$ -спектрометрических измерений.

Аэрозоли улавливались механическим фильтром с размером пор не более 1 мкм, выполненным из пористого политетрафторэтилена. При выбранных геометрических размерах такой механический фильтр обеспечивает полноту улавливания полидисперсных аэрозолей не хуже промышленных фильтров типа ФП. Блочные сорбенты для элементарного иода на основе серебра изготавливали спеканием гранулированного политетрафторэтилена (размер зерен 0,1—0,5 мм) с тонкодисперсным серебром (5 мас. %). Иодорганические соединения выделялись сорбентом (на основе двуокиси кремния), импрегнированным азотнокислым серебром [8]. В известной методике изготовления таких