

ХИМИЧЕСКИЙ КОНТРОЛЬ ТЕПЛОНОСИТЕЛЕЙ ТЯЖЕЛОВОДНЫХ СИСТЕМ РЕАКТОРА ПИК

Воронина Т.В. (НИЦ «Курчатовский институт – ПИЯФ», Россия)

Введение

В настоящее время в Петербургском институте ядерной физики им. Б.П. Константинова Национального исследовательского центра «Курчатовский институт» вводится в эксплуатацию высокопоточный исследовательский реактор ПИК. В состав реакторной установки ПИК входят два тяжеловодных контура: тяжеловодного отражателя (ТВО) и жидкостного регулирования (ЖР).

Контуры ТВО и ЖР являются системами, важными для безопасности, поэтому вопрос организации оптимального водно-химического режима (ВХР) и химического контроля теплоносителей этих двух систем реактора ПИК является актуальным. Это связано с тем, что наиболее частой причиной неплановых остановов (до 80 %) ядерных установок является коррозионное повреждение оборудования, обусловленное отклонениями в поддержании ВХР [1]. Важным условием обеспечения оптимального ВХР является грамотный и оперативный химический контроль. Кроме организации отбора проб теплоносителей и их лабораторного анализа на должном уровне, также требуется тщательное обоснование норм для каждого теплоносителя.

1. Принципы выбора контролируемых показателей тяжеловодных теплоносителей

Объем химического контроля тяжелой воды контура ТВО был установлен на основе проектных и эксплуатационных документов. Опыт, полученный на этапах энергопуска реактора, показал, что объем химического контроля тяжелой воды ТВО нуждается в незначительной корректировке. Объем химического контроля тяжелой воды контура ЖР существующими на РК ПИК документами установлен не был. Поэтому необходимо было до заполнения системы ЖР тяжелой водой разработать объем ее химического контроля.

При определении перечня контролируемых показателей учитывали:

- возможные источники поступления примесей в теплоноситель;
- возможные источники образования примесей внутри теплоносителя при эксплуатации реактора.

Для этого необходимо было знать:

- условия эксплуатации системы,
- объем теплоносителя,
- перечень конструкционных материалов,
- состав и объем газовой подушки,
- систему очистки.

При нормировании контролируемых показателей считали, что нормы одновременно должны быть:

- достаточными для обеспечения безопасной коррозионной ситуации в системах,
- достижимыми с учетом имеющихся технических возможностей реакторной установки.

В результате был разработан Регламент химического контроля водных теплоносителей и технологических сливов реактора ПИК, который определяет в настоящее время объем химического контроля всех теплоносителей реактора ПИК.

Основные параметры систем ТВО и ЖР в номинальном режиме приведены в таблице 1.

Таблица 1

Основные параметры систем ТВО и ЖР

Наименование параметра	Контур ТВО	Контур ЖР
Теплоноситель	D ₂ O (≥99,0%)	D ₂ O (≥90,0%)
Объем контура, м ³	25,2	2,6
Избыточное давление, МПа	0,3	1,3
Температура теплоносителя на входе в бак ТВО/ целевой зазор ЖР, °С	50	50
Температура теплоносителя на выходе из бака ТВО/ целевого зазора ЖР, °С	60	60
Газ в компенсаторе объема	Гелий	Азот
Конструкционные материалы	1. Нержавеющая сталь марки 12X18H10T 2. Нержавеющая сталь, циркониевые и алюминиевые сплавы	Нержавеющая сталь марок 12X18H10T и 08X18H10T
Система очистки	Выпарной аппарат и ионообменные фильтры	Выпарной аппарат и патронный перлитный фильтр

Следует сказать, что эти системы, использующие в качестве теплоносителя тяжелую воду, имеют заметные технологические отличия. Контур ТВО работает под гелиевой подушкой. Для химической очистки теплоносителя предусмотрена установка ХВО ТВО, в состав которой входят выпарной аппарат и ионообменные фильтры. Конструкционным материалом бака, оборудования, патрубков и трубопроводов ТВО является аустенитная нержавеющая сталь марки 12X18H10T. Конструкционным материалом экспериментальных устройств, размещенных внутри бака, – циркониевые и алюминиевые сплавы. Контур ЖР работает под азотной подушкой. Для химической очистки теплоносителя предусмотрена установка ХВО ЖР, в состав которой входят выпарной аппарат и патронный перлитный фильтр. Конструкционным материалом оборудования и трубопроводов ЖР является аустенитная нержавеющая сталь марок 12X18H10T и 08X18H10T.

