

ХИМИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ АТОМНОЙ ЭНЕРГЕТИКИ И ИХ РЕШЕНИЯ

По идеям и под руководством
проф. Л. Н. Москвина

Том 2

Химико-технологические аспекты
эксплуатации ЯЭУ

Санкт-Петербург
2024

УДК 621.039
ББК 31.4
Х46

Рецензенты:
академик РАН, Московский государственный университет
Ю. А. Золотов
д. т. н., НИТИ им. А. П. Александрова
В. А. Василенко

Авторы:
Б. А. Гусев, В. Н. Епимахов, А. А. Ефимов,
Л. Н. Москвин, О. Ю. Пыхтеев

Х46 **Химические проблемы атомной энергетики и их решения. По идеям и под руководством проф. Л. Н. Москвина. Том 2. Химико-технологические аспекты эксплуатации ЯЭУ.** / Б. А. Гусев, В. Н. Епимахов, А. А. Ефимов, Л. Н. Москвин, О. Ю. Пыхтеев. Под общ. ред. Л. Н. Москвина.— СПб.: Издательство ВВМ, 2024, 364 с.

ISBN 978-5-6050889-2-9 (т. 2)

ISBN 978-5-6050889-0-5

Второй том коллективной монографии «Химические проблемы атомной энергетики и их решения», посвящен химико-технологическим аспектам эксплуатации объектов атомной энергетики, включая решение проблем, связанных с процессами общей коррозии внутриконтурного оборудования, его предпусковых промывок и дезактивации, переработки и отверждения жидких радиоактивных отходов.

Для студентов и аспирантов, обучающихся на кафедрах радиохимии классических университетов и на кафедрах атомно-энергетических специализаций технических университетов, а также для научных сотрудников научно-исследовательских институтов атомно-энергетического профиля и для эксплуатационного персонала объектов атомной энергетики.

ISBN 978-5-6050889-2-9 (т. 2) © ФГУП "НИТИ им. А. П. Александрова", 2024
ISBN 978-5-6050889-0-5 © Авторы, 2024

*Памяти ученика и коллеги
генерального директора
НИТИ им. А. П. Александрова
О. Ю. Пыхтеева
посвящается*



(1965–2023 гг.)

«Широко простирает химия руки свои в дела человеческие»

М. В. Ломоносов

Рецензия
на второй том коллективной монографии
«Химические проблемы атомной энергетики»—
«Химико-технологические аспекты эксплуатации ЯЭУ»
по идеям и под руководством проф. Л. Н. Москвина

2-й том настоящей монографии является логичным дополнением к 1-му тому, посвященному проблемам химико-технологического контроля на ЯЭУ и включающего две части, в которых соответственно рассматриваются подходы к организации химико-аналитического и радиохимического контроля при эксплуатации ЯЭУ.

2-й том открывает 3-я часть: «Общая коррозия сталей и её проявления в контурах ЯЭУ и ТЭУ», которая включает результаты лабораторного и автоклавного моделирования процессов общей коррозии сталей и результаты их натурных исследований на действующих АЭС и стендах-прототипах ЯЭУ транспортного назначения.

В приведенных результатах наибольший интерес представляют сведения о сделанных авторами монографии двух открытиях. Первым из них явилось объяснение механизма образования защитных коррозионных пленок на поверхности сталей, как гетерогенной реакции среди соединений железа (III), растворенных в водных теплоносителях, с атомами железа в поверхностном слое сталей.

Вторым открытием явилось установление механизма образования внутриконтурных рыхлых отложений, включающих в свой состав долгоживущие активированные продукты коррозии (ПК), в первую очередь, ^{60}Co , что приводит к ухудшению радиационной обстановки в зоне обслуживания ЯЭУ в стояночных режимах.

Оба открытия имеют целый ряд важных практических следствий, положенных в основу оригинальных химических технологий.

Логичным продолжением части 3 является 4-я часть, посвященная химическим технологиям предотвращения и нивелирования негативных последствий процессов общей коррозии сталей в контурах ЯЭУ на основании сделанных открытий. Эта часть включает описание направленного оксидирования поверхностей стали как заключительной стадии химических промывок и дезактивации 1-х контуров ЯЭУ, что обеспечивает снижение скорости их коррозии на последующих этапах эксплуатации ЯЭУ.

С целью снижения эффекта ухудшения радиационной обстановки в зоне обслуживания расхоложенных ЯЭУ предложена технология введения в теплоноситель 1-х контуров солей алюминия, не имеющего радиационно опасных продуктов активации и способного замещать атомы кобальта в твердофазных ПК на стадии их образования.

Важное место в 4-й части занимают проблемы очистки 1-х контуров ЯЭУ от радиоактивных загрязнителей, включающие усовершенствованные варианты технологий дезактивации и в частности безрегентную «дезактивацию на ходу», включая стадии сброса рыхлых отложений ПК в теплоноситель в переходных режимах работы реактора и последующую его очистку от взвесей ПК.

Особая эффективность этой технологии проявляется при использовании на стадии очистки теплоносителя разработанного авторами монографии оригинального метода высокоградиентной магнитной фильтрации.

Наконец, последняя 5-я часть посвящена одной из важнейших эксплуатационных проблем ЯЭУ: переработке жидких радиоактивных отходов и отверждения их концентратов с акцентом на решение этой проблемы при эксплуатации ЯЭУ транспортного назначения.

Все приведенные в монографии материалы обосновываются большим объемом экспериментальных результатов, полученных как при моделировании изучаемых процессов, так и в натуральных условиях на действующих объектах атомной энергетики. .

Герой РФ, д. т. н. профессор В. А. Василенко,
НИТИ им. А. П. Александрова

Предисловие

Среди возможных подходов к продлению ресурса ядерных энергетических установок (ЯЭУ) и улучшению радиационной обстановки в зоне их обслуживания наиболее заманчивым с точки зрения минимизации материальных затрат и обеспечения максимального ресурса является снижение скорости коррозии конструкционных материалов в водных теплоносителях за счёт направленного создания оксидных защитных пленок на внутриконтурных поверхностях сталей, как основного конструкционного материала объектов ядерной энергетики, с одновременным ограничением вовлечения долгоживущих радионуклидов коррозионного происхождения в состав формирующихся в первых контурах твердофазных продуктов коррозии, образующих рыхлые отложения на внутриконтурных поверхностях оборудования. Обе проблемы в течение долгого времени не находили решения из-за отсутствия понимания, лежащих в их основе процессов.

Сделанные авторами настоящей монографии еще в начале 80-х годов XX-го века два открытия позволили найти объяснения этим процессам и подходы к нивелированию их негативных последствий, а соответственно и изменить подходы к поиску технологических решений, направленных на продление ресурса внутриконтурного оборудования. Во-первых, было установлено, что «строительным материалом» для образования защитных коррозионных пленок, образующихся на поверхности сталей, являются соединения железа III, находившиеся до этого в теплоносителе в растворенном состоянии. Вторым важным с точки зрения практических следствий открытием явилось установление закономерностей образования в 1-х контурах ЯЭУ рыхлых коррозионных отложений, согласно которым их примесный состав, включающий долгоживущие радионуклиды, и в первую очередь ^{60}Co , определяется прекурсорами образования взвешенных частиц ПК гетерополиядерными продуктами гидролиза ионов элементов, входящих в их состав. Откуда следует, что для того, чтобы исключить захват долгоживущих радионуклидов взвесьями ПК необходимо предотвратить их вхождение в состав прекурсоров. Оба открытия стали возможными благодаря выбранной методологии проведения исследований коррозионных процессов в ЯЭУ.

Наряду с исследованиями на реальных объектах была предложена и практически реализована схема лабораторного и автоклавного моделирования происходящих в ЯЭУ внутриконтурных коррозионных процессов.

Практическими следствиями сделанных открытий явились установленные возможности:

- нахождения оптимальных условий для направленного оксидирования стальных поверхностей внутриконтурного оборудования;
- обоснованного выбора корректирующих добавок в теплоносители, способствующих снижению скорости коррозии;
- оптимизации составов промывочных растворов при проведении предпусковых послемонтажных и послеремонтных промывок контуров и дезактивации внутриконтурного оборудования и трубопроводов;
- снижения содержания кобальта-60 и других долгоживущих АПК в составе отложений продуктов коррозии, образующихся в 1-х контурах ЯЭУ и определяющих радиационную обстановку в зоне их обслуживания в стояночных режимах.

В предлагаемой монографии обобщены результаты исследований, которые привели авторов к обоим открытиям и послужили предпосылками нахождения технологических решений, направленных на продление ресурсов ЯЭУ и обеспечения их радиационной безопасности. В качестве иллюстраций практических следствий сделанных открытий приводятся результаты внедрения разработанных на их принципах технологий на действующих объектах атомной и тепловой энергетики.

Перечисленные сведения вошли в 3-ю часть, которая открывает 2-й том настоящей монографии. Логическим продолжением 3-ей части является 4-я, посвященная рассмотрению основополагающих принципов и собственно технологий, решающих проблемы предотвращения и нивелирования негативных последствий общей коррозии в контурах ЯЭУ и ТЭУ.

5-я заключительная часть посвящена проблемам переработки жидких радиоактивных отходов, образующихся при эксплуатации ЯЭУ, начиная с обоснования концепции автономной переработки ЖРО на объектах ТЯЭУ и заканчивая описанием технологических

решений для практической реализации положений этой концепции, и результатов их внедрения на базах Северного и Тихоокеанского флотов.

Разделы 3.1–3.6 написаны совместно с д.т.н. А. А. Ефимовым, введение, разделы 3.1–3.6 совместно с к.х.н. О.Ю. Пыхтеевым, разделы 3.6, 4.1–4.4 совместно с д.т.н. Б.А. Гусевым, разделы 5.1–5.3 совместно с д.х.н. В.Н. Епимаховым

Профессор Л. Н. Москвин

Перечень использованных сокращений

| | |
|------|---|
| АЗ | – активная зона |
| АПК | – активированные продукты коррозии |
| АЭС | – атомная электростанция |
| БВ | – бассейн выдержки |
| БО | – байпасная очистка |
| БС | – барабан-сепаратор |
| ВВЭР | – водо-водяной энергетический реактор |
| ВХР | – водно-химический режим |
| ГЦН | – главный циркуляционный насос |
| ЖРО | – жидкие радиоактивные отходы |
| ИОС | – ионообменные смолы |
| КМПЦ | – контур многократной принудительной циркуляции |
| КМС | – конверсионная мессбауэровская спектроскопия |
| КПТ | – конденсатно-питательный тракт |
| КО | – компенсатор объема |
| МС | – мессбауэровская спектроскопия |
| ОТВС | – облученная тепловыделяющая сборка |
| ОЯТ | – отработанное ядерное топливо |
| ПД | - продукты деления |
| ПГ | – парогенератор |
| ПК | – продукты коррозии |
| ППР | – планово-предупредительный ремонт |
| РАО | – радиоактивные отходы |
| РБ | – радиационная безопасность |
| РБМК | – реактор большой мощности канальный |
| РСА | – рентгеноструктурный анализ |
| ТВС | – тепловыделяющие сборки |
| ТЭС | – тепловая электростанция |
| ТЭУ | – тепловые энергетические установки |
| ЭДТК | – этилендиаминтетрауксусная кислота |
| ЯЭУ | – ядерная энергетическая установка |

Раздел 3. Общая коррозия сталей и ее проявление в контурах ЯЭУ и ТЭУ

Введение

Как уже отмечалось в 1-м томе настоящей монографии, объекты атомной энергетики являются радиационно-опасными. При этом проявление радиофобии особенно усилилось после Чернобыльской катастрофы и аварии на японской АЭС «Фукусима». Поэтому при создании новых объектов с ЯЭУ особое внимание уделяется проблемам повышения надежности и безопасности ЯЭУ. Среди них не последнее место занимают проблемы, связанные с коррозией конструкционных материалов и, в первую очередь, с коррозией оборудования и трубопроводов первых контуров. Как известно, в понятие «надежность» входит не только безотказность работы, но также долговечность (ресурс) и ремонтпригодность оборудования ЯЭУ [1]. Таким образом, надежность работы оборудования в значительной степени определяется сохранением работоспособности конструкционных материалов в условиях протекания внутриконтурных коррозионных процессов при эксплуатации ЯЭУ.

Отрицательное влияние коррозии в контурах ЯЭУ проявляется через деградацию полезных свойств конструкционных сталей и через образование на теплопередающих поверхностях эксплуатационных отложений, а в случае первых контуров ещё одним её отрицательным последствием является накопление активированных продуктов коррозии, как на поверхностях оборудования, так и в объеме потоков теплоносителя. К деградации полезных свойств конструкционных материалов преимущественно приводит развитие локальных видов коррозии [2–4], ко второму и третьему следствиям — процессы общей (равномерной) коррозии сталей, дополненные в случае ЯЭУ активацией продуктов коррозии в активной зоне реактора [5–7].

