

ВЛИЯНИЕ ЭКСПЛУАТАЦИОННЫХ И ВОДНО-ХИМИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ НА ОТЛОЖЕНИЯ ПРОДУКТОВ КОРРОЗИИ НА ПОВЕРХНОСТЯХ ТВЭЛОВ

В.Г. Крицкий, Ю.А. Родионов, И.Г. Березина, А.В. Гаврилов
ОАО "Головной институт "ВНИПИЭТ", Санкт-Петербург, Россия

Особенности химии воды первого контура реакторов ВВЭР определяются в первую очередь присутствием бора и щелочных металлов в теплоносителе. Согласно ядерно-физическим требованиям бор вводится в теплоноситель (в виде борной кислоты), и его концентрация меняется в широких пределах при регулировании мощности реактора и по мере выгорания топлива. Присутствие щелочных металлов определяется введением КОН для компенсации кислотных свойств H_3BO_3 , образованием Li при взаимодействии бора с нейтронами, а также наличием примесей Na в воде.

Водно-химический режим первого контура реакторов ВВЭР характеризуется также поддержанием избыточной концентрации водорода, необходимого для подавления радиолиза воды и образования окислителей. Водород образуется за счет радиолиза раствора аммиака и/или гидразина. Стандарты для первого контуров реакторов ВВЭР предусматривают водно-химический режим, регулируемый добавками H_3BO_3 , КОН, NH_4OH и, по мере необходимости, N_2H_4 и H_2O_2 [1]. Стандарты постоянно совершенствуются, исходя из мощности установок, применяемых материалов и накопления знаний о механизмах протекающих процессов. Последние рекомендации предусматривают поддержание "координированного" водно-химического режима с эволюцией значения рНТ в зависимости от стадии топливного цикла.

В стационарных условиях работы ВВЭР поток теплоносителя практически всегда однофазный. Появление в теплоносителе паровой фазы возможно только в случаях аварийного уменьшения расхода. Одной из причин такого уменьшения является формирование отложений в активной части контура, которые в зависимости от фазового состояния и содержания ПК в контуре и химии теплоносителя осаждаются:

- на поверхности нижней части твэлов за счет градиента между растворимостью ПК на поверхности и концентрацией их в теплоносителе [2];
- на поверхности в верхней части твэлов (8-я дистанционирующая решетка ВВЭР-440) и вызывают эффект аномального распределения тепловыделения вдоль оси твэла, отмеченного для многих PWR-1300 (Axial Offset Anomaly – AOA)¹ [3]
- на дистанционирующих решетках за счет осаждения круда (2 дистанционирующая решетка) [4];
- на поверхности чехловых труб.

Феномен роста перепада давления на реакторе (ПДР) из-за отложений наблюдался в последние десятилетия на многих PWR-1300 станциях [5-10]. Полагают, что основными причинами, вызывающими рост ПДР на PWR являются увеличение тепловой нагрузки на твэлах и длительности цикла, провоцирующие режим подкипания, приводящий к накоплению отложений в верхней части твэлов.

Инциденты, связанные с ростом ПДР, отмечались на многих АЭС с ВВЭР-440: Пакш [11]; Ловиса [4]; НВАЭС [12-13] и др.

Результаты изучения явления роста перепада давления на АЭУ с реакторами ВВЭР-440 приведены в этом докладе. Вопрос актуален в связи с сооружением АЭС с реакторами ВВЭР-1200, где, подобно ТВС PWR 1300, по условиям эксплуатации часть ТВС будет работать в режиме кипения.

Основные причины возникновения роста отложений на ТВС и перепада давления на

¹ Некоторые зарубежные авторы используют термин CIPS – Crud Induced Power Shift (сдвиг мощности вследствие отложений круда)

реакторе следующие:

- удаление большого количества продуктов коррозии (ПК) с поверхностей парогенератора после дезактивации, изменение поведения продуктов коррозии и последующее отложение ПК на поверхностях топливных элементов;
- на некоторых топливных элементах возникает "подкипание" теплоносителя, которое при стандартном ВХР приводит к ускорению отложения продуктов коррозии, увеличению времени активации осажденных нуклидов и росту радиоактивности теплоносителя.

Если при несоответствующем возникшим условиям ведения ВХР происходит осаждение ПК в активной зоне, то наблюдается не только увеличение активности в теплоносителе, но и рост гидравлического сопротивления реактора, что приводит к увеличению перепада давления на реакторе. Максимальное отложение круда наблюдается в области подкипания теплоносителя в порах отложений, т.е. при проявлении эффекта АОА.

Зависимость перепада давления на данном участке от расхода теплоносителя называется гидравлической характеристикой. Для однофазного потока теплоносителя она может быть представлена в виде [14]:

$$\Delta P_i = \xi_i Q^2 \gamma / 2g \quad (1)$$

где ΔP_i — перепад давления на i -ом участке, кгс/м²; ξ_i — коэффициент гидравлического сопротивления i -го участка, приведенный к расходу воды на этом участке; Q — объемный расход теплоносителя, м³/с; g — ускорение свободного падения, м/с²; γ — плотность теплоносителя, кг/м³.

Соответственно, уравнение Фаннинга для расчета коэффициента гидравлического сопротивления ξ имеет вид:

$$\xi = \beta \frac{\Delta P}{Q^2} \quad (2)$$

Когда температура границы раздела окисел (слой x_i)/теплоноситель постоянна, увеличение температуры будет

$$\Delta T = T_T - T_S = \sum \frac{qx_i}{\lambda} = q \left(\frac{x_{Zr}}{\lambda_{Zr}} + \frac{x_{ZrO_2}}{\lambda_{ZrO_2}} + \frac{x_{Fe_3O_4}}{\lambda_{Fe_3O_4}} + \frac{x_{H_2O}}{\lambda_{H_2O}} \right) \quad (3)$$

где T_T — температура поверхности раздела металл/окисел; T_S — температура поверхности раздела окисел/теплоноситель; q — тепловой поток; x_i — толщина слоя, λ — эффективная теплопроводность слоя металла, окисла или H_2O , x_{H_2O} — толщина слоя воды, прилегающего к стенке (зависит от гидродинамических условий).

Предположим, что $\xi \approx \Sigma x_i$, $Q \approx \text{const}$, тогда из уравнений (2) и (3)

$$\Delta T = k \Delta P \quad (4)$$

где k — коэффициент, слабо зависящий от времени.

Величина ΔT может достигать 10-50 °С на АЭС с реакторами ВВЭР [15].

Зависимость термического сопротивления отложений от недогрева стенки до температуры насыщения (рис. 1) носит гиперболический характер. Очевидно, что наибольшее термическое сопротивление имеют отложения, полученные в режиме поверхностного кипения при выводе твэла в режим с конвективным теплоотводом. Чем больше недогрев стенки до температуры насыщения, тем меньше отложения.

Для подавления кипения в результате интенсивного роста отложений авторы [16] рекомендуют снижение мощности реактора до 60 % и понижение температуры теплоносителя.