Исходя из этих данных оценили основные источники поступления загрязнений в теплоносители ТВО и ЖР, которые даны в таблицах 2 и 3.

Таблица 2

Основные источники поступления загрязнений в теплоноситель ТВО

Вид загрязнения	Источники поступления	Контролируемые показатели
Растворимые примеси	Вода первичного заполнения и подпитки системы.	– удельная электрическая проводимость – показатель рD – массовая концентрация хлоридов, сульфатов, нитратов, фторидов – общая жесткость – окисляемость – перекись водорода/дейтерия
	Радиолиз.	
	Деструкция ионообменных смол ХВО ТВО.	
Продукты коррозии и нерастворимые примеси	Вода первичного заполнения и подпитки системы	– прозрачность – массовая концентрация общего железа – массовая концентрация алюминия – массовая концентрация меди – массовая концентрация кремния – объемная активность по продуктам коррозии
	Коррозия конструкционных материалов	
	Недомытые монтажные загрязнения	
Растворенные газы	Вода первичного заполнения и подпитки системы	– концентрация растворенного кислорода – концентрация растворенного водорода/дейтерия
	Радиолиз	

Таблица 3

Основные источники поступления загрязнений в теплоноситель ЖР

Вид загрязнения	Источники поступления	Контролируемые показатели
Растворимые примеси	Вода первичного заполнения и подпитки системы	– удельная электрическая проводимость – показатель рD – массовая концентрация хлоридов, сульфатов, нитратов, фторидов – общая жесткость – окисляемость – перекись водорода/дейтерия
	Радиолиз	
Продукты коррозии и нерастворимые примеси	Вода первичного заполнения и подпитки системы	– прозрачность – массовая концентрация общего железа – массовая концентрация меди – массовая концентрация кремния – объемная активность по продуктам коррозии
	Коррозия конструкционных материалов	
	Недомытые монтажные загрязнения	
Растворенные газы	Вода первичного заполнения и подпитки системы	– концентрация растворенного кислорода – концентрация растворенного водорода/дейтерия
	Радиолиз	

На основе опыта химического контроля теплоносителей, начиная с 2012 года (более 10 лет), было замечено, что между контролируемыми химическими показателями существуют зависимости. Поэтому при нормировании химических показателей

теплоносителей, как легководных, так и тяжеловодных, это было учтено. Так, удельная электрическая проводимость, которая является важнейшим показателем, характеризующим химическую чистоту теплоносителя, связана с диапазоном pH теплоносителя и содержанием в нем растворимых примесей. Электропроводимость любого раствора, в том числе тяжелой воды, может быть рассчитана по формуле:

$$\chi \text{ (мкСм/см)} = \sum_i a_i \cdot \lambda_i,$$

где: a_i – активность (концентрация) иона, моль/дм³;

λ_i – предельная молярная проводимость иона при температуре 25 °С,
 $\left(\frac{\text{мкСм} \cdot \text{см}^2}{\text{моль}} \right)$.

Причем влияние ионных примесей в пределах, установленных ПДК (50 – 100 мкг/дм³) на электропроводимость значительно ниже, чем влияние отклонения показателя pH от нейтрального значения 7,0.

Из опыта химического контроля на прошедших этапах энергопуска реактора ПИК были установлены следующие факты:

1) В существующих эксплуатационных документах для электропроводности теплоносителя первого контура было установлено значение $\chi \leq 2$ мкСм/см. С учетом того, что диапазон pH составляет 5,0 – 7,0 (это связано с использованием алюминиевых вытеснителей), предельно допустимое значение удельной электропроводности теплоносителя должно быть не менее 4 мкСм/см, так как по расчету, удельная электрическая проводимость идеально чистой воды при pH = 5,0 равна 3,6 мкСм/см только за счет ионов H⁺ и OH⁻. Аналогичное решение было принято и для теплоносителя контура ТВО, так как в тяжелой воде ТВО были расположены экспериментальные каналы, изготовленные из алюминиевых сплавов АД1 и АМг3. На рисунке 1 показаны зависимости удельной электропроводности легкой и тяжелой воды от показателя pH/pD, и хорошо видно их различие.