Независимо от вида коррозии для предотвращения вызываемых ею негативных последствий необходимо понимание механизмов коррозионных процессов. Причём, если в случае локальных видов коррозии в первую очередь важно понимание собственно процесса коррозии в буквальном смысле этого слова, как разрушения стали, то в случае общей коррозии разрушение за счёт ионизации атомов

металла, проявляющееся в утоньшении стальных конструкций, является лишь одним из сравнительно малозначимых следствий протекания коррозионных процессов. В случае общей коррозии более значима целая цепочка взаимосвязанных химических превращений переходящих в раствор ионов металлов в результате окисления, гидролиза, полимеризации, оляции и оксоляции с образованием твёрдофазных продуктов коррозии в виде защитных коррозионных плёнок и (или) отложений на внутренних поверхностях оборудования и трубопроводов.

Общепринятые теоретические представления о процессе общей коррозии, как правило, ограничиваются стадией ионизации атомов металла, рассматриваемой с электрохимической точки зрения, и констатацией самого факта образования твёрдофазных продуктов коррозии в конечном итоге [2, 3] без объяснения механизма их образования. Следствием подобных подходов к объяснению процесса общей коррозии и его последствий являлись эмпирические решения при выборе водно-химических режимов ЯЭУ, технологий предпусковых и послеремонтных промывок контуров.

Настоящая монография концептуально отличается от всех предыдущих, посвящённых проблемам коррозии сталей в контурах ЯЭУ, детальным рассмотрением химических превращений продуктов коррозии в водных теплоносителях и на межфазных границах теплоноситель—сталь. Основное внимание уделено гидролитическим превращениям ионов железа (III), как основной примеси в теплоносителях, появляющейся в них вследствие процесса растворения сталей и последующего окисления ионов железа (II). Последнее связано с тем, что процессы гидролитической полимеризации железа (как основного элемента конструкционных сталей) в присутствии легирующих элементов (Cr, Ni, Mn и др.) определяют направленность протекания процессов химических превращений продуктов коррозии и, как следствие, конечные формы их существования в контурах ЯЭУ и, соответственно, коррозионную обстановку в них в целом.

С позиций развиваемых физико-химических представлений о внутриконтурных коррозионных процессах обосновываются подходы к выбору новых технологических решений, направленных на совершенствование водно-химических режимов и продление ресурса оборудования за счет создания условий, обеспечивающих его защиту

от коррозии, и, как следствие, повышение надежности и безопасности эксплуатации ЯЭУ в целом на всем протяжении их жизненного цикла: от пуска до снятия с эксплуатации. Кроме того, авторы полагают, что подобная информация окажется полезной для создания алгоритмов расчетных кодов массообмена и гидродинамики в системах безопасности действующих и строящихся ЯЭУ. Важна она и на этапе проектирования ЯЭУ, хотя вплоть до настоящего времени проектанты, как правило, не уделяют проблемам коррозии должного внимания, оставляя их решение эксплуатационному персоналу.

Выявление закономерностей внутриконтурных коррозионных процессов и химических превращений продуктов коррозии в случае первых контуров позволило найти обоснованные подходы к повышению уровня радиационной безопасности при обслуживании 1-х контуров ЯЭУ. Последнее особенно важно в связи с введением новых, более жестких норм, ограничивающих пределы годовой эффективной дозы для обслуживающего персонала величиной 20 мЗв [8]. Активированные продукты коррозионного происхождения (^{59}Fe , ^{60}Co , ^{54}Mn , ^{51}Cr и др.) в контурах ЯЭУ являются одним из основных источников облучения персонала. Установленные закономерности химических превращений ПК в 1-х контурах ЯЭУ явились свидетельством того, что поиски условий улучшения радиационной обстановки в зоне воздействия ЯЭУ оказываются непосредственно связанными с проблемой повышения стойкости сталей, входящих в состав конструкционных материалов 1-х контуров в отношении общей коррозии, а также с возможностью влиять на направленность химических превращений продуктов коррозии в водном теплоносителе в сторону предотвращения вхождения долгоживущих радионуклидов коррозионного происхождения в состав конечных твердофазных продуктов коррозии железа, образующих отложения на внутренних поверхностях оборудования 1-х контуров [9].

Учитывая сложность, а иногда и невозможность изучения коррозионных процессов непосредственно в контурах ЯЭУ, сведения о направленности и общих закономерностях химических превращений ПК преимущественно получены на основании результатов лабораторных исследований и автоклавного моделирования изменения форм существования первичных (ионных) форм продуктов коррозии в водных средах вплоть до образования твердофазных соединений

в жидкой фазе и оксидных пленок на контактирующих с водой поверхностях металла (замкнутая система «сталь — водный теплоноситель»).

Для подтверждения адекватности результатов лабораторных исследований реальным процессам в контурах ЯЭУ и в подтверждение необходимости более тщательного наблюдения за коррозионными процессами при эксплуатации ЯЭУ обоснована необходимость проведения «коррозионного мониторинга», который рассматривается как методологический подход к наблюдению за коррозионными процессами в контурах ЯЭУ и к направленному регулированию фазового, химического и радионуклидного состава конечных твердофазных продуктов коррозии в них.

С учетом вышесказанного необходимо констатировать, что атомная энергетика относится к числу межотраслевых областей науки и техники. Физические законы, лежащие в основе процесса выработки энергии, дополняются сведениями из разных областей химии: аналитической, которая потребовалась для решения проблем осуществления химико-аналитического контроля; электрохимии, на принципах которой попытались построить теорию процессов коррозии; неорганической, необходимость в которой возникла в связи с новыми подходами к объяснению закономерностей коррозионных процессов и, наконец, наиболее широко представленной в атомной энергетике, радиохимии, на принципах которой осуществляется радиохимический контроль за функционированием ЯЭУ (см. Ч. 2 Т. 1) и решаются технологические проблемы дезактивации реакторного оборудования, а также переработки ЖРО. Вклад тех или иных областей химии в развитие атомной энергетике неоднозначен и постоянно изменяется. Достаточно отметить, что до недавнего времени объяснение механизма процесса общей коррозии с электрохимических позиций казалось незыблемым, а в настоящей монографии будет доказываться несостоятельность подобного подхода, связанная с изменившимися представлениями о самом процессе коррозии [9].

Если согласно ГОСТ 5272: «коррозия — разрушение (разъедание, распад) металлов под воздействием внешней среды», то с позиций современных представлений, изложенных в ИСО-8044: «коррозия — физико-химическое взаимодействие между металлом и средой, в результате которого изменяются свойства металла и часто происходит

ухудшение функциональных характеристик металла, среды или включающей их технологической системы». Соответственно изменилась и терминология, используемая при описании процессов коррозии (Табл. 3.1).

Таблица 3.1. Сопоставление терминов по ИСО с ранее принятыми по ГОСТ [9]

| ИСО 8044 | | ГОСТ 5272 | |
|----------------------|--|--------------------|---|
| Термин | Определение | Термин | Определение |
| Коррозия | Физико-химическое взаимодействие между металлом и средой, в результате которого изменяются свойства металла и часто происходит ухудшение функциональных характеристик металла, среды или включающей их технологической системы | Коррозия | Разрушение металла вследствие химического и электрохимического взаимодействия с коррозионной средой |
| Коррозивный агент | Вещество, которое в случае контакта с корродирующим металлом реагирует с ним | - | - |
| Коррозивная среда | Среда, содержащая, по меньшей мере, один коррозивный агент | Коррозионная среда | Среда, в которой происходит коррозия металла |
| Коррозионная система | Система, включающая один или более металлов и все компоненты среды, которые могут влиять на коррозию | - | - |
| Коррозивность | Способность среды вызывать коррозию в данной коррозионной системе | - | - |
| Продукт коррозии | Вещество, образовавшееся в результате коррозии | Продукты коррозии | Химические соединения, образующиеся в результате взаимодействия металла и коррозионной среды |

| | | | |
|------------------------|---|----------------------------|---|
| Коррозионный эффект | Изменение в любой части коррозионной системы, вызванное коррозией | - | - |
| Коррозионная стойкость | Способность металла противостоять коррозии в данной коррозионной системе | Коррозионная стойкость | Способность металла сопротивляться коррозионному воздействию среды |
| Защита от коррозии | Внесение в коррозионную систему изменений, уменьшающих коррозионную порчу | Противокоррозионная защита | Процессы и средства для уменьшения или прекращения коррозии металла |

Среди отмеченных в табл. 3.1. изменений в терминологии наиболее принципиальным является изменение в смысле самого понятия «коррозия», которое и явилось отправной точкой в методологии проведенных исследований и в представлении материалов этого раздела монографии.

3.1. Внутриконтурная коррозия сталей на объектах атомной и тепловой энергетики

3.1.1. Виды и механизмы коррозии конструкционных сталей при контакте с водными теплоносителями

При создании ЯЭУ максимально использовался накопленный ранее опыт тепловой энергетики. В первую очередь, это касается выбора конструкционных материалов и корректирующих добавок реагентов в теплоносители, снижающие их коррозионную агрессивность (коррозионную агрессивность). Однако, специфические особенности функционирования ЯЭУ, проявляющиеся в наличии мощного нейтронного излучения в активной зоне реактора, вызывающего активацию, как самих конструкционных материалов первого контура, так и продуктов их коррозии, а кроме того радиолит теплоносителя с образованием коррозионных агентов, потребовали внесения целого ряда изменений в проекты. Если в тепловой энергетике преимущественно используются стали перлитного класса, то в атомной — аустенитные нержавеющие [6, 7]. Применение последних позволило существенно

снизить вынос продуктов коррозии в теплоноситель и, соответственно, снизить количество коррозионных отложений в контурах ЯЭУ по сравнению с контурами объектов тепловой энергетики. Вопрос о расширении сферы применения в атомной энергетике более дешевых и технологичных, чем аустенитные, сталей перлитного класса, поднятый еще в конце прошлого века [10, 11], упирается в поиски эффективных, недорогих, экологически сбалансированных технологий повышения их коррозионной стойкости до уровня аустенитных нержавеющей сталей.

Виды коррозионных повреждений сталей в атомной энергетике аналогичны наблюдаемым в обычной теплоэнергетике: это — различные варианты локальной коррозии и общая (равномерная) коррозия [12]. Если при локальной (местной) коррозии изменяется состояние только отдельных участков поверхности металла, то при общей коррозии поражению подвергается вся поверхность. В свою очередь в случае локальной коррозии выделяется коррозия пятнами, если поражения на отдельных участках сравнительно неглубоки, а площади поражения относительно велики [глубина не более 1 мм, площадь (5–10) см²]. В тех же случаях, когда очаги поражения сравнительно глубоки, а размеры невелики (глубина до 5 мм, площадь до 0.5 см²) имеет место, так называемая, язвенная коррозия. При этом, если язвы представлены в виде точечных поражений (питтингов), говорят о питтинговой коррозии. Одним из наиболее опасных видов локальной коррозии, часто встречающихся в контурах ЯЭУ, является *коррозионное растрескивание* или *коррозия под напряжением*. Этот вид коррозии проявляется на тех участках металлического оборудования, на которых существуют какие-либо механические напряжения (изгибы трубопроводов, гравитационное воздействие и др.) [13].

Помимо вышеупомянутых на практике встречается ещё целый ряд видов локальной коррозии, выделяемых в самостоятельные разновидности: коррозионная усталость, эрозионная коррозия, избирательная коррозия, водородное охрупчивание, контактная коррозия и др.[12]. Каждый из перечисленных видов коррозии имеет свои причины возникновения и свои факторы, влияющие на увеличение и снижение её скорости, которые в настоящей монографии не рассматриваются. Она полностью посвящена проблемам, связанным с процессом общей (равномерной) коррозии сталей и её следствиями.

Поэтому в дальнейшем при упоминании коррозионных процессов без уточнения их вида во всех случаях речь будет идти об общей (или равномерной) коррозии, в процессе которой происходит равномерное послынное растворение металла по всей поверхности его контакта с коррозивной средой. Этот вид коррозии наиболее значим с точки зрения загрязнения теплоносителей продуктами коррозии и образования на теплопередающих поверхностях коррозионных отложений. Именно к понятию общей коррозии относится такая характеристика процесса, как интенсивность (скорость) коррозии, которая оценивается как величина потери металла с единицы площади его поверхности в единицу времени [мг/м²·ч; г/м²·сут и т.п.]. Эта и другие реже используемые характеристики процесса общей коррозии обобщены в табл. 3.2.