Хотя в реакторах ВВЭР кипения теплоносителя обычно не происходит, однако возможно его подкипание в порах отложений в верхней части твэлов.

В основном наносные отложения имеют следующую структуру [17]:

- плотность — 2,5-4,7 г/см²;

- диаметр паровых каналов – 5-10 мкм;
- диаметр водных каналов – 0,1-0,5 мкм;
- количество каналов – 3000-5000 на 1 мм².

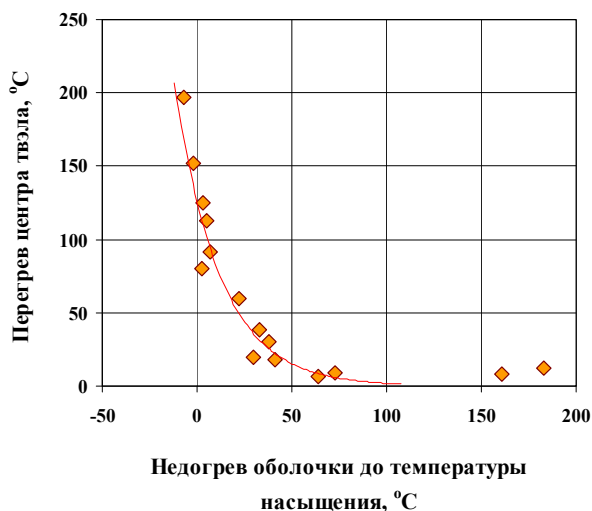


Рис. 1 – Зависимость температуры перегрева твэла, обусловленного отложениями, от недогрева оболочки до температуры насыщения [16]

При подкипании растворов веществ у основания растущих на греющей поверхности пузырьков происходит локальное увеличение концентрации примесей в жидкой фазе. Это связано с тем, что растворимость веществ в паровой фазе существенно ниже, чем в водной. Когда концентрация превышает предел растворимости, на поверхности начинается кристаллизация примесей. Фактически при таком режиме кипения у поверхности ТВС образуется выпарной микроаппарат (рис. 2).

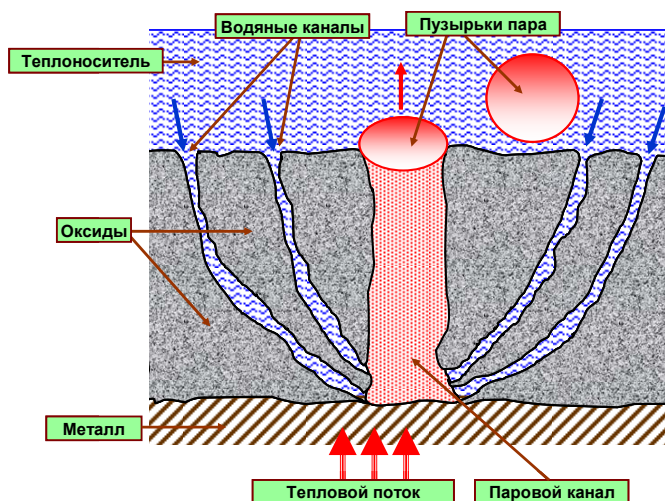


Рис. 2 – Механизм кипения в пористых отложениях

Начало образования примеси зависит от комбинации следующих факторов:

- тепловая нагрузка (разность температур стенки и потока);
- давления теплоносителя;
- массовая скорость потока;
- энтальпия потока;
- концентрация примесей в теплоносителе.

Концентрирование примесей может составлять несколько десятков раз, а при кипении в порах наносных отложений – на 3-4 порядка больше [17]. В связи с этим даже при

сравнительно высокой растворимости примесей возможно их отложение в активной зоне реактора. При этом, очевидно, с ростом толщины отложений скорость роста слоя оксидов будет увеличиваться.

Другим неприятным результатом является увеличение коррозии циркониевых оболочек. Скорость окисления циркония может быть представлена как [18-21]

$$V = \frac{dS}{dt} = k_T + k_\Phi, \quad (5)$$

где k_T и k_Φ – тепловая и нейтронная компоненты соответственно.

Экспериментальное изучение окислительных реакций показало, что при постоянном давлении кислорода температурная зависимость скорости окисления циркония определяется уравнением Аррениуса:

$$k_T = k_o \exp [- Q/R(T+\Delta T)], \quad (6)$$

где Q – энергия активации, R – газовая постоянная, T – абсолютная температура на границе раздела теплоноситель–топливная оболочка, ΔT – повышение температуры оболочки вследствие роста отложений (см. уравнения (3) и (4)).

В случае двухфазного потока (кипение) мы получаем выражение [18-21]:

$$k_\Phi^{BWR} = N \frac{K_G H^2}{p} \Phi^n \alpha, \quad (7)$$

где N – константа, Φ – флюэнс быстрых нейтронов, $n = 0,5 - 1$; $K_G^{H^2}$ – константа Генри; p – давление; α – массовое паросодержание ($\alpha = 0 \div 1$).

На рис. 3 показана зависимость скорости коррозии циркониевых сплавов в зависимости от паросодержания.

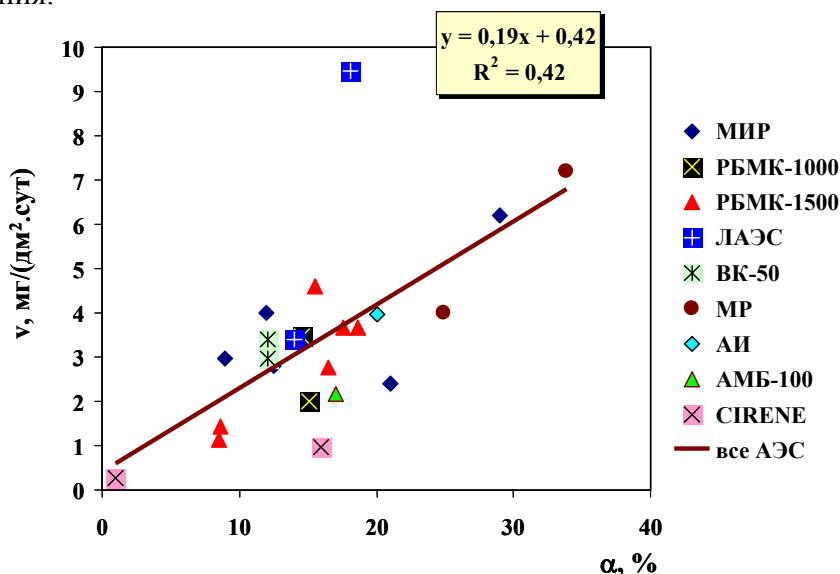


Рис. 3 - Влияние паросодержания на очаговую коррозию сплавов циркония в условиях различных АЭС [23]

На реакторах ВВЭР-1000 со стандартным топливным циклом (12 месяцев) описанные явления не отмечались, прежде всего потому, что