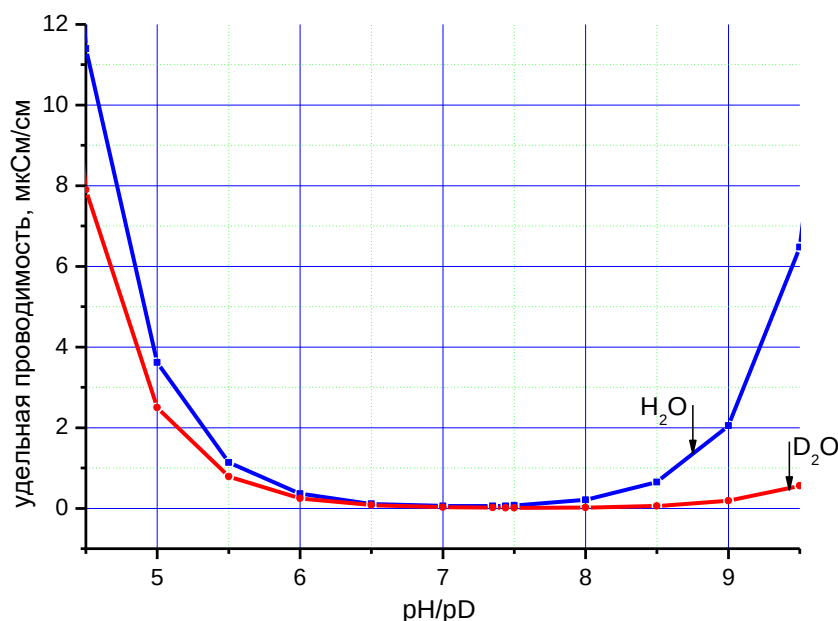


Рис. 1. Зависимость удельной электропроводности тяжелой и легкой воды от величины pH/pD

2) В тяжеловодном отражателе была замечена линейная зависимость между содержанием продуктов коррозии по железу и прозрачностью [2], которую демонстрирует рисунок 2.

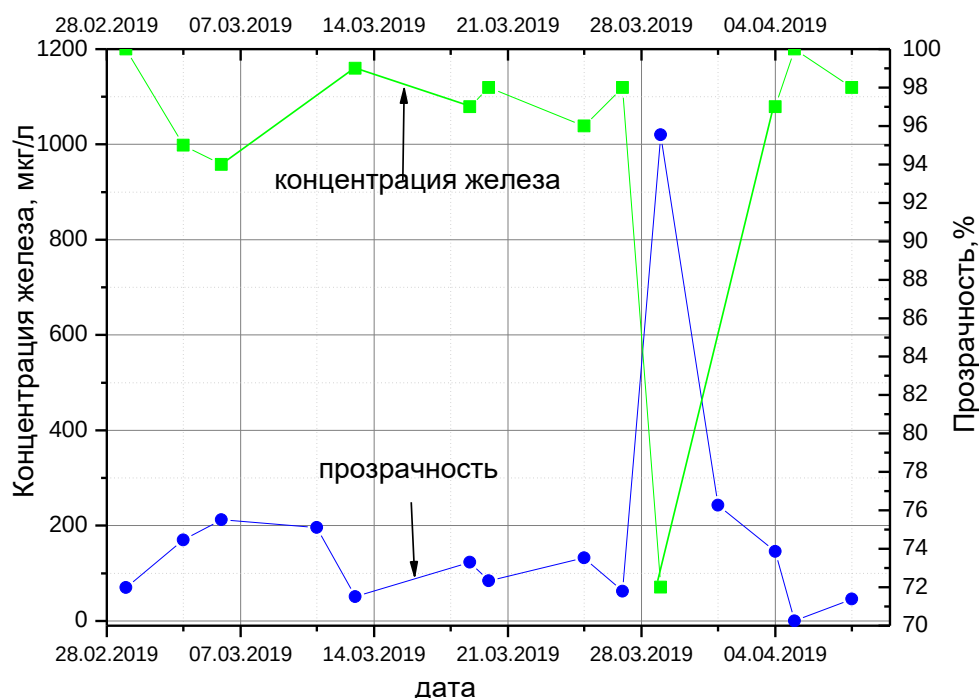


Рис. 2. Изменение прозрачности и концентрации железа в тяжелой воде во время слива с бака ТВО

2. Особенности нормирования химических показателей тяжеловодных теплоносителей

Масса молекулы D_2O на 11 % превышает массу молекулы H_2O . Это приводит к различиям в их физических, химических и биологических свойствах. Некоторые из них приведены в таблице 4.