Таблица 3.2. Показатели равномерной коррозии по отношению к корродирующему металлу [9]

| Показатель | Обозначение | Формула для расчета | Единица измерения |
|---|--------------|-------------------------------------|------------------------------------|
| Площадь корродирующей поверхности | A | - | м ² |
| Скорость потери массы | K | $K = \frac{\Delta m}{A \cdot \tau}$ | г·м ⁻² ·ч ⁻¹ |
| Потеря массы на единицу площади поверхности | Δm_a | $\Delta m_a = \frac{\Delta m}{A}$ | г·м ⁻² |
| Увеличение массы на единицу площади поверхности | Δm_z | $\Delta m_z = \frac{\Delta m}{A}$ | г·м ⁻² |
| Уменьшение толщины | Δd | $\Delta d = d_1 - d_2$ | Мм |
| Скорость уменьшения толщины | G | $G = \frac{K}{\rho} \cdot 8,76$ | мм·год ⁻¹ |

Примечания:

Δm — изменение массы, г

d_1 и d_2 — толщина образца в начале и в конце эксплуатации, мм;

τ — время экспозиции, ч;

ρ — плотность металла, г/см³.

Коррозионное воздействие водных теплоносителей на конструкционные материалы усиливается присутствием в них коррозивных агентов. Для водных теплоносителей ЯЭУ, как и на объектах те-

пловой энергетики, показателями коррозивности среды являются значения водородного показателя (рН), электропроводимости (χ), концентрации хлорид-ионов $[\text{Cl}^-]$, фторид-ионов $[\text{F}^-]$, растворенных кислорода $[\text{O}_2]$ и водорода $[\text{H}_2]$, концентрации взвешенных частиц продуктов коррозии. Кроме того, в качестве коррозивных агентов могут выступать содержащиеся в исходной воде или попадающие в воду на стадии водоподготовки органические вещества, непосредственно или в виде продуктов их деструкции. Например, в качестве коррозивных агентов могут выступать сульфо-органические кислоты, попадающие в воду при деструкции сульфокатионитов, используемых в ионообменных фильтрах, применяемых для очистки воды. В свою очередь, хлорорганические вещества, поступающие в воду из анионитов, являющихся вторым компонентом загрузки этих фильтров, разлагаются в воде с образованием в контурах ЯЭУ хлорид-ионов, вызывающих повышение коррозивности теплоносителей.

Все перечисленные коррозивные агенты по разному влияют на коррозию сталей, вызывая тот или иной вид коррозии. Так, например, Cl^- , F^- и растворенный O_2 стимулируют коррозионное растрескивание аустенитных сталей и одновременно увеличивают скорость общей и язвенной коррозии сталей всех типов. С ростом температуры увеличивается электропроводимость воды (χ), что способствует развитию контактной коррозии. Растворенный H_2 стимулирует водородное охрупчивание, но предупреждает коррозионное растрескивание. Вынос железа в теплоноситель или в питательную воду в результате общей коррозии приводит к формированию взвесей, которые осаждаются на теплопередающих поверхностях, усиливая коррозию/эрозию металла под отложениями. При этом удаление отложений требует применения химических промывок, то есть промывок растворами химических реагентов, обеспечивающих их растворение [14].

Закономерности растворения сталей в водных теплоносителях и кинетика перехода железа и легирующих элементов в ионные формы обычно объясняются с позиций электрохимического механизма коррозии, развитого Я. М. Колотыркиным и его учениками [15–17]. С позиций этого механизма взаимодействие металла с водой разделяется на два сопряженных процесса: катодный и анодный, взаимосвязь между которыми находит отражение в полной поляризационной кривой (рис. 3.1).

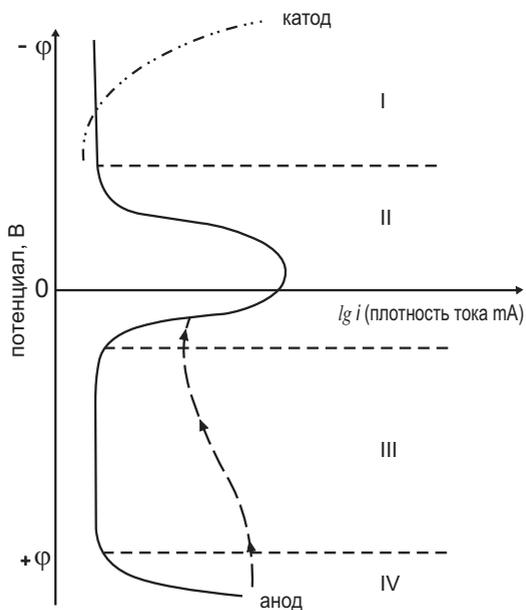
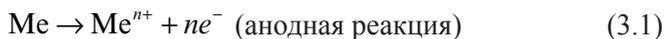


Рис. 3.1. Полная поляризационная кривая корродирующего металла

I—область псевдопассивного состояния (область катодной защиты); II—область активного анодного растворения; III – область пассивации металла; IV—область перепассивации.

Считается, что анодное растворение металла (область II на рис. 3.1) подчиняется законам электрохимической кинетики, а реакция ионизации металла:



взаимозависима (сопряжена) с катодной реакцией разряда ионов водорода (кислые среды):



или деполяризации кислорода (щелочные и нейтральные среды):



Скорость перехода ионов металла в раствор характеризуется величиной тока j , или плотности тока i , отнесенной к площади поверхности корродирующего металла, и находится в экспоненциальной

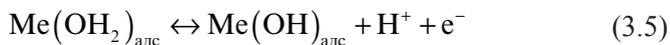
зависимости от потенциала. В полулогарифмических координатах зависимость скорости анодного растворения от потенциала описывается уравнением Тафеля:

$$\varphi_a = a + b \ln i_a \quad (3.4)$$

где i_a — плотность анодного тока; a , b — константы; φ_a — перенапряжение анодного процесса.

Во второй части области II по мере увеличения φ анодное растворение перестает подчиняться уравнению Тафеля, скорость анодного растворения падает и при потенциале, равном $\varphi_{пл}$ (фладе-потенциал) металл становится пассивным (область III). В этой области анодная реакция заторможена, плотность тока не зависит от φ . Общепринятое объяснение существования области пассивности до сих пор отсутствует.

Адсорбционная теория пассивации, развивавшаяся школой А.Н. Фрумкина предполагает возникновение на поверхности металла мономолекулярного слоя кислорода или других частиц, заполняющих всю корродирующую поверхность или ее активные центры [23]. Согласно этой теории образующийся на стадии анодного растворения ассоциат $\text{Me}(\text{OH})_{\text{адс}}$ непосредственно на поверхности металла переходит в оксид $\text{MeO}_{\text{адс}}$, который и играет основную роль в пассивации металла:



В рамках альтернативного подхода, развитого А.М. Сухотиным [18] предполагается, что на поверхностях сталей, контактирующих с водными средами образуются пленки из оксида корродирующего металла, которые обладают большими защитными свойствами по сравнению с пассивирующими пленками. Вопрос о механизме образования подобных фазовых пленок до момента первого из вышеупомянутых открытий авторов не находил ответа. Сущность самого открытия и его следствий будут подробно рассмотрены в дальнейшем.

С позиций электрохимического механизма общей коррозии не находят объяснения многие экспериментально зафиксированные

данные о протекании коррозионных процессов в контурах объектов как атомной, так и тепловой энергетики. Значения скорости коррозии сталей, определенные гравиметрическим методом в условиях коррекционных и бескоррекционных водно-химических режимов (ВХР), как правило, превышают её расчётные значения по величине анодного тока, исходя из закона Фарадея [17–24].

Состав твердофазных продуктов коррозии, предсказанных на основании диаграмм Пурбэ [22], рассчитываемых при допущении справедливости электрохимического механизма коррозии, как правило, не соответствует их реальному составу [19, 20]. Наконец, как уже упоминалось выше, электрохимический механизм коррозии не может однозначно объяснить существование области пассивации поверхности металла и её взаимосвязь с образованием на поверхности сталей защитных оксидных пленок [21].

Перечисленные экспериментальные факты явились основанием для сомнений в адекватности электрохимического механизма процесса коррозии.

Альтернативой электрохимическому механизму является «химический», согласно которому процесс общей коррозии сталей, основным компонентом которых является железо, рассматривается с позиций его химического растворения в воде и водных растворах. Потенциал ионизации железа имеет отрицательную величину, поэтому при взаимодействии с водой его атомы окисляются молекулами воды с образованием газообразного водорода. С позиций подобного механизма находит объяснение общеизвестное явление гистерезиса на полной поляризационной кривой (рис. 3.1) при «обратном» ходе изменения потенциала железного электрода из области IV в область III. При этом гистерезис отсутствует в случае электродов из благородных металлов (Pt, Pd, Ag и др.), величина окислительно-восстановительного потенциала которых имеет положительный знак. В случае этих металлов поляризационные кривые при прямом и обратном направлении поляризации полностью совпадают [25].

Упоминание о существовании, наряду с электрохимическим, некоего «аномального» механизма растворения металлов, не зависящего от потенциала металлического электрода, можно найти в [16, 24]. Этот механизм, рассматриваемый авторами как «аномальный» и получил название «химического механизма коррозии» [24]. Иногда для

объяснения «аномального» растворения металла используют термины «дезинтеграция», «катодное растворение» и др. [12], что делается, по-видимому, в силу сложившихся традиций рассматривать коррозию, как электрохимический процесс. В силу уважения к основоположникам воззрений на коррозию, как электрохимический процесс, никто до настоящего времени не предложил рассматривать первую стадию процесса общей коррозии, как описанную выше простейшую химическую реакцию растворения в воде любого металла, стоящего в «ряду напряжений» левее водорода.

С точки зрения практических следствий признание адекватности того или иного механизма первой стадии коррозии сталей не столь важно. Важнее тот факт, что по обоим обсуждаемым механизмам ее первая стадия завершается переходом в водный теплоноситель ионных форм железа и легирующих элементов. Судя по конечному эффекту образования твердофазных частиц ПК и их отложений на внутриконтурных поверхностях, а также образования защитных коррозионных пленок можно сделать вывод, что далее с ионными формами ПК происходит целая цепочка взаимосвязанных химических превращений, которая и обуславливает сложный *многокомпонентный* состав продуктов коррозии в контурах ЯЭУ.

3.1.2. Общие методические подходы к исследованию внутриконтурных коррозионных процессов

На начальных этапах становления и развития атомной энергетики (60–80-е годы прошлого века) коррозионные исследования проводились преимущественно на действующих объектах. Они заключались в отборе проб реальных продуктов коррозии, диспергированных в теплоносителях и отложившихся на поверхностях оборудования. Отбор проб взвесей достигался методами фильтрации теплоносителя через специальные фильтры-накопители непосредственно на пробоотборных линиях, либо фильтрацией предварительно отобранных проб в лабораторных условиях [19, 31, 32]. Коррозионные отложения отбирались механическими способами либо с доступных участков внутриконтурных поверхностей или с поверхностей темплетов, вырезанных из контурного оборудования в периоды ремонтно-модернизационных работ [27, 28], третий вариант и отбор их с поверхностей образцов-свидетелей (индикаторов), заранее размещенных

в определенных точках тракта циркуляции теплоносителя [29]. Результаты лабораторных исследований отобранных таким образом проб составляют базу данных форм существования твердофазных продуктов коррозии и могут быть использованы лишь для разработки феноменологических моделей их поведения в контурах ЯЭУ и создания расчетных кодов для описания их массопереноса [23, 30]. При этом за «кадром» остается информация о механизмах химических превращений промежуточных между ионной и твердофазными формами существования продуктов коррозии в водных средах, а также характер взаимосвязи между этими процессами и образованием оксидных пленок на поверхности металла. В поисках объяснений механизма коррозионных процессов, происходящих в контурах ЯЭУ, в НИТИ им. А. П. Александрова натурные исследования ПК, образовавшихся в контурах, впервые были дополнены автоклавным и лабораторным моделированием внутриконтурных процессов. Для этого были разработаны сравнительно простые оригинальные методы и методики моделирования коррозии в замкнутых системах «сталь — водный теплоноситель», а также методики вещественного анализа промежуточных форм существования ПК в водных средах и их конечных твердофазных форм.