- поддерживается стабильно низкая концентрация ПК;
- отсутствуют химические контурные дезактивации, которые увеличивают скорость коррозии и массу ПК, свободно перемещающихся по контуру в виде шлама;

В работе [8] рассмотрены варианты предотвращения эффекта АОА на ВВЭР-1000. В результате были сделаны заключения о том, что наблюдаемое в настоящее время увеличение топливного цикла и выгорания UO_2 в ТВС ВВЭР-1000 сопровождаются образованием очагов подкипания на топливных оболочках;

Образование очагов подкипания на оболочках является фактором АОА так как:

▪ при возникновении очагов подкипания на оболочках (независимо, с отложениями или без) и парообразование влияет на поведение газов, растворенных в водной фазе. Происходит рост парциального давления в паре, при этом уменьшается парциальное давление растворенных газов в водной фазе;

▪ выход газа из водной фазы (H_2) благоприятствует радиолизу воды и образованию окислителей и вызывает образование окислительной среды на оболочках. Таким образом, создание окислительной среды на оболочках есть результат взаимноусиленного действия двух факторов: подкипания и радиолиза воды на поверхности топливных оболочек;

▪ изменение среды на оболочках с восстановительной на окислительную коренным образом меняет характеристики поверхности, требует дополнительных параметров коррозионной устойчивости материалов оболочек в режиме подкипания.

Избыточная начальная мощность ТВС является неизбежным фактором, сопровождающим увеличение длительности цикла и повышение выгорания UO_2 на ВВЭР-1000. Это требует увеличения концентрации поглотителя нейтронов для обеспечения отрицательного коэффициента реактивности, а также контроля температуры в активной зоне. Однако данные говорят о том, что стандартный поглотитель нейтронов - борная кислота является основной причиной АОА.

При условиях увеличения длительности цикла и выгорания потребуется более высокое начальное содержание борной кислоты, чем при стандартной длине топливного цикла. Это говорит о необходимости более высокого содержания калия, для нейтрализации борной кислоты, чтобы поддержать pH_{300} на заданном уровне. Но тогда будет возрастать содержание лития за счет реакции $B^{10}(n,\alpha) \rightarrow Li^6$. Увеличение содержания лития, приведет к изменению химических условий в первом контуре и как следствие к повышению коррозионной активности во и вне активной зоны, и еще большему увеличению отложений на оболочках твэлов.

Трудности, связанные с повышенным содержанием борной кислоты при пуске могут быть решены [8]:

- обогащением борной кислоты изотопом ^{10}B ;
- использованием другого поглотителя, например оксида гадолиния.

На АЭС в Корее отмечено 9 случаев проявления эффекта АОА. Принята трехлетняя программа исследования эффекта АОА, начиная с разработки симулятора эффекта (2007) и кончая исследованиями влияния на эффект АОА подкипания, рН и водорода [10].

Таким образом можно сформулировать три условия образования АОА:

- подкипание теплоносителя;
- осаждение боратов щелочных металлов, главным образом, лития;
- сорбция бора и его соединений на поверхности круда.

Все случаи АОА на PWR США отмечались для реакторов с температурой теплоносителя на выходе 325-327 °С, т.е. на высоко температурных реакторах повышенной мощности [5-7].

Режим эксплуатации ВВЭР-1200 предусматривает увеличением температуры теплоносителя и поверхности твэлов примерно на 10 °С. При этом в диапазоне pH_{300} 6,9-7,3 растворимость магнетита будет ниже на поверхности ТВС, т.е. термодинамически будут преобладать процессы роста отложений в верхней части ТВС. Что касается растворимости феррита никеля, то его растворимость также ниже у стенки ТВС, только в меньшей степени зависит от рН. Таким образом, температурные градиенты растворимости феррита никеля и магнетита в области выходных температур указывают на возможность повышенного (по сравнению с ВВЭР-1000) отложения ПК в верхней части ТВС.

Существенно возрастет паросодержание. По величине паросодержания теплоносителя 1-го контура ВВЭР-1200 (14 %) приближается к РБМК (15 %). Это увеличивает вероятность подкипания теплоносителя в верхней части ТВС. Поэтому проявление АОА эффекта будет наблюдаться уже в первые годы эксплуатации новых АЭС со всеми вытекающими негативными последствиями.

Описание механизма массопереноса продуктов коррозии в первом контуре является

сложной задачей. Осадки руды пропорциональны количеству продуктов коррозии, циркулирующих в контуре, поэтому все модели массопереноса в контуре включают изменение концентрации продуктов коррозии и скорости коррозии во времени, удаление этих ПК на фильтрах и осаждение. Во время дезактивации элементов контура наблюдается локальное изменение скорости коррозии, что приводит к увеличению концентрации ПК в контуре и росту отложений на поверхностях. Если из-за нарушения ВХР создаются условия для осаждения ПК в активной зоне, возрастает не только активность теплоносителя, но и гидравлическое сопротивление в реакторе, что приводит к росту перепада давления в реакторе

В связи с этим авторами предложен ряд упрощенных физико-химических и математических моделей, описывающих процесс формирования отложений в активной зоне. Такие модели рассматривают наиболее значимые, по мнению авторов, факторы, влияющие на формирование и миграцию продуктов коррозии [12,13]. Физико-химической основой модели является зависимость переноса продуктов коррозии от температуры и величины pH_T теплоносителя, а также корреляция между скоростями образования продуктов коррозии (Fe) (после дезактивации парогенераторов) и их удалением из контура.

Моделирование изменения перепада давления осуществлялось на основе штатных данных с целью прогноза роста перепада давления и корректировки ВХР операторами АЭС для стабилизации ПДР с помощью регулирования концентраций KOH, H₂ и NH₃ и подробно описано нами в [12,13].

Целью нашего моделирования является прогноз роста перепада давления на основе эксплуатационных данных АЭУ и корректировки ВХР для его снижения для того, чтобы падение давления в реакторе держалось на устойчивом уровне.

В состав модели были включены.

1. Эксплуатационные параметры: тепловая мощность реактора и концентрация борной кислоты. В течение кампании происходит снижение концентрации борной кислоты и уменьшение мощности для снижения негативных последствий роста перепада давления.

2. Нормативные параметры ВХР:

ΣK^+ – суммарная концентрация щелочных металлов;

$\Delta \Sigma K^+$ – отклонение суммы концентраций щелочных металлов в пересчете на калий от верхней границы норматива предусмотренного СТО [1] Эта величина рассчитывается следующим образом:

$$\Delta \Sigma K^+ = \frac{\Sigma K, Na, Li^+_{изм} - K_{экр}^+_{верхняя граница СТ}}{K_{экр}^+_{верхняя граница СТ}} \quad (8)$$

$\lg(B/K)$ – десятичный логарифм отношения концентраций борной кислоты и калия, взятых в моль.

3. Параметры, определяющие окислительно-восстановительный потенциал системы: концентрации водорода и аммиака.