Таблица 4

Сравнение физико-химических свойств H_2O и D_2O [3–5]

Показатель воды	Вода	
	H_2O	D_2O
Молекулярная масса, а.е.м.	18,01495	20,02751
Плотность при 25 °С, г/мл	0,99707	1,10449
Температура кипения при атмосферном давлении, °С	100,00	101,43
Температура плавления при атмосферном давлении, °С	0,000	3,813
Вязкость относительная при 25 °С	1,000	1,232
Константа диссоциации (ионное произведение воды)	$1,1 \cdot 10^{14}$	$1,35 \cdot 10^{15}$
Показатель преломления (6 438 А)	1,33149	1,32696
Подвижность ионов при 25 °С:	K^+	64,2
	Na^+	43,2
	Cl^-	65,2
	$(NO_3)^-$	61,6

Следовательно:

1. Тяжелая вода слабее ионизирована, чем легкая. Ионное произведение (константа ионизации) тяжелой воды равно $1,35 \cdot 10^{15}$, тогда как для легкой воды – $1,0 \cdot 10^{14}$. С учетом того, что теплоноситель тяжеловодный, контролировать целесообразно не pH, а pD. Нейтральный показатель pD для тяжелой воды равен 7,4 [3].
2. Подвижность (предельная молярная проводимость) ионов тяжелой воды D^+ и OD^- в 1,4 раза ниже, чем подвижность ионов легкой воды H^+ и OH^- [4]. Это приводит к тому, что удельная электропроводность идеально чистой тяжелой воды будет ниже, чем для идеально чистой легкой воды. Электропроводность абсолютно чистой легкой воды при нейтральном pH = 7,0 по расчету равна 0,055 (мкСм/см), а значение электропроводности абсолютно чистой тяжелой воды при нейтральном pD = 7,4 по расчету составляет 0,014 (мкСм/см).
3. Подвижность катионов – калия, натрия и др., анионов – хлоридов, нитратов и др. [5] в тяжелой воде ниже, чем в легкой в 1,2 раза. Исходя из этого можно утверждать, что при равном значении удельной электропроводности в тяжелой воде содержание растворимых примесей будет в 1,2 раза выше, чем в легкой воде.
4. Растворимость солей в тяжелой воде на 10 % меньше, чем в легкой [5].

На фотометрические и титриметрические измерения химических показателей тяжелой воды, такие как массовая концентрация железа, алюминия и меди, окисляемость и общая жесткость, отличия тяжелой и легкой воды не влияют. Поэтому на их нормировании это не должно сказываться. Для этих показателей были предложены нормы, такие же как для легководного теплоносителя первого контура реактора ПИК.

При кондуктометрических и потенциометрических измерениях необходимо учитывать особенности тяжелой воды. Поэтому лабораторный контроль тяжелой воды должен быть организован на специально выделенном для этих целей оборудовании (кондуктометре, pH-метре, хлоридомере и др.) Градуировку pH-метра и хлоридомера, контролирующего тяжелую воду, необходимо выполнять на тяжелой воде.

Контроль изотопного состава тяжеловодного теплоносителя должен включать в себя измерение концентрации дейтерия/протия, активности трития и активности долгоживущих продуктов коррозии.

3. Автоматизированный химический контроль тяжелой воды

Известно из практики, что при проектной эксплуатации тяжеловодных ядерных установок что значительная часть (до 40 %) дозовой нагрузки на персонал реактора обусловлена наличием трития. В результате все работы с тяжелой водой, включая химический контроль, становятся радиационно опасными. В связи с этим на реакторе ПИК была разработана и организована автоматизированная система контроля изотопного и химического состава тяжелой воды (далее АСПА ТВ) [6]. В отличие от существующих легководных систем автоматического химического контроля эта система обеспечит возврат тяжелой воды обратно в контур ТВО. На сегодняшний день отечественного аналога такой системы нет.