Разработанные методы моделирования и исследования процессов коррозии включают:

1. Автоклавный метод моделирования процессов коррозии и оксидирования поверхности сталей, контактирующей с растворами, имитирующими состав водного теплоносителя с различными добавками, допускающий проведение моделирования при различных температурах и с различной ориентацией тепловых полей: от поверхности металла в раствор и наоборот [45–57].
2. Потенциометрический титриметрический метод моделирования гидролитических превращений ПК в водных теплоносителях [41, 45].
3. Радиохимические методики исследования массообмена между поверхностью стали и контактирующим с ней раствором, реализующие два варианта «метода меченых атомов»: первый ориентирован на исследование массопереноса в направлении металл-раствор, второй — на исследование обратного процес-

са. Первый вариант реализуется по схеме предварительной нейтронной активации исследуемых образцов с последующим наблюдением за массопереносом радионуклидов в системе «облученная сталь—водные растворы». Второй традиционный вариант метода «меченых атомов» предполагает введение в водные растворы, контактирующие с металлом, радиоактивных меток продуктов коррозии (^{59}Fe , ^{60}Co , ^{51}Cr и др.) с последующим наблюдением за массопереносом радионуклидов в системе «меченые радиоактивными индикаторами водные растворы—сталь» [19, 45].

4. Комплекс методик исследования состава и структуры твердофазных продуктов коррозии железа на принципах мессбауэровской спектроскопии (ЯГР-спектроскопии) [35–39] и рентгенографии [40];
5. Комплекс методик вещественного анализа для наблюдения и контроля за процессами гидролитических превращений ионных и молекулярных форм продуктов коррозии железа и сопутствующих им компонентов в сталях в водных средах на принципах методов гель-хроматографии, спектрофотометрии, рН-метрии и элементного спектрального анализа [41–45].

Перечисленный арсенал физико-химических методов, с одной стороны, позволил смоделировать химический состав исследуемых сред и температурные условия, включая направленность градиентов тепловых полей, адекватные реальным внутриконтурным. Тем самым появилась возможность проследить всю цепочку химических превращений ПК, начиная с образования ионных форм и заканчивая твердофазными соединениями. Кроме того появилась возможность сравнить направленность и эффективность воздействия химических реагентов, применяемых для корректировки водно-химических режимов ЯЭУ, отмывки и дезактивации оборудования, получить образцы защитных оксидных пленок, образующихся на поверхности сталей и оценить их качество. Все перечисленные выше методы моделирования внутриконтурных коррозионных процессов, методики исследования химических превращений ПК и определения форм их существования в растворах и в твердых фазах далее будут рассмотрены подробно.

3.2. Моделирование коррозионных процессов, происходящих в контурах ЯЭУ

3.2.1. Исходные предпосылки моделирования внутриконтурных коррозионных процессов

На основании натуральных наблюдений в тепловой и атомной энергетике к настоящему времени установлено, что по агрегатному состоянию продукты коррозии в водных средах, контактирующих со сталями и, в частности, в водных теплоносителях, могут находиться как в растворенном, так и в твердофазном состояниях. К растворенным относят продукты коррозии, находящиеся в ионодисперсном и частично коллоидном (размер частиц до 10^{-5} мм) состояниях. К твердофазным — крупные коллоиды (10^{-5} – 10^{-4} мм), взвешенные частицы (10^{-4} – 10^{-3} мм) и частицы в грубодисперсном состоянии (10^{-3} – 10 мм). Твердофазные частицы продуктов коррозии в теплоносителе, хотя и состоят на 90–95 % из соединений железа, неоднородны по фазовому составу. В контурах ЯЭУ продукты коррозии могут присутствовать в виде лепидокрокита (γ -FeOOH), гетита (α -FeOOH), магемита (γ -Fe₂O₃), магнетита (Fe₃O₄), вюстита (FeO) и других оксидных соединений железа или его смешанных оксидов с оксидами металлов, присутствующих в сталях в качестве примесей или легирующих добавок [19].

Формирующиеся на поверхности сталей слои твердофазных ПК подразделяют на рыхлые коррозионные отложения и на химически связанные с металлом коррозионные оксидные пленки. Принято считать, что наилучшими защитными свойствами против общей коррозии перлитных сталей обладают последние в том случае, когда параметры кристаллической решетки образующих их оксидов близки к аналогичным параметрам в структуре металла. В случае железа к таким оксидам относятся магнетит (Fe₃O₄) и магемит (γ -Fe₂O₃), кристаллизующиеся в кубической сингании, соответствующей структуре α -Fe [20]. Однако, рядом авторов [18, 21] было показано, что сам по себе факт образования оксидных пленок на поверхности стали ещё не является достаточным условием её защиты от коррозии. Важное значение имеет и морфология образующихся плёнок, проявляю-

щаяся в сплошности покрытия поверхности стали и в дисперсности кристаллов Fe_3O_4 и/или $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, образующих эти плёнки. Чем мельче и однороднее кристаллическая структура оксида в пленке, тем меньше вероятность контакта раствора с металлом и его растворения, тем выше, соответственно, защитные свойства оксидных пленок [57, 92].

Как уже отмечалось выше, натурные наблюдения на энергетических объектах не позволяют получить однозначные ответы на вопросы о механизме внутриконтурных химических превращений ПК. Для того чтобы найти на них ответы, была разработана специальная методология автоклавного моделирования внутриконтурных коррозионных процессов и адекватные ей методики исследования химических превращений, претерпеваемых ПК в контурах ЯЭУ и ТЭУ.

3.2.2. Автоклавное моделирование коррозионных процессов в замкнутой системе «сталь — водный теплоноситель»

Специальные автоклавы, разработанные для моделирования внутриконтурных коррозионных процессов, должны были обеспечивать возможность:

- строгой фиксации площади контакта исследуемых образцов сталей с растворами, имитирующими по своему составу теплоносители атомно- и теплоэнергетических объектов;
- создания тепловых полей определённой направленности;
- удобную замену и пробоотбор растворов, заполняющих внутренний объём автоклава, и контактирующих с поверхностью исследуемых образцов сталей.

Схема такого автоклава представлена на рис. 3.2.

Автоклавы изготавливались из нержавеющей стали 0X18H9T. Конструкция автоклава позволяет изучать кинетику растворения сталей в статических условиях в различных по составу водных средах с имитацией условий, реализуемых на греющих и охлаждаемых поверхностях оборудования при заданных градиентах температуры между ними. Нагреваемый образец стали (1) прижимается снизу стержнем с резьбой (5) к бортику камеры для раствора (2), расположенной в средней части корпуса автоклава (3). Стержень (5) выполнен из латуни и обеспечивает теплопередачу от нагревателя (нихромовая спираль) (6) к нижнему исследуемому образцу стали. Нижняя часть латунного стержня 5,

соответствующая месту намотки нихромовой спирали, покрыта термостойким электроизолирующим лаком. Сверху камеры с раствором помещается охлаждаемый образец стали (1), поджимаемый к стенкам камеры вторым латунным стержнем (6) с каналом для прокачки охлаждающей воды. Объем камеры для раствора (2) составляет 3.0–5.0 см³, площадь контакта растворов с исследуемыми образцами — 1.5–2.0 см². Охлаждение горячих автоклавов перед их разборкой осуществляется их погружением в воду комнатной температуры. Время охлаждения от 300 °С до комнатной температуры не превышает 5–10 мин. После охлаждения автоклавов из них извлекаются исследуемые образцы сталей и контактировавшие с ними растворы. В пробах растворов в случае экспериментов, проводимых с предварительно активированными образцами сталей, определяются удельные активности радионуклидов А_р, величины которых нормируются на площадь поверхности образца стали и представляются на графических зависимостях соответственно в Бк/млсм². В случае неактивированных образцов в растворах одним из методов элементного анализа определяется концентрация железа и полученные данные представляются в мг/млсм².

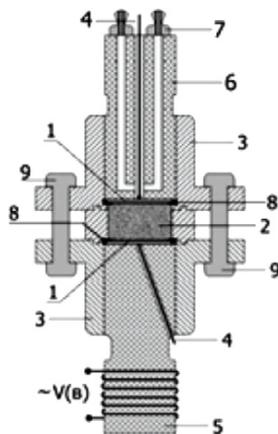


Рис 3.2. Конструкция автоклавов для исследования коррозии облученных образцов сталей в контакте с водными растворами при температуре 1–300 °С.

1—образцы сталей, 2—раствор, 3—корпус автоклава (сборно-разборный), 4—термопары. 5—нагреватель нижнего образца сталей, 6—блок охлаждения верхнего образца сталей. 7—оливки для подвода охлаждающей воды в блок охлаждения 6, 8—паронитовые прокладки, 9—шпильки для скрепления деталей сборно-разборного корпуса автоклава.

Коррозионные эксперименты в изотермических условиях проводились в обычных автоклавах из нержавеющей стали 0X18H10T в виде «стаканов» с герметичной крышкой из политетрафторэтилена. Образцы подвешивались внутри объема автоклавов, заполненного соответствующим раствором. Схема дальнейшего исследования растворов и образцов сталей была аналогична вышеописанной.

Перед каждым заполнением автоклавов новыми растворами их тщательно ополаскивали деионизованной водой и, в заключение, исследуемым раствором. Для приготовления растворов использовали деаэрированную воду высокой чистоты с параметрами: электропроводность $\chi = 0.2$ мкСм/см, концентрация ионов Cl^- — менее 20 мкг/дм³, концентрация O_2 — менее 10 мкг/дм³.

Метод меченых атомов с их генерацией непосредственно в исследуемых образцах позволил резко повысить чувствительность определения скорости коррозии. Схема эксперимента и конструкция применяемой в этом случае ячейки приведены на рис. 3.3. Исследуемые образцы сталей в этом случае изготавливались в виде полых тонкостенных цилиндров.

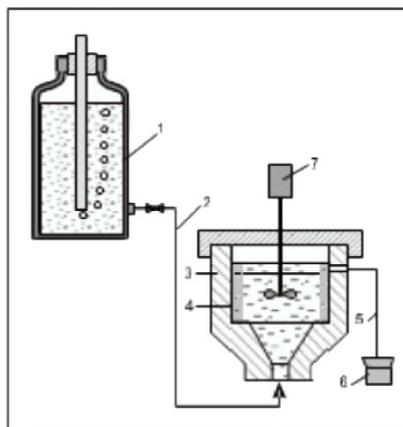


Рис. 3.3. Ячейка для определения скорости коррозии сталей по выносу реперного радионуклида в неравновесных условиях.

1 — сосуд Мариотта; 2 — трубка из нержавеющей стали; 3 — ячейка из фторопласта, обеспечивающая контакт раствора с образцом стали; 4 — образец стали в виде полых тонкостенных цилиндров, впрессованный во фторопластовую ячейку; 5 — трубка для слива раствора, содержащего реперные радионуклиды из ячейки; 6 — бюкс объемом 20 мл для проведения измерений активности реперных радионуклидов

В ячейку, приведённую на рис. 3.3, вода или водный раствор, имитирующие теплоноситель, из сосуда Мариотта 1 поступают через трубку из нержавеющей стали 2 в ячейку с запрессованным образцом стали. Наружная поверхность предварительно облученного в реакторе исследуемого образца стали 4 в виде полого цилиндра плотно прилегает к боковым стенкам ячейки. С водой контактирует только внутренняя поверхность полого цилиндра, которая в зависимости от решаемой задачи может соответствовать исходному состоянию стали до появления контакта с водными средами, что позволяет определять начальные скорости коррозии с момента появления контакта. При исследовании защитных свойств оксидных плёнок, образующихся на поверхности сталей, внутренняя поверхность предварительно оксидируется одним из описанных в дальнейшем способов. Время контакта стали с раствором отсчитывается от момента перекрытия краном на трубке 2 потока воды из сосуда 1 после заполнения им ячейки. Длительность контакта выбирается в пределах между временем достижения в контактирующем со сталью растворе концентрации реперного радионуклида, соответствующей двум пределам его определения в растворе, и временем стабилизации скорости перехода ионов железа в раствор. Далее проба раствора, содержащего реперный радионуклид, переводится из ячейки через соединяющую их трубку в бюкс ёмкостью 20 мл. Концентрация ^{59}Fe и (или) другого реперного радионуклида по γ -излучению определяется на Ge(Li)-детекторе непосредственно в бюксе. Для измерения активности ^{55}Fe из отобранной в бюкс пробы упариванием изготавливают источник рентгеновского излучения на подложке из инертного материала (фторопласт-4). Перед этим к пробе добавляют несколько капель соляной кислоты до $\text{pH} \geq 1.0$. Раствор после подкисления упаривается до объёма 0.2–0.3 мл. Полученный после упаривания раствор пипеткой переносят на поверхность фторопластовой подложки и выпаривают под ртутной лампой досуха. Размеры пятна раствора на подложке ограничены размерами окна полупроводникового детектора рентгеновского излучения.