4. Параметры физико-химической модели массопереноса, характеризующие направление массопереноса:

pH_{300} – высокотемпературный водородный показатель, рассчитанный для температуры 300 °С.

S_{Fe} – растворимость железа (м агнетита) при 300 °С;

S_{Ni} – растворимость никеля (феррит никеля) при 300 °С;

– температурный градиент растворимости (ТГР) или логарифмический температурный градиент растворимости (ЛТГР) магнетита и феррита никеля, представляющие собой разность растворимостей при температуре 300 и 275 °С:

$$ТГР = \frac{S_{300}^{Fe} - S_{275}^{Fe}}{300 - 275} \quad (9)$$

$$ЛТГР = \frac{\lg S_{300}^{Fe} - \lg S_{275}^{Fe}}{300 - 275} 10^3 \quad (10)$$

Аналогично рассчитывается и температурный градиент растворимости никеля (нг/град).

Параметры рассчитывались в соответствии с методикой термодинамических расчетов, описанной в работах [24-27].

5. Параметры, характеризующие состав продуктов коррозии в теплоносителе:

– удельная активность ^{60}Co , характеризующая накопление долгоживущих ПК в контуре и удельная активность ^{58}Co , характеризующая массоперенос никеля, а также соотношение этих радионуклидов. По нашим наблюдениям и данным [28] активность, ^{58}Co является, кроме того, индикатором кипения в порах отложений и ускорения роста отложений (см. рис. 4);

– концентрации железа и никеля в теплоносителе.

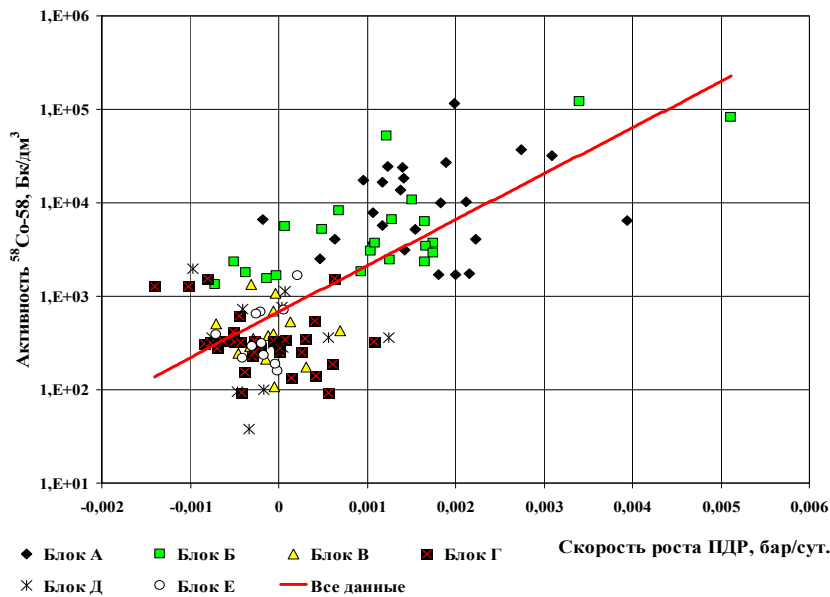


Рис. 4 – Корреляция между активностью теплоносителя на АЭС с ВВЭР и скоростью изменения перепада давления при p_{H300} 7,1-7,3

6. Параметры, учитывающие исходное состояние блока.

$\Delta P_{нач}^j$ – начальный перепад давления в k-ой кампании после j-го останова. Число остановов всегда больше числа кампаний. Это показатель косвенно учитывает массу ПК, находящихся в активной зоне. После каждого останова (в том числе и в середине кампании) за счет смыва ПК с АЗ происходит снижение перепада давления и после пуска перепад давления ниже, чем перед остановом, что необходимо учитывать;

$\Delta P_0^{(блок)}$ – значение перепада давления на блоке, которое определяется характеристикой блока и общим количеством ПК в контуре. Для 3-го блока эта величина составляет 2,68 кг/см²; для 4-го – 3,14 кг/см² (до расточки шайб).

$\frac{N_1 + N_2 + N_3}{N_4 + N_5}$ или $\lg\left(\frac{N_4 + N_5}{N_1 + N_2 + N_3}\right)$ – состав топливной загрузки.

N_i – количество тепловыделяющих сборок i-го года облучения.

При увеличении доли ТВС 4 и 5-го года облучения ΔP растет быстрее. Из приведенных параметров следует, что для уменьшения ПДР перед пуском реактора можно выгрузить кассеты 4-го и 5-го года, заменив их на свежие или отмытые от отложений ТВС [11].

Результаты моделирования изменения перепада давления на одном из блоков ВВЭР-440 приведены на рис. 5. Максимальное отклонение расчетных значений от фактических

составило 0,8 %, среднее 0,3 %.

Проверка показала, что полученная модель позволяет сделать прогноз изменения перепада давления без существенного увеличения ошибки на период до 2 месяцев, при условии стабильности параметров ВХР, мощности и расхода теплоносителя (см. рис. 6).

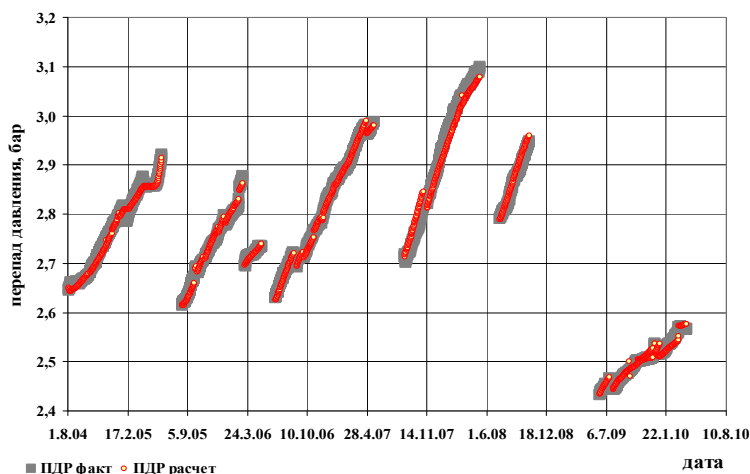


Рис. 5 – Изменение фактического и расчетного ПДР и мощности реактора блока ВВЭР-440