Основными недостатками лабораторного контроля тяжелой воды посредством ручного отбора проб в помещении химпробоотбора являются:

- отбор, транспортирование до лаборатории и выполнение анализа тритиевой тяжелой воды (проектной активностью до 2 Ки/кг) персоналом лаборатории, что может привести к дополнительной дозовой нагрузке на персонал и к загрязнению оборудования лаборатории;
- образование значительного количества тритиевых жидких радиоактивных отходов.

Эти недостатки будут устранены за счет использования автоматизированной системы. АСПА ТВ будет сигнализировать о выходе параметров тяжеловодного отражателя за пределы нормальной эксплуатации, повысит оперативность химического контроля и расширит возможности совершенствования водно-химических режимов тяжеловодных систем реактора ПИК.

В настоящее время система АСПА ТВ смонтирована и вводится в эксплуатацию. Она будет контролировать в on-line режиме восемь параметров теплоносителя:

- концентрация дейтерия a_D ;
- объемная активность трития c_T ;
- удельная электрическая проводимость;
- показатель pH;
- концентрация растворенного кислорода;
- концентрация растворенного водорода;
- мутность;
- концентрация хлорид-ионов.

Для контроля химических параметров D_2O , таких как удельная электропроводность, показатель pH, концентрация растворенного кислорода и концентрация растворенного водорода использованы отечественные проточные анализаторы ООО «ВЗОР», которые широко применяются на АЭС и имеют хорошие отзывы. Для измерения содержания хлоридов и мутности в проект включили также датчики отечественного производства: для измерения содержания хлоридов-ионов – хлоридомер (автоматический) ХА-06 производства ООО «ЭЛП», г. Санкт-Петербург; для контроля мутности – сигнализатор мутности ПОТОК – СМТ(Н) производства ООО «НПП «Аквастандарт» г. Севастополь. Для контроля изотопного состава тяжелой воды использованы фурье-спектрометр Matrix-F (производства Bruker, внесен в Реестр средств измерения РФ) и проточный радиометр Wilma (производства LabLogic, внесен в Реестр средств измерения РФ).

Используя АСПА ТВ для совершенствования водно-химического режима тяжеловодных систем, была выполнена работа по сравнению показаний ее проточных анализаторов на легкой и на тяжелой воде.

4. Экспериментальное определение разницы показаний анализаторов автоматизированной системы пробоотбора и анализа тяжелой воды на D_2O и на H_2O

4.1. Определение разницы в показаниях проточных кондуктометров при измерении удельной электропроводности легководных и тяжеловодных растворов с равным солесодержанием

Для определения разницы при измерении удельной электропроводности был собран лабораторный стенд, в котором были использованы проточные кондуктометры АСПА ТВ МАРК-602/1 для измерений и насос перистальтический LS-301 для организации циркуляции. Для работы было приготовлено 2 контрольных раствора NaCl с молярными концентрациями 0,01 и 0,001 М на легкой и тяжелой воде. 0,01 М раствор NaCl готовили весовым способом (из стандарт-титра) без приготовления промежуточного раствора. Раствор 0,001 моль/дм³ готовили из 0,01 М раствора NaCl. Контрольные растворы одной концентрации готовили в одних и тех же колбах. Ионные подвижности Na^+ и Cl^- в «легкой» воде были взяты из справочника [7]. Удельную электропроводность исходной чистой «легкой» воды ($<0,1$ мкСм/см) в расчете не учитывали. Контрольные растворы из тяжелой воды готовили аналогично. Перед началом работ используемую посуду промывали D_2O . Ионные подвижности Na^+ и Cl^- в

тяжелой воде были взяты из [5]. Удельную электропроводность исходной тяжелой воды в расчете учитывали. Полученные результаты даны в таблице 5.