Перед каждым заполнением автоклава новым раствором его тщательно ополаскивают деионизованной водой и в заключение исследуемым раствором. При наблюдениях за самопроизвольным формиро-

ванием на поверхности сталей оксидных пленок использовали деаэрированную воду высокой чистоты с параметрами: электропроводимостью $\chi = 0.2$ мкСм/см, с концентрацией ионов Cl^- менее 20 мкг/дм³, концентрацией O_2 менее 10 мкг/дм³. Для моделирования процессов коррозии сталей в присутствии реагентов, влияющих на формы существования железа в водных теплоносителях, использовали воду высокой чистоты с тем же содержанием примесей и добавками различных коррозионных агентов: растворенного O_2 ($0.1-8$), H_2O_2 ($5-100$), нитрата железа(III) в пересчете на Fe ($5.6-560$), $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 500 мг/дм³; Трилона Б ($\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$) 33.6 , ацетата аммония NH_4Ac , молочной кислоты (НЛас) 9 г/дм³. Приведённые концентрации реагентов, используемых в качестве корректирующих добавок в теплоносители, соответствовали регламентным требованиям водно-химических режимов на различных этапах жизненного цикла объектов атомной и (или) тепловой энергетики или регламентированным требованиям к составам промывных, консервирующих или дезактивирующих растворов.

Скорость коррозии сталей K [г/(м²ч)] рассчитывали по формуле, позволяющей учитывать изменение содержания реперного радионуклида в образце за счет его радиоактивного распада за период времени с момента его определения после облучения образца до момента выполнения эксперимента

$$K = m_0 A_t V_n \exp(0,693t / T_{1/2}) / (S\tau), \quad (3.7)$$

где m_0 — нормировочный коэффициент перехода от единиц удельной активности раствора по реперным радионуклидам ^{59}Fe или $^{55}\text{Fe}_k$ единицам концентрации в нем Fe(г/дм³) (коэффициент m_0 определяли экспериментально для каждой конкретной партии облученных образцов сталей перед началом экспериментальных исследований); t — время с момента определения m_0 до момента измерения активности пробы раствора, отобранного из автоклава, ч; A_t — удельная активность реперного радионуклида на момент времени t в пробе раствора, контактировавшего с исследуемым образцом, Бк/дм³; $T_{1/2}$ — период полураспада реперного радионуклида, ч; S — площадь образца, м²; τ — время контакта с раствором, ч.

3.2.3. Потенциометрическое титриметрическое моделирование гидролитических превращений продуктов коррозии в водных теплоносителях [29]

Поскольку гидролитические превращения изначально образовавшихся в растворе гексааквакомплексов железа III начинаются с замещения в них молекул воды на OH^- -ионы с последующим вовлечением образовавшихся гидроксокомплексов в полимерные образования, схема моделирования гидролитических превращений предполагает титрование растворов Fe^{3+} щелочными растворами. По этой схеме были изучены закономерности изменения рН при титровании растворов Fe(III) растворами NaOH в диапазоне концентраций 10^{-4} – 10^{-1} моль/л, перекрывающем область реальных концентраций железа (III), достигаемых в водных растворах при их контакте с перлитными сталями. Титрование растворов железа (III) проводили ступенчато, добавляя раствор щелочи с концентрацией (0.1–2.0) моль/л равными порциями (0.2–0.5 мл) через фиксированные интервалы времени (3–5 мин). Выбор конкретной концентрации титранта в названном интервале зависел от значений концентрации Fe(III) в исследуемом растворе и выбирался таким, чтобы обеспечить получение значений $Z=[\text{OH}^-]/[\text{Fe(III)}]$, исключающих мгновенное осаждение железа (III) в форме гидроксида. В процессе титрования первоначально зеленовато-голубоватый цвет растворов равновесных продуктов коррозии (РПК) железа последовательно изменялся на желтый, оранжевый, красный, кирпично-красный, присущие различным гидролитическим формам железа (III). Изменение рН растворов Fe(III) во времени в процессе ступенчатого титрования описывается кривой, приведенной на рис. 3.4.

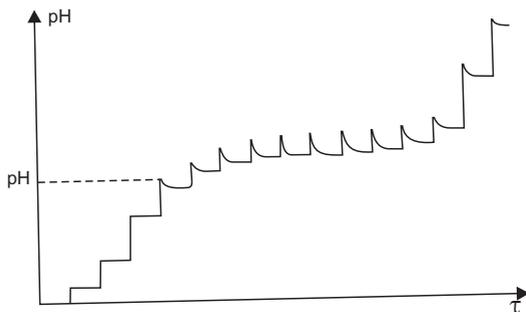


Рис. 3. 4.Изменения рН во время ступенчатого титрования растворов Fe(III)

Начиная с определенных значений рН, зависящих от конкретных концентрации Fe(III) (pH_r на рис. 3.4), кривая отображает релаксационные колебания рН, связанные с окончанием процессов нейтрализации кислых растворов и началом гидролитических превращений железа (III). В области $pH > pH_r$ (pH начала релаксации) после скачка значения рН, вызванного добавлением очередной порции щелочи, наблюдается некоторое снижение рН во времени с выходом на постоянное значение. С ростом концентрации Fe(III) значения pH_r уменьшаются. Экспериментально найдены следующие значения pH_r : для $[Fe(III)]=1$ моль/л, $pH_r=3.0$; для $[Fe(III)]=10^{-2}$ моль/л, $pH_r=2.5$; для $[Fe(III)]=10^{-3}$ моль/л, $pH_r=1.6$.

Кривые обычного непрерывного титрования растворов железа (III) различных концентраций приведены на рис. 3. 5.

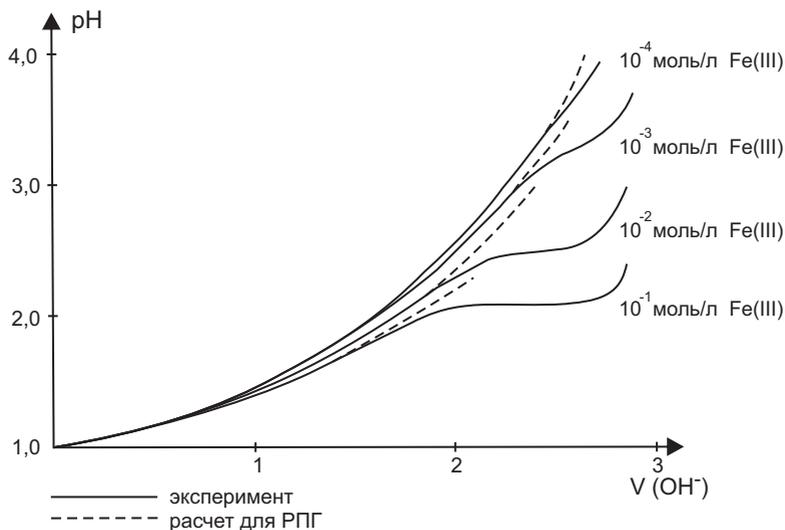


Рис. 3.5. Кривые титрования растворов Fe(III) различных концентраций. Титрант — раствор 1 г-моль/л NaOH

Все кривые на рис. 3.5 характеризуются наличием плато, протяженность которого сокращается с уменьшением концентрации Fe(III) и полностью исчезает для растворов $[Fe(III)] \leq 1 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Значения pH_p (pH «плато») равны: для $[Fe(III)]=10^{-1}$ моль/л, $pH_p=2.2$; $[Fe(III)]=10^{-2}$ моль/л, $pH_p=2.6$; $[Fe(III)]=10^{-3}$ моль/л, $pH_p=3.3$. Значе-

ния pH_p для каждой концентрации Fe(III) находятся по точкам перегиба на соответствующих кривых на рис. 3.5). Растворы, состав которых соответствует области плато на кривых титрования, приведённых на рис. 3.5, условно названы «частично нейтрализованными» [46].

Для доказательства адекватности развиваемых представлений о процессе гидролитических превращений Fe(III) были рассчитаны теоретические кривые титрования Fe(III) для тех же концентраций с использованием уравнений материального баланса по гидроксид-иону и Fe(III):

$$[\text{OH}^-](V_0 + V_\Delta) - [\text{OH}^-]V_0 + \sum_j [\text{Fe}_i(\text{OH})_j] \cdot j \cdot (V_0 + V_\Delta) - \sum_j [\text{Fe}_i(\text{OH})_j] \cdot j \cdot V_0 = nV_\Delta; \quad (3.8)$$

$$C_{Fe} = [\text{Fe}^{3+}] + \sum [\text{Fe}_i(\text{OH})_j] \quad (3.9)$$

где $[\text{Fe}_i(\text{OH})_j] = [\text{Fe}^{3+}]^i [\text{OH}^-]^j \cdot K_{ij}$;

$[\text{OH}^-]$ и $[\text{Fe}^{3+}]$ — равновесные концентрации гидроксид-ионов и негидролизированных ионных форм железа (III), соответственно [моль/л];

V_Δ — объем добавленного раствора щелочи [1 моль/л];

V_0 — первоначальный объем раствора железа с соответствующей концентрацией C_{Fe} , моль/л;

K_{ij} — константы образования гидролитных форм РПГ $[\text{Fe}_i(\text{OH})_j]$ состава $[\text{Fe}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$, $[\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ и $[\text{Fe}_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_5]^{4+}$.

Расчетные кривые представлены на рис. 3.5 пунктирными линиями. При общем удовлетворительном совпадении расчетных и экспериментальных кривых при определенных значениях pH наблюдаются отклонения экспериментальных кривых от расчетных. Значения pH_{tr} (отклонения расчетной кривой титрования от экспериментальной в единицах pH) различаются для растворов с разной концентрацией Fe(III): для $[\text{Fe(III)}] = 10^{-1}$ моль/л, $pH_{tr} = 1,5$; для $[\text{Fe(III)}] = 10^{-2}$ моль/л, $pH_{tr} = 2,4$; для $[\text{Fe(III)}] = 10^{-3}$ моль/л, $pH_{tr} = 2,9$; для $[\text{Fe(III)}] = 10^{-4}$ моль/л, $pH_{tr} = 3,4$.

В поисках объяснений наблюдаемых отклонений, используя известные в литературе [43] коэффициенты молярного поглощения РПГ (ϵ_{ij}), были рассчитаны ожидаемые оптические плотности (D) растворов в процессе добавления $[\text{OH}^-]$ и образования только РПГ:

$$D = \sum_i \epsilon_{ij} [\text{Fe}^{3+}]^i [\text{OH}^-]^j \cdot K_{ij} \quad (3.10)$$

Здесь также, как и в случае кривых титрования, наблюдаются расхождения между рассчитанными и экспериментальными значениями D . Значения pH_D , соответствующие этим расхождениям, равны: для $[Fe(III)]=10^{-1}$ моль/л, $pH_D=1.35$; для $[Fe(III)]=10^{-2}$ моль/л, $pH_D=2.15$; для $[Fe(III)]=10^{-3}$ моль/л, $pH_D=2.5$; для $[Fe(III)]=10^{-4}$ моль/л, $pH_D=3.2$. Численно они несколько отличаются от вышеприведенных значений pH_{tr} , отвечающих отклонениям на кривых титрования. Еще одной важной характеристической точкой кривых титрования является значение pH , при котором в титруемом растворе начинается необратимое образование гидролитических осадков (pH_S). В случае кривых титрования частично нейтрализованных растворов $Fe(III)$ значения pH_S равны: для $[Fe(III)]=10^{-1}$ моль/л, $pH_S=2.7$; для $[Fe(III)]=10^{-2}$ моль/л, $pH_S=4.8$; для $[Fe(III)]=10^{-3}$ моль/л, $pH_S=6.5$; для $[Fe(III)]=10^{-4}$ моль/л, $pH_S=7.0$. Установленные значения pH_p , pH_{tr} , pH_D и pH_S достаточно полно характеризуют стационарные состояния системы $[Fe(III)+H_2O+OH^-]$, но не отражают кинетику процессов гидролиза и не несут в себе необходимую для понимания механизма этих процессов информацию. В частности, эти данные не объясняют тот факт, что в пределах «плато» кривых титрования (рис. 3.5) добавление раствора щелочи не оказывает заметного влияния на величину pH .