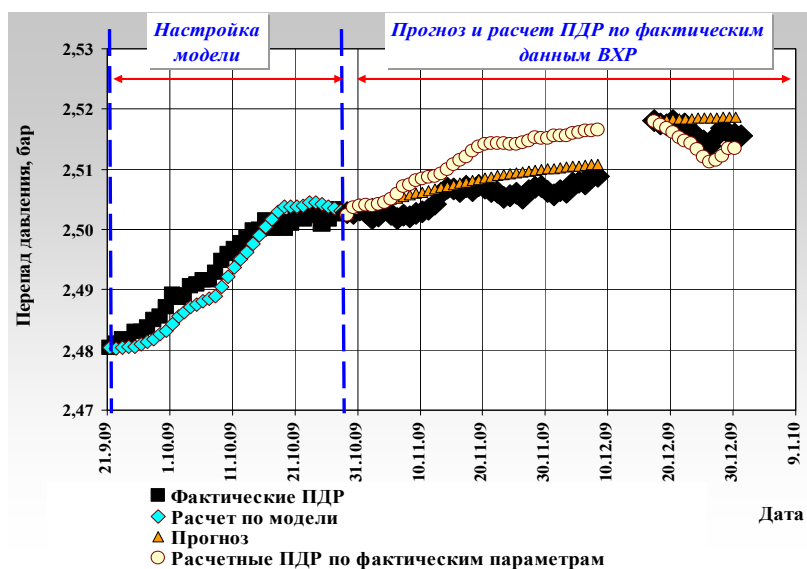


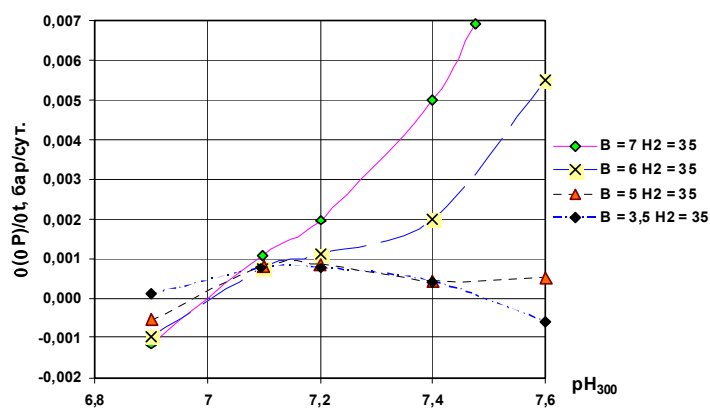
Рис.6 – Изменение фактического; расчетного и прогноза изменения ПДР на ВВЭР-440

Для настройки модели использовали данные предыдущих кампаний и этой кампании до 28.10.2009. Затем делали прогноз на 2 месяца, исходя из постоянных значений калия, аммиака и водорода, мощности и расхода теплоносителя. Концентрацию борной кислоты принимали линейно уменьшающейся во времени. После получения данных о фактических значениях ПДР и параметров модели, делали дополнительно расчет изменения ПДР.

Как показал анализ моделей, при расчетах целесообразно кампанию разделять на две половины (начала и конца кампании), для которых модели следует строить отдельно.

Помимо прогнозов, модель может быть использована для изучения влияния различных параметров ВХР на скорость изменения ПДР. На рис. 7 приведены расчетные значения скорости роста ПДР в зависимости от величины p_{H300} в начале (рис. 7а) и конце (рис. 7б) кампании.

а)



б)

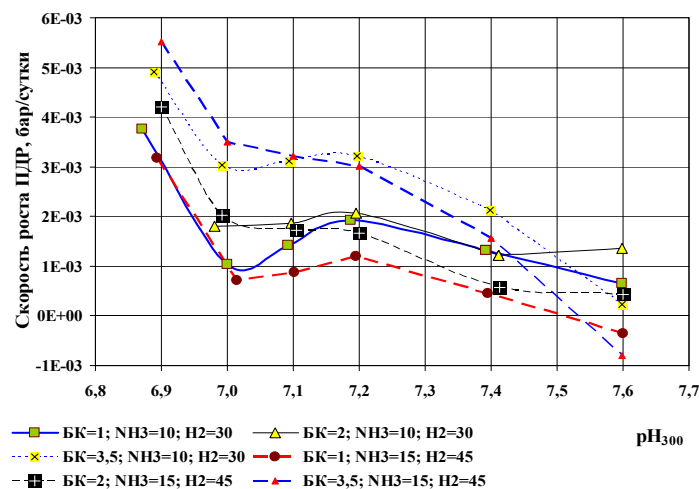


Рис. 7 – Расчетные значения скорости изменения ПДР в зависимости от величины pH₃₀₀ в а) начале и б) конце кампании

Расчетное влияние pH носит двойственный характер – в самом начале кампании увеличение pH ведет к увеличению скорости роста ПДР. По мере уменьшения концентрации борной кислоты зависимость приобретает характер с максимумом в области pH₃₀₀ ~ 7,2, что соответствует обычным представлениям о массопереносе. И действительно, в начале кампании, при концентрации борной кислоты до 5,5 г/л роста перепада давления практически не происходит, хотя согласно термодинамическим представлениям, осаждение магнетита при более низких pH предпочтительнее (рис. 8). При концентрации борной кислоты менее 5,5 целесообразно поддерживать более высокое значение pH.

Полученные расчетным путем результаты были подтверждены наблюдениями на ряде блоков ВВЭР-440. Суточные данные усреднялись на интервале 15-30 суток для получения сглаженной картины. Анализировались кампании с максимальным ростом ПДР на данном энергоблоке. Результаты показаны на рис. 9.

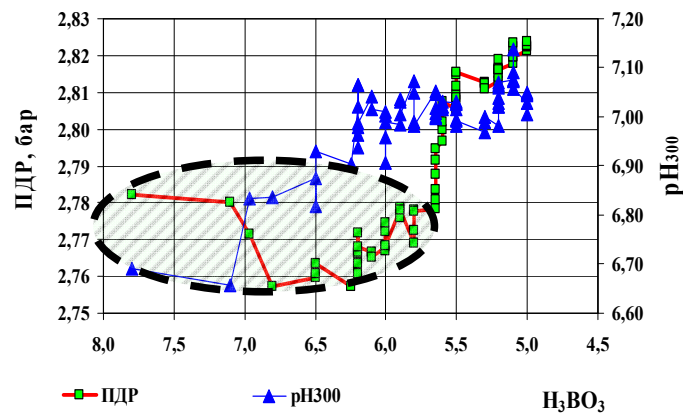


Рис. 8 – Изменение ПДР и pH_{300} в начале кампании (выделена область стабилизации ПДР)