Таблица 5

Сравнение результатов измерения удельной электропроводности H_2O и D_2O

КР*	Солесодержание, $NaCl$, г/дм ³	$\chi_{изм}$, мкСм/см		Разница, $\Delta \chi$, мкСм/см	Разница, $\sigma_{отн}$, %
		H_2O	D_2O		
КР 1	0,059	1160±23	964±19	196±30	17
КР 2	0,006	121±2	101±2	20±3	17

*КР – контрольный раствор, $\chi_{изм}$ – измеренная удельная электропроводность

Таким образом, экспериментально, с использованием проточных кондуктометров АСПА ТВ, показано, что при равном солесодержании удельная электропроводность растворов тяжелой воды ниже, чем «легкой» на 17 %. Это необходимо учитывать в дальнейшем, анализируя результаты химического контроля тяжелоходных теплоносителей. Так, при равном значении удельной электропроводности содержание ионных примесей в тяжелой воде будет в 1,17 (1,2) раза выше, чем в «легкой» воде [8].

4.2. Определение разницы в показаниях проточных хлориномеров при измерении легкоходных и тяжелоходных растворов с равным содержанием хлоридов

Для определения разницы при измерении концентрации хлоридов были использованы проточные хлориномеры АСПА ТВ ХА-06. В основе действия ХА-06 лежит потенциометрический способ определения малых концентраций хлорид-ионов в проточной ячейке с двумя одинаковыми хлорсеребряными электродами.

Для работы из государственного стандартного образца (ГСО хлорид-ионов № 7616-99) были приготовлены контрольные растворы: КР1 – КР3 на легкой воде и КР4 – КР6 на тяжелой воде. Растворы одной концентрации готовили в одних и тех же колбах. Для тяжелоходных и легкоходных растворов использовались разные емкости. Объем контрольного раствора составлял 1 дм³.

Градуировку ХА-06 выполнили по легкоходным контрольным растворам. Перед началом измерения тяжелоходных растворов первичный преобразователь анализатора (канал сравнения и канал измерения) предварительно промыли D_2O . Только после тщательной промывки, в канал измерения подавали тяжелоходные контрольные растворы. Результаты, полученные экспериментально для легкоходных и тяжелоходных контрольных растворов с известным содержанием хлоридов, даны в таблице 6 и на рисунке 3. Для «легкой» и тяжелой воды были получены линейные зависимости. Однако значения концентрации хлоридов, измеренные по легкоходной градуировке в контрольных тяжелоходных растворах анализатором ХА-06 были завышены на 20 %. Такое различие было ожидаемо. Градуировочные коэффициенты для «легкой» и тяжелой воды отличались: 1,07 – для легкой воды, 0,93 – для тяжелой воды [8].

Таблица 6

Сравнение результатов измерения хлориномеров ХА-06 на H_2O и D_2O

H_2O / D_2O	Концентрация контрольного раствора $C(KP)$, мг/дм ³	Измеренная концентрация $C_{изм}$, мг/дм ³		Разница $C_{изм} \pm \Delta C_{изм}$, мг/дм ³	Разница $\delta_{отн}$, %
		H_2O	D_2O		
КР1/КР4	50	51	66	15±10	29
КР2/КР5	200	199	239	40±30	20
КР3/КР6	800	809	912	103±100	13