Достаточно адекватным представляется предположение, что в частично нейтрализованных растворах, соответствующих областям «плато» на кривых, происходят процессы гидролитической полимеризации. Для характеристики условий их протекания наиболее информативной является величина Z , равная отношению концентрации связанных в полимерных продуктах коррозии (ППГ) гидроксил-ионов $[OH^-]_{cb}$ к общей концентрации $[Fe(III)]$:

$$Z = [OH^-]_{cb} / [Fe(III)]. \quad (3.11)$$

При этом величина $[OH^-]_{cb}$ рассчитывается из экспериментальных данных, как разность между количеством молей добавленной щелочи и количеством её молей, соответствующим экспериментально определенному текущему значению pH в растворе $Fe(III)$. Значения Z , соответствующие характеристическим точкам кривых титрования приведены в табл. 3.3.

Таблица 3.3. Значения $Z = \left[\text{OH}^- \right]_{\text{св}} / [\text{Fe(III)}]$ для характеристических точек кривых титрования

| Концентрация Fe(III) в титруемых растворах, моль/л | Величины Z, отвечающие характеристическим точкам кривых титрования и их обозначения | | | |
|--|---|-------------------------|-------------------------|-------------------------|
| | $Z_r = \text{при pH}_r$ | $Z_u = \text{при pH}_u$ | $Z_s = \text{при pH}_s$ | $Z_D = \text{при pH}_D$ |
| 10^{-1} | 0.55 | 0.42 | 2.6 | 0.2 |
| 10^{-2} | 0.8 | 0.7 | 2.65 | 0.3 |
| 10^{-3} | 1.5 | 1.2 | 2.7 | 0.5 |
| 10^{-4} | - | 1.5 | 2.8 | 0.8 |

Те же предположения можно распространить и на химические превращения в растворах ионов металлов, легирующих стали и в их смешанных растворах с Fe(III).

Исходя из сделанных предположений процессы гомоядерной и гетероядерной гидролитической полимеризации Fe(III) моделировались в частично нейтрализованных растворах железа (III) путем создания в них условий, которые бы соответствовали диапазону значений $0 < Z < 2,25$ с дальнейшим наблюдением за изменением величины pH в процессе медленного «гидролиза». При этом под термином «медленный гидролиз» подразумеваются процессы гидролитических превращений, протекающие в частично нейтрализованных растворах после завершения релаксационных процессов, связанных с их титрованием (см. рис. 3.4).

Полученные данные о закономерностях релаксации pH в растворах Fe(III) (рис. 3.6) существенно дополнили полученные ранее [50] сведения об этом процессе. На диаграммах зависимости pH от времени (t) и величины Z отчетливо наблюдаются области, границы которых совпадают с характеристическими точками кривых титрования (табл. 3.3). Обращает на себя внимание тот факт, что в процессе медленного гидролиза часто называемого в литературе, как «вторая стадия гидролиза», «старение растворов» [46], протекающего после завершения быстрых гидролитических превращений непосредственно в момент частичной нейтрализации, в данном случае изменения значений pH не наблюдались примерно в течение 15 суток (рис. 3.6). Этот факт можно объяснить наличием индукционного периода в развитии процессов медленного гидролиза, связанного, по мнению ав-

торов [51] с существованием энергетического барьера реакций окисления.

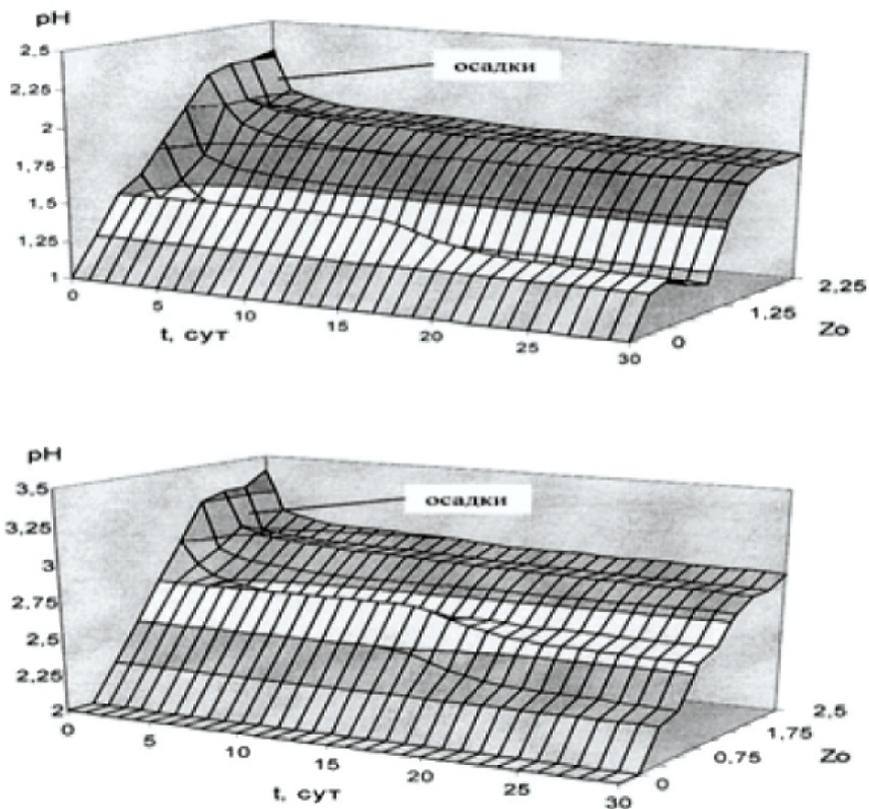


Рис. 3.6. Изменение значений pH в 0.1 моль/л (а) и 0.001 моль/л (б) растворе Fe(III) во времени

Как и в случае однокомпонентных растворов Fe(III) применение pH-метрического титрования смешанных растворов ПК позволило получить информацию, полезную для понимания механизмов гетероядерной гидролитической сополимеризации Fe(III) с ионами легирующих стали элементов [52–54]. На рис. 3.7 приведены кривые титрования растворов Cr(III), Fe(III) и смешанного раствора (1:1) [Fe(III) + Cr(III)].

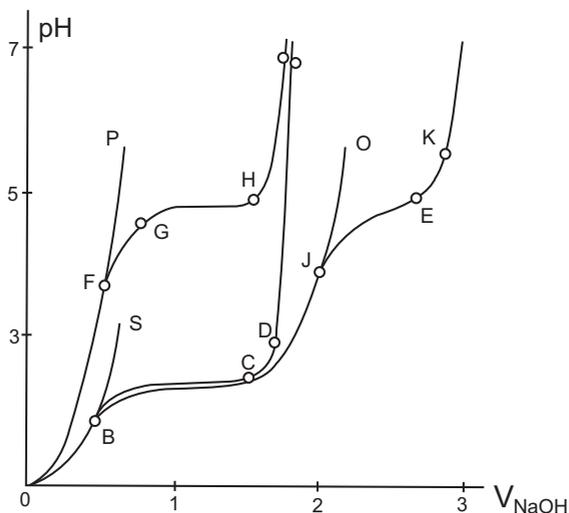


Рис. 3.7. Кривые нейтрализации раствором NaOH растворов Fe(III), Cr(III), [Fe(III)+Cr(III)] с концентрациями 0.1 моль/л при комнатной температуре:

- OBDR раствор Fe(III)— эксперимент
- OBS раствор Fe(III)— расчет
- OFGHT раствор Cr(III)— эксперимент
- OFP раствор Cr(III)— расчет
- OBСJEK раствор [Fe(III)+Cr(III)]— эксперимент
- CJQ раствор [Fe(III)+Cr(III)]— расчет, начиная с точки С.

Из приведенных данных следует, что для раствора Cr(III) экспериментальная (OFGHT) и расчетная (OFP) кривые «титрования» совпадают на участке OF. Кривые обратного титрования частично нейтрализованных растворов кислотой совпадают с кривыми прямого титрования на участке OG. Возникновение плато GH на кривой титрования раствора Cr(III) с учетом визуального обнаруживаемого после точки G осадкообразования логично объясняется формированием в процессе титрования структуры гидроксида Cr(OH)₃.

При титровании растворов Ni(II), Co(II) и Mn(II) при pH<5 обнаруживается полное совпадение расчетных и экспериментальных кривых титрования. При этом наблюдается полная обратимость процесса титрования и отсутствие релаксации pH, что свидетельствует об образовании в этих случаях только равновесных с ионными фор-

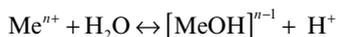
мами продуктов гидролиза. Практически полное совпадение кривых титрования смешанных растворов Fe(III) + Cr(III) и однокомпонентного раствора Fe(III) (рис. 3.7, участок ОВС) свидетельствует об образовании полимерных гидроксокомплексов Fe(III) и в смешанных железо-хромсодержащих растворах. Отличительной чертой процесса нейтрализации смешанных растворов является более высокое значение $pH_s = 5.02$ в отличие от однокомпонентных растворов Fe(III), где $pH_s = 2.7$.

По данным [52–54] образование полиядерных комплексов Fe(III) наблюдается и в смешанных растворах [Fe(III) + Ni(II)], [Fe(III) + Mn(II)] и [Fe(III) + Co(II)]. Характерной особенностью всех вышеперечисленных смешанных растворов является смещение области начала полимеризации в сторону более высоких значений $Z_{по}$ сравнению с растворами [Fe(III) + Cr(III)], что коррелирует со значениями констант гидролиза соответствующих ионов металлов (табл. 3.4).

Таблица 3.4. Значения $Z_{тр}$ в растворах [Fe(III)+Meⁿ⁺] и lg K₁₁ соответствующих ионов Meⁿ⁺ (комнатная температура)

| Раствор [Fe(III)+Me ⁿ⁺] концентрации 0.1 моль/л | $Z_{тр}$ | LgK ₁₁ для Me ⁿ⁺ * |
|---|----------|--|
| Fe(III) | 0.42 | -(2.8–2.5) |
| [Fe(III) + Cr(III)] | 0.50 | -(4.0–4.1) |
| [Fe(III) + Ni(II)] | 0.60 | -(9.0–9.5) |
| [Fe(III) + Co(II)] | 0.65 | -(9.7–9.8) |
| [Fe(III) + Mn(II)] | 0.70 | -(10.5–11.0) |

* K₁₁ — константа равновесия начальной стадии гидролиза



Результаты pH-метрических исследований свидетельствуют об определяющей роли Fe(III) в образовании гетерополиядерных продуктов гидролиза в растворах Fe(III) и [Fe³⁺ + Meⁿ⁺], где Meⁿ⁺ = Cr³⁺, Ni²⁺, Co²⁺ и Mn²⁺. Более полная информация о взаимосвязанных химических превращениях и молекулярно-массовом составе гомополиядерных и гетерополиядерных продуктов гидролиза железа (III) в частично нейтрализованных растворах (моделирование «медленного» гидролиза ионных форм продуктов коррозии сталей в водном теплоносителе)

получена в результате гель-хроматографических исследований [90], методика которых и полученные с ее помощью результаты описаны в дальнейшем. Методика потенциометрического титрования оказалась полезна не только для моделирования гидролитических превращений ПК, но и в препаративном плане для синтеза, как гомо-, так и гетерополиядерных форм ПК, а в сочетании с последующим гель-хроматографическим выделением — для препаративного получения тех и других с целью исследования гидролитических процессов с их участием.

3.3. Методы исследования процесса общей коррозии и химических превращений продуктов коррозии

3.3.1. Радиохимические методы исследования массопереноса продуктов коррозии в замкнутой системе «сталь — водные растворы» [45, 57]

Как уже отмечалось выше, радиохимический метод исследования массопереноса продуктов коррозии в выполненных нами исследованиях реализован в двух взаимодополняющих вариантах:

- в первом варианте, предусматривающем предварительную нейтронную активацию исследуемых образцов сталей с последующим наблюдением во времени и в зависимости от условий эксперимента (температуры и присутствия в растворе коррозивных агентов), за изменениями концентраций радионуклидов коррозионного происхождения, выбранных в качестве реперных в растворе, контактирующем с облученным образцом.
- второй вариант радиохимической методики ориентирован на исследования массообменных процессов в системе водная среда — сталь в направлении из раствора на поверхность металла. В этом случае методика предусматривает введение в водные растворы, контактирующие с исследуемыми образцами сталей, радиоактивных «меток» ионов металлов, входящих в состав последних (сплавов на основе железа).

В первом варианте метода генерация радиоактивных индикаторов для контроля за направлением и скоростью процессов массопереноса в системе «сталь–водная среда» осуществлялась непосредственно

в исследуемых образцах сталей, которая производилась интегральным потоком не более 10^{19} нейтр/см² с ограничением поглощенной сталью дозы 3–5 кГр, что исключало необратимые изменения структуры матрицы сталей и гарантировало полную идентичность физико-химического поведения генерированных радионуклидов и соответствующих стабильных изотопов в изучаемых образцах облученной стали. Для экспериментов использовали обезжиренные ацетоном образцы малоуглеродистых сталей перлитного класса (Ст. 3, Ст. 20).