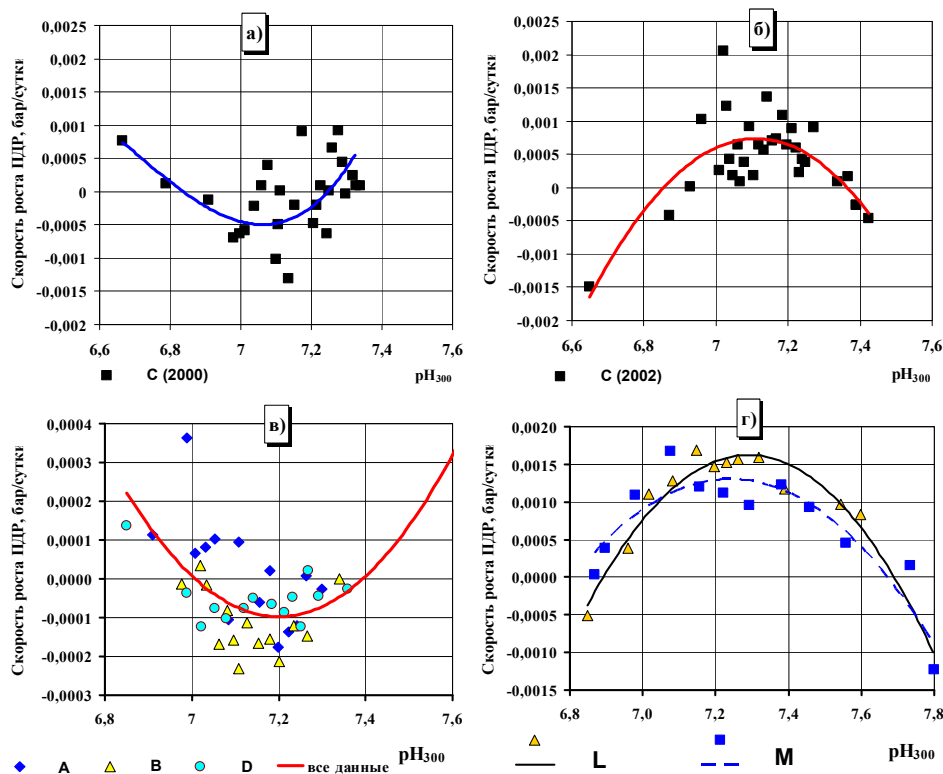


Рис. 9 – Характер влияния величины pH_{300} на скорость роста ПДР при классическом термодинамическом осаждении (а – кампания 2002 г. блока С; в – А, В и D блоки) и аномальном осаждении, предположительно, в условиях проявления эффекта АОА (б – кампания 2002 г. блока С; г – блоки L и M)²

Характер зависимости перепада давления от pH на блоках А–D (рис. 9а и 9в) вполне соответствует классической или термодинамической модели массопереноса, т.е. при $\text{pH}_{300} \sim 7,1$ отмечается минимальный рост ПДР. На блоке С в 2002 г. и на блоках L, M наблюдается обратная зависимость (рис. 9б, рис. 9г), т.е. с максимумом в области $\text{pH}_{300} 7,1\text{--}7,2$, причем суточная скорость роста ПДР на этих блоках оказалась существенно выше.

Характерные признаки таких кампаний:

² Суточные данные для рис. 9а и 9б усреднялись на интервале 15-30 суток для получения сглаженной картины. Для построения рис. 9в и 9г данные суточных замеров усреднялись группами по 60-100 значений для выявления тенденции изменения ПДР.

- сразу после пуска вплоть до концентрации борной кислоты ~ 5 г/л заметного роста ПДР не наблюдается, соотношение концентраций калия и бора, как правило, не позволяет поддерживать рН выше 7,0;

- после снижения концентрации борной кислоты и введения калия в пределах основного норматива при рН=7,0-7,2 происходит быстрый рост ПДР, причем темпы роста превышают прирост ПДР на блоках А-С, кроме 16 кампании (2002) блока С;

- после повышения рН во 2-ой половине кампании до рН свыше 7,4 темпы роста ПДР замедляются.

В начале кампании, при высоких концентрациях бора, возможно осаждение боратов щелочных металлов, поэтому более низкие значения рН препятствуют появлению эффекта АОА. Увеличение рН ведет к росту отложений. После снижения концентрации бора увеличение рН снижает вероятность осаждения продуктов коррозии (феррита никеля) и уменьшает скорость роста ПДР. Что и объясняет anomальное влияние рН в условиях, когда содержание ПК в теплоносителе многократно превышает предел их растворимости.

На рис 10 представлены линии pH_{300} в соответствии с принятым калий-боратным нормативом [1] для реакторов без коррозионно-стойкой наплавки корпуса. На зарубежных PWR верхний предел концентрации лития регламентируется скоростью коррозии применяемых циркониевых сплавов, которая увеличивается с ростом концентрации лития. При использовании калия такой проблемы нет, так как его концентрация на коррозию не влияет. Поэтому при снижении концентрации борной кислоты ниже 4 г/дм³ целесообразно было бы увеличить концентрации калия с выходом в зону Е, но сначала надо утвердить новый норматив, не ограничивающий концентрацию калия. Да и выведение такого количества калия в ходе эксплуатации из-за несовершенства систем очистки может вызвать затруднения. Поэтому представляется вполне приемлемым использование концентраций калия на уровне 25-28 мг/дм³ после снижения концентрации борной кислоты в начале кампании, что будет обеспечивать увеличение значений pH_{300} к концу кампании $>$ или $= 7,6$.

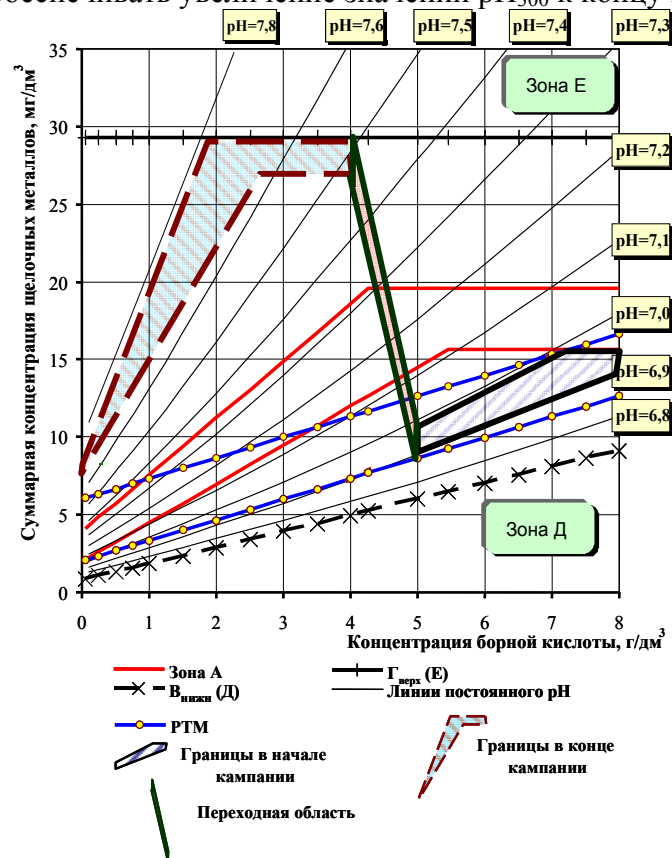


Рис.10 – Рекомендуемое изменение концентрации калия, обеспечивающего низкую скорость изменения ПДР (в пределах $\pm 0,005$ бар/сутки) при наличии условий, способствующих проявлению эффекта АОА

На рис. 10 также нанесены линии, соответствующие расчетным значениям концентрации щелочных металлов с минимальной скоростью изменения ПДР (в пределах $\pm 0,005$ бар/сутки) в зависимости от концентрации борной кислоты. В начале кампании, при концентрации борной кислоты до 5 г/кг, целесообразно выдерживать pH_{300} на уровне 6,8-6,9, а затем поднимать pH так чтобы к концу кампании он составил 7,7-7,8. В начале кампании значения концентрации калия и pH соответствуют приблизительно старому калий-боратному нормативу (РТМ), который также обозначен на рисунке.