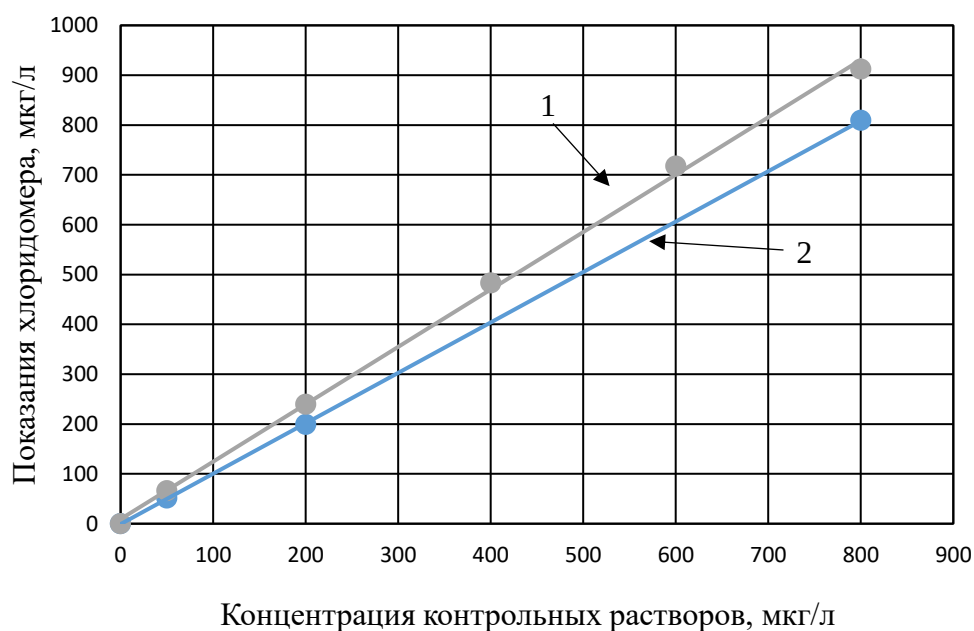


Рис.3. Сравнение концентрации тяжело- и легководных КР, полученных на ХА-06 по легководной градуировке: 1 – D2O; 2 – H2O

Поэтому градуировку хлоридамеров ХА-06 АСПА ТВ для контроля тяжелой воды ТВО необходимо выполнять только на тяжело-водных растворах. Тогда, при эксплуатации результаты измерений концентрации хлоридов на ХА-06 будут соответствовать содержанию хлоридов в тяжело-водном теплоносителе и не потребуют пересчета (в отличие от показаний кондуктометров при измерении удельной электропроводности).

Экспериментальное определение разницы рН/рD запланировано.

Заключение

На этапах энергопуска были выполнены следующие работы:

1. Откорректирован объем химического контроля для теплоносителя контура тяжело-водного отражателя.
2. Разработан объем химического контроля для теплоносителя контура жидкостного регулирования.
3. В лабораторных условиях на базе имеющихся анализаторов экспериментально установлена разница в показаниях проточных кондуктометров при измерении удельной электропроводности легко-водных и тяжело-водных растворов с равным солесодержанием и разница в показаниях автоматических хлоридамеров при измерениях концентрации хлоридов в легко-водных и тяжело-водных растворах.
4. На реакторе ПИК создана автоматизированная система пробоотбора и анализа тяжелой воды, которая позволит контролировать концентрацию дейтерия в тяжело-водном отражателе исследовательского реактора ПИК в режиме on-line и одновременно обеспечит возврат тяжелой воды обратно в контур ТВО, повысит оперативность химического контроля, исключит человеческий фактор из технологического контроля, снизит дозовую нагрузку на персонал лаборатории реактора и расширит возможности совершенствования водно-химических режимов тяжело-водных систем реактора ПИК.

Список литературы

1. В.Г. Крицкий. Проблемы коррозии и водно-химических режимов АЭС, СПб, 1996 г, 263 с.
2. Т.В. Воронина. «Совершенствование водно-химического режима контура жидкостного регулирования реактора ПИК». Научно-технический сборник «Технологии обеспечения жизненного цикла ЯЭУ». 2021. №1 (23). С. 50 – 61.
3. Б.В. Некрасов. Основы общей химии, 1965 г., С. 534.
4. Киршенбаум И. Тяжелая вода. М.: Издательство иностранной литературы, 1953. 437 с.
5. Stefanescu I., Chitu, A. Measuring the pD of heavy water solutions. Scientific Symposium on Advances in Cryogenics and Isotope Separation, Calimanesti (Romania); 1996; 52 p.
6. Т.В. Воронина, Д.Ю. Тугушева. «Автоматизированная система пробоотбора и анализа тяжелой воды на реакторе ПИК». Журнал Энергетик, 2020, №4, С. 20–22.
7. Краткий справочник физико-химических величин. СПб: Иван Федоров, 2003, 240 с.
8. Т.В. Воронина, П.А. Григорьев, А.А. Каверзина, М.Ю. Климов. «Автоматизированная система пробоотбора и анализа тяжелой воды на реакторе ПИК». Сборник докладов 15 Международной школы молодых ученых и специалистов имени А.А. Курдюмова «Взаимодействие изотопов водорода с конструкционными материалами» (IHISM-2022), 2023, г. Саров, ИПЦ ФГУП «РФЯЦ-ВНИИЭФ», с. 240–259.