Форма образцов изменялась в зависимости от условий эксперимента и применяемых методов исследования: диски (диаметр 30.0, толщина 2.0 мм), кольца (диаметр 30.0, толщина 2.0, ширина обода 0.5 мм), цилиндры (диаметр 7.0, высота 30.0 мм). Для выявления общности и различий в механизмах окисидирования перлитных и аустенитных сталей в сравнительных экспериментах применяли аналогичные по конфигурации и предварительной подготовке образцы аустенитной нержавеющей хромоникелевой стали X18N10T.

В табл. 3.5 приведен перечень радионуклидов, генерируемых в образцах сталей

Таблица 3.5. Перечень реперных радионуклидов, генерируемых в образцах сталей, при их облучении потоком тепловых нейтронов

| Ядерная реакция | $T_{1/2}$ образовавшегося радионуклида | Тип распада | Энергия излучения |
|--|--|-----------------------|---|
| $^{54}\text{Fe}(n,\gamma)^{55}\text{Fe}$ | 2.6 г. | ЭЗ | Рентгеновское |
| $^{58}\text{Fe}(n,\gamma)^{59}\text{Fe}$ | 45 сут | β^- γ | 0.46; 0.27; 1.6 кэВ; 192 кэВ; 1.1; 1.3 МэВ |
| $^{50}\text{Cr}(n,\gamma)^{51}\text{Cr}^v$ | 27.8 сут | ЭЗ γ | Рентгеновское 320 кэВ |
| $^{55}\text{Mn}(n,\gamma)^{56}\text{Mn}$ | 2.6 ч | β^- γ | 2.8; 1.0 кэВ; 850 кэВ; 1.8 МэВ |
| $^{60}\text{Ni}(n,p)^{60}\text{Co}$ | 5.2 г. | β^- γ | 310 кэВ; 1.17; 1.33 МэВ |
| $^{54}\text{Fe}(n,p)^{54}\text{Mn}$ | 278 сут | ЭЗ γ | Рентгеновское 840 кэВ |

Первая, оригинальная версия метода «меченых атомов» существенно повысила чувствительность определения скорости коррозии металла. Так, при использовании традиционных гравиметрических методов исследования в случае коррозии в воде высокой чистоты удастся получить достоверную информацию о кинетике перехода металла в раствор лишь через 50 и более часов его контакта с водой (рис. 3.8). К тому же полученные в последнем случае данные о скорости коррозии являются усредненными за большой промежуток времени и не позволяют проследить её изменения на начальных этапах процесса. При контроле за процессом по результатам определения изменения во времени активности перешедшего в воду реперного радионуклида ^{59}Fe удастся сделать надежную оценку величины скорости коррозии через 10–15 мин контакта стали с глубоко обессоленной водой (рис. 3.8), а с растворами электролитов — через 1–3 мин [34].

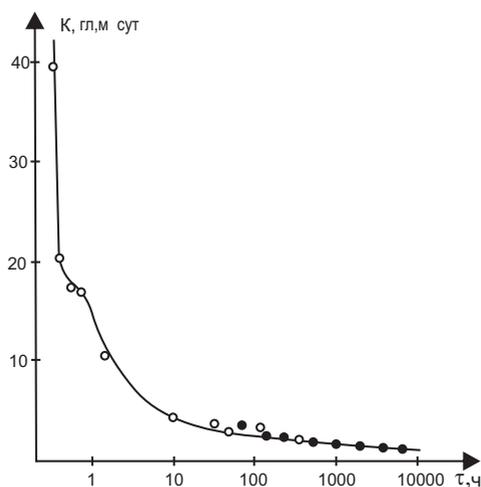


Рис. 3.8. Изменение во времени (τ) скорости коррозии (K) перлитной стали (Ст. 20) в обессоленной воде при комнатной температуре. 1 — ● — данные, полученные гравиметрическим методом; 2 — ○ — данные, полученные радиохимическим методом (по выходу в раствор ^{59}Fe)

Еще большие возможности для определения скорости коррозии стали открывает контроль за процессом в случае использования в качестве репера изотопа ^{55}Fe . Этот изотоп образуется наряду с ^{59}Fe при активации сталей нейтронным потоком и как репер обладает ря-

дом преимуществ перед последним. Спектр излучения ^{55}Fe состоит из одной линии рентгеновского излучения с энергией $E_x = 5.93$ кэВ. Большой период полураспада ядер ^{55}Fe позволяет многократно экспериментировать с однажды облученным образцом стали в течение не менее 5 лет (с ^{59}Fe — не более 1–1.5 лет). К тому же в процессе активации сталей нейтронами при поглощенной дозе 1–2 кГр активность образующегося в одном и том же образце изотопа ^{55}Fe в 2–3 раза больше, чем ^{59}Fe . Уровень фона в спектре ^{55}Fe примерно в 100 раз меньше, чем в случае ^{59}Fe , а эффективность регистрации рентгеновского излучения в 4–5 раз выше, чем γ -излучения на соответствующих детекторах. В итоге предел определения железа по ^{55}Fe оказывается примерно на порядок ниже предела его определения по ^{59}Fe . Так, например, в образце Ст. 20, облученном интегральным потоком $8 \cdot 10^{15}$ нейтр/см², предел определения железа по ^{55}Fe на кремниевом детекторе объемом 50 см³ составляет $2.0 \cdot 10^{-10}$ г в пробе при 100-часовой экспозиции в процессе спектрометрических измерений проб, а для ^{59}Fe — $8.6 \cdot 10^{-9}$ г в пробе при тех же временах экспозиции на Ge(Li)-детекторе с аналогичным объемом 50 см³. Дополнительным преимуществом ^{55}Fe , обладающего мягким рентгеновским излучением, является простота обеспечения радиационной безопасности при проведении исследований [43].

К числу дополнительных преимуществ радиохимической методики исследования коррозии сталей, независимо от выбора реперного радионуклида железа, относится открывающаяся при этом возможность параллельного контроля за процессом коррозии не только по поведению радионуклидов железа, но и радионуклидов, образующихся при активации присутствующих в сталях примесей: ^{51}Cr , ^{54}Mn , ^{60}Co .

В случае реализации второго варианта радиохимической методики исследования коррозионных процессов в замкнутых системах «сталь — водные среды», предусматривающего ввод радиоактивной «метки» в раствор, наибольшую сложность вызывает приготовление исходных растворов с «меткой», адекватных по химическим формам нахождения металла в растворе реальным образцам последних. В этом случае необходимо создать условия, гарантирующие протекание реакций изотопного обмена между вводимыми радионуклидами и химическими формами существования стабильных изотопов соответствующего элемента в растворе, что однозначно гарантируется только в случае присутствия в растворах тех и других в ионных формах.

Иллюстрацией дополнительных процедур, необходимых для выполнения вышеназванного условия, может служить методика приготовления меченых ^{59}Fe растворов этилендиаминтетраацетатов железа, предназначенных для исследования механизма оксидирования сталей в процессе термоллиза комплексонатов железа (III) [57]. В этом случае растворением навески $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ в обессоленной воде готовится раствор азотнокислого железа(III) с концентрацией 0.01 М. В него вводится радиоактивный изотоп ^{59}Fe в форме любой из солей железа. При отсутствии нитрата это может быть $^{59}\text{FeCl}_3$. Из приготовленного таким образом раствора на хроматографической колонке, заполненной катионитом КУ-2 в H^+ -форме, из приготовленного раствора выделяется железо (III) в катионной форме. После многократного промывания колонки обессоленной водой для удаления из её свободного объема анионов NO_3^- и Cl^- производится элюирование железа 0.1 М раствором трилона Б. Предыдущие операции гарантируют протекание реакции изотопного обмена ^{59}Fe с ионами, образованными стабильными изотопами железа. Поэтому полученные элюаты могут служить исходными термолизуемыми растворами комплексонатов Fe(III), меченых соответствующим радионуклидом железа.

3.3.2. Методики вещественного анализа продуктов гидролиза ионных форм железа и легирующих элементов [34–44]

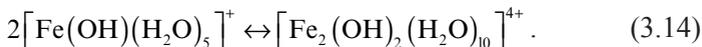
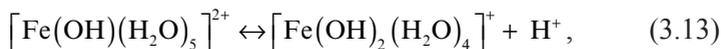
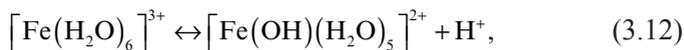
3.3.2.1. Предпосылки необходимости методик вещественного анализа

Для объяснения механизма процессов коррозии и массопереноса продуктов коррозии в замкнутой системе «сталь — водный теплоноситель» недостаточно методик элементного анализа содержания железа и легирующих элементов. Помимо элементного состава ПК, находящихся как в растворенном, так и в твердофазном состояниях, необходимо знать и формы их существования в обоих случаях. Ионные и молекулярные в первом случае и фазовый состав во втором. Так, например, в контурах энергетических установок, функционирующих при восстановительных щелочных водно-химических режимах (дозирование аммиака, гидразина, гидроксидов

лития или калия и др.) конечной формой существования железа является только одно химическое соединение — магнетит (Fe_3O_4) [38]. Появление в шлаках гематита ($\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$) однозначно свидетельствует о нарушениях в процессе эксплуатации энергоблока штатного ВХР с превышением нормируемых значений концентрации кислорода и (или) других окислителей [58]. В еще большей степени потребность в вещественном анализе возникает при моделировании химических превращений ПК и при контроле качества защитных оксидных пленок, образующихся на поверхности сталей. Последнее связано с тем, что защитные свойства пленок на поверхности сталей определяются их структурой и фазовым составом, которые в свою очередь зависят от форм существования железа в контактирующем со сталью растворе.

Ионы Fe(II) , перешедшие в раствор в результате коррозии сталей в дальнейшем претерпевают длинную цепочку химических превращений. Изначально они присутствуют в воде в форме гексааквакомплексов $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$. В присутствии в воде кислорода или других окислителей далее следует окисление Fe(II) до Fe(III) без нарушения координационной сферы аквакомплекса [45].

В комплексном соединении $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ более сильно по сравнению с $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ проявляется поляризующее действие центрального атома на молекулы воды, и поэтому железо (III) имеет большую склонность к гидролизу с образованием на ранних стадиях гидролитического процесса продуктов гидролиза, находящихся в равновесии с исходным гексааквакомплексом РПГ [49]:



На более глубокой стадии гидролиза через промежуточные полимерные формы в конечном итоге происходит образование твердофазных продуктов гидролиза — оксидов и гидроксидов железа (III) [49]. Механизмы кристаллизации гидрогелей железа (III), связанные с их дегидратацией («старением» осадков) достаточно хорошо изучены

[59–61]. Значительно меньше сведений до недавнего времени существовало о механизмах и направленности химических превращений в растворах на стадиях образования и дальнейших превращений полиядерных гидролитических форм существования железа (III) [61], являющихся предшественниками (прекурсорами) твердофазных продуктов гидролиза. Кроме того, как уже отмечалось выше, полностью отсутствовали сведения о механизме формирования на поверхности сталей оксидных защитных пленок, сам факт образования которых в процессе внутриконтурной коррозии сталей был установлен экспериментально [18, 20]. Для поиска ответов на перечисленные вопросы в процессе моделирования внутриконтурных химических превращений ПК потребовались специальные методы вещественного анализа, обеспечивающие возможность идентификации форм существования железа как в растворенном, так и в твердофазном состоянии. Для исследования форм существования твердофазных ПК наиболее предпочтительны уже упоминавшиеся неdestructивные методы анализа: мессбауэровская спектроскопия и рентгеноструктурный анализ.

В сочетании с различными методами пробоподготовки полезная информация может быть получена и с помощью destructивных методов: фотоколориметрии [62] и атомно-абсорбционной спектроскопии [63].

При исследовании происходящей в растворах трансформации гомо- и гетероядерных гидролитических форм продуктов коррозии наиболее информативными оказались методы потенциометрического титрования [64] и гель-хроматографии [65]. Подробные сведения о вышеупомянутых методах анализа можно найти в современных учебниках аналитической химии (см., например, «Аналитическая химия» в трех томах (2009, 2010 гг) под ред. проф. Л. Н. Москвина). Дополнительные сведения о наиболее информативном методе анализа и исследования твердофазных ПК — Мессбауэровской спектроскопии приведены в 1-м томе настоящей монографии, посвященном химико-аналитическим аспектам химических проблем атомной энергетики. Кроме того, дополнительные сведения о возможностях этого метода будут приведены в дальнейшем при описании результатов исследований химических превращений ПК.