Обсуждение результатов

1. В настоящее время нет ни одной российской публикации, посвященной методикам расчета роста отложений на поверхности ТВС в условиях высоких (свыше 320 °С температур и повышенного выгорания ТВС). Не проводились экспериментальные коррозионные исследования и выбор параметров водно-химического режима.

2. За рубежом имеется большой опыт эксплуатации высокотемпературных ТВС с повышенным выгоранием на реакторах типа PWR-1300. Как показали экспериментальные исследования теоретические расчеты, проведенные ранее за рубежом [3]:

занизили:

- реальную скорость коррозии материалов ТВС;
- реальную толщину отложений на ТВС.

не учли:

- изменения распределения отложений по длине ТВС;
- возникновение эффекта подкипания теплоносителя в верхней части ТВС;
- изменение тепловыделения по длине ТВС при увеличении слоя отложений.

3. Разработанные ранее в России методики расчета отложений на ТВС апробированы только для ТВС и условий эксплуатации ВВЭР-1000 и не могут быть использованы надежно для расчетов ВВЭР-1200 в виду отсутствия базы данных по термодинамическим константам при температуре оболочек твэлов и отсутствию учета изменения теплового и нейтронного потоков в условиях подкипания на поверхности твэлов.

4. В условиях принятой стратегии сооружения головных энергоблоков ВВЭР-2006 как серийных, когда отодвинута на будущее оптимизация некоторых проектных и конструкторских решений [29] создало поле для ближайшей волны модернизаций и усовершенствований проекта и делает необходимой доработку химических технологий для ВВЭР-1200.

Выводы

1. Проведен анализ причин возникновения явления роста перепада давления на реакторах ВВЭР. Разработана модель расчета и прогноза скорости изменения ПДР по термодинамическим и эксплуатационным данным.

Установлено, что:

1.1 Проведен анализ влияния эксплуатационных и водно-химических параметров на отклонения продуктов коррозии на поверхностях ТВС на реакторах ВВЭР-440. Установлено, что при избытке продуктов коррозии в контуре происходит неравномерное осаждение ПК на ТВС и возникает локальное подкипание теплоносителя (эффект АОА).

1.2 Анализ экспериментальных данных и модельный расчет показал, что в условиях эффекта АОА наблюдается обратная классической зависимости скорость роста ПДР от pH: в области pH 7,2-7,3 наблюдается максимальный рост ПДР, тогда как при более кислых pH (в начале кампании; до 2-4 недель после пуска) или более щелочных (ближе к концу кампании) скорость роста ПДР замедляется.

1.3 Предложенная модель обеспечивает прогноз изменения ПДР на 2 месяца без существенной ошибки.

1.4 ВВЭР-1200 вследствие высокого паросодержания теплоносителя (до 14 %) и отсутствия высокотемпературных фильтров с самого начала своей эксплуатации, подобно PWR-1300, будет подвержен эффекту АОА.

2. Для обеспечения безопасного функционирования топлива на ВВЭР-1200 может быть рекомендовано следующее:

2.1 Пассивация 1-го контура перед пуском.

2.2. Изменение способа поддержания оптимального ВХР.

2.2.1 Использование калий-водородного режима вместо аммиачного для предотвращения образования азотной кислоты в порах отложений при концентрировании примесей.

2.2.2. Использование обогащенной по ^{10}B борной кислоты или оксида гадолиния [10]. В настоящее время оксид гадолиния используется на АЭС в Индии.

2.2.3 Переход на особый режим поддержания калий-боратной зависимости при подозрении на проявление эффекта АОА (по увеличению активности ^{58}Co в теплоносителе).

2.3 Использование способов мягкой дезактивации для выведения продуктов коррозии из контура при останове и расхолаживании.

2.4 Создание специальных стендов (что уже делается или планируется во Франции, Южной Кореи) или использование существующих для изучения условий возникновения эффекта подкипания теплоносителя в условиях ВВЭР-1200 и средств подавления роста отложений.

2.5 Разработка расчетного кода оперативной оценки состояния ВХР и поверхностей твэлов, что актуально особенно при работе блоков в маневренном режиме.

Список литературы

1. СТО (стандарт организации) 1.1.1.02.005.0621-2007 «Водно-химический режим первого контура энергоблоков атомных станций с реакторами ВВЭР-440 без коррозионно-стойкой наплавки корпуса. Нормы качества теплоносителя и средства их обеспечения».

2. Зарембо В.И., Крицкий В.Г., Слободов А.А., Пучков Л.В. Растворимость магнетита в условиях восстановительной среды в воде АС при повышенной температуре // Атомная энергия, 1988, т. 64, вып. 3.

3. Frattini P., Blandford E., Hussey D., etc., "Modeling Axial Offset Anomaly". Proceedings of International Conference "Water Chemistry of Nuclear Reactor System", San Francisco, California, 11-14 oct 2004. CD disk, p. 455-461.

4. Rosenberg, R.J., Teräsvirta, R., Halin, M., Suksi, S., "Investigation of iron deposits on fuel assemblies of the Loviisa 2 VVER-440 reactor". In proc. «Water chemistry of nuclear reactor systems 7» Proceeding of the conference organized by the British Nuclear Energy Society and held in Bournemouth on 13-17 October 1996 British Nuclear Energy Society, London. p.27-33.

5. PWR fuel CRUD characterization and CIPS risk assessment. A case study on an ageing Swedish PWR unit // Jiaxin Chen, Bernt Bengtsson / 2nd Research Co-ordination Meeting (RCM) on "Optimisation of Water Chemistry Technologies and Management to ensure Reliable Fuel Performance at High Burnup and in Ageing Plants" (FUWAC) Convention Centre, Hotel GRT Grand, Chennai 600017, India.

6. EXPERIMENTAL VERIFICATION OF WATER CHEMISTRY INFLUENCE ON AOA // N. DONCEL (Fuel Product Engineering Department, ENUSA Industrias Avanzadas SA Santiago Rusinol, 12. 28040 Madrid – Spain); G. RUBIO (ASOCIACION NUCLEAR ASCOVANDELLOS II A.I.E.); M. NOVO (A.I.E. CCNNALMARAZ-TRILLO); P. MATA, B. REMARTINEZ (IBERDROLA GENERACION S.A.); J. DESHON (ELECTRIC POWER RESEARCH INSTITUTE); J. CHEN (STUDSVIK NUCLEAR AB).

7. "Rootcause Investigation of Axial Offset Anomalies," G, Sabol, J. Secker, J. Kormuth, H. Kunish, and D. Nuhfer, EPRI TR-108320, June 1997.

8. WWER-1000 Coolant Chemistry Improvement by Extended Fuel Cycles // Ivan Dobrevski / Institute for Nuclear Research and Nuclear Energy, Bulgarian Academy of Sciences, Sofia, Bulgaria, November 2007 / In "Second Research Coordination Meeting of the International Atomic Energy Agency's (IAEA's) Coordinated Research Project (CRP) on "Optimization of Water Chemistry Technologies and Management to Ensure Reliable Fuel Performance at High Burnup and

in Ageing Plants (FUWAC-2)", Chennai, India, 11-14 December 2007.

9. Margaret S. Chatterton. "PAPER REGULATORY PERSPECTIVES ON HIGH BURNUP FUEL ISSUES AND BURNUP EXTENSION" Proceedings in International Topic Meeting on Light Water Reactor Fuel Performance, USA, Park City, Utah, April 10-13 2000. CD version, p. 439-442.

10. Bo Cheng, David Smith, Ed Armstrong and oth. Water Chemistry and Fuel Performance in LWRs. Proceedings in International Topic Meeting on Light Water Reactor Fuel Performance, USA, Park City, Utah, April 10-13 2000. CD version, p. 64-81.

11. Imre NEMES (NPP Paks, Hungary) / Hydraulic anomaly and it's management on Paks NPP VVER-440 units in 2002-2003 // In Proc. "Fifth International Conference on WWER Fuel Performance, Modelling and Experimental Support", Albena, Bulgaria, Sep. 28 – Oct. 3, 2003.

12. Крицкий В.Г., Стяжкин П.С., Родионов Ю.А., Гаврилов А.В., Попугаева Е.В., Федоров А.И., Витковский С.Л., Щедрин М.Г., Галанин А.В. / Прогноз изменения перепада давления теплоносителя на реакторах ВВЭР-440 // Материалы 5 НТС "Проблемы и перспективы развития химического и радиохимического контроля в атомной энергетике" (Атомэнергоаналитика-2009), ФГУП "НИТИ им. А.П.Александрова", г.Сосновый Бор, Лен. обл., 22-24 сентября 2009 г., с. 347-355.

13. Крицкий В.Г., Родионов Ю.А., Березина И.Г., Федоров А.И., Витковский С.Л., Щедрин М.Г., Галанин А.В., Слободов А.А. / Прогноз роста отложений на ТВС реакторов ВВЭР-440 // Теплоэнергетика, т. 56, № 5, 2009, с. 387-389.

14. Бенедек П., Ласло А. Научные основы химической технологии. М.: Химия. 1970.

15. Овчинников Ф.Я., Голубев Л.И., Добрынин В.Д., Клочков В.И., Семенов В.В., Цыбенко В.М. / Эксплуатационные режимы водо-водяных энергетических ядерных реакторов // М., Атомиздат, 1977.- 280 с.

16. Исследование процесса образования отложения на твэлах водоохлаждаемых реакторов / Клочков Е.Р., Топорова В.Г. (ГНЦ РФ НИИАР) // Теплоэнергетика, № 12, 1996, с. 52-54.

17. Стырикович М.А., Полонский В.С., Г.В.Цвиклаури. Тепломассообмен и гидродинамика в двухфазных потоках атомных электрических станций // М., Наука. - 1982.- 370 с.

18. Крицкий В.Г., Березина И.Г. (ОАО "Головной институт "ВНИПИЭТ"), Калинин В.А., Осипов В.В. (НИЯУ «МИФИ») / Методический подход к прогнозу коррозионного поведения циркониевых сплавов в воде реакторов // Научно-техническая конференция ОАО "ТВЭЛ" "Ядерное топливо нового поколения для АЭС. Результаты разработки, опыт эксплуатации и направления развития" (НТК-2010) ОАО "ВНИИНМ" , г.Москва, 17-19.11.2010 г. Тезисы докладов, с. 38.

19. Influence of Operating and Water-Chemistry Parameters on Fuel Cladding Corrosion and Deposition of Corrosion Products on Cladding Surfaces / Vladimir G. Kritsky, Irina G. Berezina, Yury A. Rodionov // Nuclear Plant Chemistry Conference (The International Conference on Water Chemistry of Nuclear Reactor Systems) 3-7 October 2010, Quebec City, Canada, <http://npc2010.cns-snc.ca/> (Paper 8.02).

20. В.Г. Крицкий, И.Г. Березина, Ю.А. Родионов / Влияние эксплуатационных и водно-химических параметров на коррозию оболочек твэлов и отложения продуктов коррозии на поверхностях // V Международный ядерный форум "Безопасность ядерных технологий: Стратегия и экономика безопасности" 27 сент. – 1 окт. 2010, Материалы докладов, Санкт-Петербург, НОУ ИДПО АТОМПРОФ, с. 73-79

21. Kritsky, V.G., Berezina, I.G. / Influence of water chemistry on corrosion behavior of Zr+1%Nb alloy in NPP". 1998 JAIF International Conference on Water Chemistry in Nuclear Power Plants. WATER CHEMISTRY '98 October 13-16, 1998 Kashiwazaki, JAPAN.

22. Vladimir G. Kritsky, Irina G. Berezina, Yury A. Rodionov / Deposition of Steels Corrosion Products on Cladding Surfaces and Corrosion of Zirconium / Technical meeting on water chemistry and clad corrosion including fuel failures // Kyiv, Ukraine, 22-24 November, 2010.

23. Waterside corrosion of zirconium alloys in nuclear power plants. IAEA-TECDOC-996, January 1998.
24. Слободов А.А. Термодинамическое моделирование физико-химического состава много-компонентных систем в широкой области параметров состояния // Автореферат дисс. на соиск. уч. степени доктора хим. наук, спец. 02.00.04. СПб ГТИ // С.-Пб.- 2002, 40 с.
25. Слободов А.А., Зарембо В.И., Василенко Г.В., Алехин О.С. / Термодинамические модели теплоносителей и оптимизация норм водно-химических режимов для тепловых и атомных электро-станций // ЖПХ.-т.70, N 11.- с. 1847-1851
26. Слободов А.А., Зарембо В.И., Крицкий В.Г., Пучков Л.В., Седов В.М. Термодинамический анализ поведения теплоносителя кипящего реактора на основе растворимости системы Fe₃O₄ - H₂O - O₂ // Ж. прикл. хим.- т. 59, № 5.-1986, с. 1030-1036.
27. Крицкий В.Г. Проблемы коррозии и водно-химических режимов АС. // С.-Пб., СИНТО, 1996.- 264 с
28. Tigras A., Bretelly J-L., Decossin E. / EDF AOA experience: chemical and term hydraulic analyses. // In proc. conference "Water chemistry nuclear reactor system. San Francisco, 11-14 October 2004.
29. Асмолов В.Г., Семченко Ю.М. / К 30-летию пуска ВВЭР-1000 // "Атомная энергия", т. 108, вып. 5, 2010, с. 267-277.