3.3.2.2. Фотометрическая методика исследования гидролитических превращений железа (III)

Фотометрические методы наиболее информативны для наблюдения за динамикой гидролитических превращений. Растворы железа (III) в процессе гидролиза от бесцветных, оптически прозрачных в любом диапазоне длин волн видимого диапазона (ионы Fe^{3+} , сильно кислая среда) меняют цвет до кирпично-красного (полиядерные продукты гидролиза) [46]. Поэтому электронные спектры поглощения (ЭСП) являются одним из основных источников информации об энергетике электронных переходов d-элементов и, тем самым, о строении гидрокомплексов железа (III) и смешанных комплексов железа (III) с другими переходными металлами, а также о типе химической связи в них [66]. Принятая большинством авторов эмпирическая точка зрения о наличии двух составляющих в таких спектрах — края полосы переноса заряда $\text{Me}^{n+} \leftarrow \text{O}^{2-}$ и наложенных на него слабых пиков d-d-переходов ионов Me^{n+} в продуктах гидролиза [47] не дает адекватного объяснения причин появления в регистрируемых спектрах ряда интенсивных пиков поглощения в области длин волн 250–400 нм. Достаточно адекватное объяснение этому можно дать в рамках следующих предпосылок [67]. Исходными формами для образования РПГ ионов d-элементов являются октаэдрические гексаквокомплексы $[\text{Me}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ или $[\text{Me}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, поэтому имеется реальная возможность в рамках приближения теории слабого кристаллического поля произвести расчет параметров d-d-переходов с использованием известных в литературе описаний уровней энергии в октаэдрических комплексах d-элементов [47]. При этом можно оценить изменение энергетики молекул гексаквокомплексов при замене в координационной сфере молекул H_2O на гидроксид-ионы OH^- (гидролиз) и сопоставить полученные значения с экспериментально измеренными электронными спектрами [67]. В таблице 3.6 проведены расчётные и экспериментально найденные значения энергий d-d-переходов в гексаквокомплексах $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ и РПГ (димер $\text{Fe}_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_6]^{4+}$.

Таблица 3.6. Параметры электронных спектров поглощения гексааквакомплексов и равновесных продуктов гидролиза железа (III) [67]

| Переход | Длины волн поглощения, соответствующего d-d переходам в аквагидрохсокомплексах Fe(III), нм | | | |
|---|--|-------------|--|-------------|
| | [Fe(H ₂ O) ₆] ³⁺ | | [Fe ₂ (OH) ₂ (H ₂ O) ₈] ⁴⁺ | |
| | расчет | эксперимент | оценка | эксперимент |
| ⁴ T _{1g} (G) ← ⁶ A _{1g} | 794 | | 785 | |
| ⁴ T _{2g} (G) ← ⁶ A _{1g} | 547 | 545 | 540 | 530 |
| ⁴ A _{1g} E _g (G) ← ⁶ A _{1g} | 414 | 420 | 414 | 420 |
| ⁴ T _{2g} (D) ← ⁶ A _{1g} | 378 | | 374 | |
| ⁴ E _g (D) ← ⁶ A _{1g} | 339 | | 339 | |
| ⁴ T _{1g} (P) ← ⁶ A _{1g} | 266 | | 262 | |
| ⁴ T _{2g} (F) ← ⁶ A _{1g} | 250 | | 246 | |
| ⁴ T _{1g} (G) + ⁴ T _{1g} (G) ← ² ⁶ A _{1g} | | | 380 | 360 |
| ⁴ T _{1g} (G) + ⁴ T _{2g} (G) ← ² ⁶ A _{1g} | | | 325 | 330 |
| 7 полос SPE-переходов | | | 220–270 | 220–270 |
| Fe ³⁺ (t _{2g}) ← O ²⁻ | | 260–265 | | 260–265 |

Электронные спектры поглощения РПГ Fe(III) (табл. 3.6) повторяют спектр негидролизованной формы с несколько более высокой интенсивностью d-d-переходов из-за отсутствия в РПГ центра симметрии. В димерных РПГ из-за обменного взаимодействия высокоспиновых ионов Fe³⁺ через кислородный мостик Fe-O-Fe интенсивность d-d-переходов на порядок выше такого же показателя для мономерных молекул. Кроме того, для димерных РПГ характерны две интенсивные линии поглощения 330 и 360 нм, которые логично отнести к двойным синхронным d-d-переходам (SPE-переходам).

В ЭСП полядерных продуктов гидролиза Fe(III) малоинтенсивные полосы в видимой области ($\lambda = 780\text{--}800, 520\text{--}545$ и $410\text{--}420$ нм) относятся к трем запрещенным по спину и четности d-d-переходам (табл. 3.7). Поскольку полядерные гидрохсокомплексы Fe(III) также, как и димерные РПГ, представляют собой спин-связанную систему, в их ЭСП проявляются SPE-переходы в виде плохо разрешенных шести полос поглощения в ближней ультрафиолетовой области спектра (табл. 3.7).

Таблица 3.7. Расчётные и экспериментально найденные положения максимумов полос SPE-переходов в ЭСП ППГ Fe(III)

| Переходы | Расчётное положение полос поглощения, нм | Экспериментально найденное положение полос, нм |
|--|--|--|
| ${}^4T_{1g}(G) \leftarrow {}^6A_{1g}$ | 790 | 780–800 |
| ${}^4T_{2g}(G) \leftarrow {}^6A_{1g}$ | 520 | 520–540 |
| ${}^4A_{1g}, {}^4E_g(G) \leftarrow {}^6A_{1g}$ | 400 | 410–420 |
| ${}^4T_{1g}(G) + {}^4T_{1g}(G) \leftarrow {}^2{}^6A_{1g}$ | 392 | 385 |
| ${}^4T_{1g}(G) + {}^4T_{2g}(G) \leftarrow {}^2{}^6A_{1g}$ | 323 | 328 |
| ${}^4T_{2g}(G) + {}^4T_{2g}(G) \leftarrow {}^2{}^6A_{1g}$ | 273 | «Плато» в области длин волн 200–275 |
| ${}^4T_{1g}(G) + {}^4A_{1g}, {}^4E_g(G) \leftarrow {}^2{}^6A_{1g}$ | 271 | |
| ${}^4T_{1g}(G) + {}^4T_{2g}(D) \leftarrow {}^2{}^6A_{1g}$ | 256 | |
| ${}^4T_{2g}(G) + {}^4A_{1g}, {}^4E_g(G) \leftarrow {}^2{}^6A_{1g}$ | 235 | |
| ${}^4T_{2g}(G) + {}^4T_{2g}(D) \leftarrow {}^2{}^6A_{1g}$ | 224 | |
| ${}^4T_{1g}(G) + {}^4E_g(D) \leftarrow {}^2{}^6A_{1g}$ | 215 | |

Дополнительную информацию о ЭСП гидролитических форм Fe(III), полезную при их идентификации дали исследования влияния температуры на процессы гидролиза [74]. Установлено, что повышение температуры вызывает сдвиг положения пиков в ЭСП ионов переходных металлов в сторону меньших энергий и увеличивает интенсивность и полуширину пиков относительно тех же параметров при комнатной температуре. Новых пиков при этом в спектрах не появляется. Этот эффект связывается с существованием двух механизмов влияния температуры на энергетику молекул. В основе «физического» механизма изменения формы ЭСП лежит температурный рост энергии колебаний, приводящий к увеличению длин связей в аквакомплексах ионов переходных металлов. В основе «химического» вклада температуры в изменение параметров ЭСП лежит усиление депротонизации акваионов с ростом температуры. Оба механизма оказывают одинаковое по направлению и сопоставимое по величине влияние на параметры ЭСП [74].

3.3.2.3. Гель-хроматографическая идентификация продуктов гидролитической полимеризации Fe(III) и препаративное выделение полимеров

Потенциометрическое титриметрическое исследование гидролитических превращений ПК позволило установить условия гидролитической полимеризации с образованием как гомоядерных, так и гетероядерных полимеров. Для идентификации их молекулярного состава и для приготовления растворов определенных фракций полимерных продуктов гидролиза Fe(III) потребовалась разработка специальных методик их гель-хроматографического разделения и выделения на сефадексах [46, 51, 65]. Исходные растворы для получения определенных фракций полимерных продуктов гидролиза Fe(III) готовятся растворением расчетного количества перекристаллизованной соли $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ в растворе HNO_3 с концентрациями, позволяющими после растворения расчетных навесок нитрата железа (III) обеспечить значение $\text{pH} \sim 1$ в диапазоне концентрации железа (III) ($2 \cdot 10^{-1} - 1 \cdot 10^{-2}$) моль/дм³. Через 2–10 часов из полученных растворов Fe(III) с помощью гель-хроматографии на сефадексах G-10 выделяли фракцию РПГ. Методика выделения РПГ включала следующие последовательные операции. Препаративная хроматографическая колонка, заполненная сефадексом, имела высоту 200 мм, диаметр 10 мм, общий объем 16 см³. Колонка промывалась элюентом, имеющим тот же состав и кислотность, что и раствор со смесью ПГ, но не содержащий последних. Через колонку пропускалась аликвотная часть одного из приготовленных растворов ПГ, объемом 50 мл. Колонка промывалась 30 мл элюента. Первые 25 мл фильтрата, включающие свободный объем колонки и объем исключения, в котором выделяются полимерные продукты гидролиза (ППГ), отбрасывались. Следующие 35 мл фильтрата содержали РПГ, очищенные от ППГ образующихся в растворах на стадии растворения навески нитрата железа. Степень выделения РПГ по такой методике составляла около 75 % от их общего содержания в аликвотной части приготовленного раствора. Концентрация железа в полученных растворах РПГ находилась в диапазоне $4 \cdot 10^{-3} - 1 \cdot 10^{-4}$ моль/л, что контролировалось по методике фотоколориметрического определения железа с 1.10-фенантролином. В приготовленных растворах РПГ поддерживали ионную силу

$\mu = 1.0$ добавлением расчетных навесок NaNO_3 . Избыточное по отношению к стехиометрическому отношению в $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ содержание ионов NO_3^- в полученной таким образом серии растворов РПГ обеспечивало практически одинаковое влияние на вероятность и энергию электронных переходов во всех формах РПГ в случае возможной координации ионов NO_3^- с Fe^{3+} и тем самым обеспечивало стабильность (неизменность) этой составляющей в электронных спектрах поглощения растворов продуктов гидролиза $\text{Fe}(\text{III})$. Полученные растворы РПГ служили в качестве исходных для приготовления растворов ППГ $\text{Fe}(\text{III})$ с целью их последующего гель-хроматографического фракционирования. К полученным растворам РПГ добавлялся раствор NaOH , объем и концентрация которого зависели от того, какая фракция ППГ в получаемом растворе являлась целевой. Выбор условий получения ППГ основывался на ранее полученных данных титриметрических исследований.

Выделение определенных фракций ППГ осуществлялось последовательной фильтрацией полученных титрованием растворов смесей ППГ через три гель-хроматографические колонки, заполненные соответственно сефадексами G-25 [предел исключения полимеров, содержащих 110 атомов железа ППГ (110)], G-15 [предел исключения ППГ(33)] и G-10 [предел исключения ППГ(13)]. Методика выделения каждой из перечисленных фракций полимеров включала сначала фильтрацию аликвотной части раствора смеси ППГ при выбранном значении pH через первую колонку. При этом в процессе фильтрации через 1-ую колонку (G-25) первые 10 мл, соответствующие ее свободному объёму, отбрасывались, а в последующих за свободным объемом колонки 15 мл элюата выделялась фракция ППГ, содержащая более 110 атомов железа. В последующих 35 мл элюата выделялись ППГ с числом атомов железа менее 110 и РПГ.

Эта фракция элюата использовалась для дальнейшего разделения на двух последующих колонках. При пропускании выделенной фракции элюата через колонку G-15 сразу за свободным объемом собирались 15 мл элюата, содержащие фракцию ППГ с числом атомов железа от 33 до 110 [ППГ (33–110)], а в следующих 35 мл выделялись ППГ с числом атомов железа менее 33 и РПГ. Наконец, по аналогичной схеме на колонке с G-10 последовательно выделяли фракции ППГ с числом атомов железа 13–33 [ППГ (13–33)]. Последняя

фракция элюата, содержащая РПГ, отбрасывалась. Элюентом служил раствор NaNO_3 с теми же значениями pH и μ , что и исходные растворы РПГ+ППГ, но не содержащий последних. В качестве иллюстрации возможностей разработанных методик на рис. 3.9 и 3.10. представлены результаты гель-хроматографического анализа состава продуктов гидролиза, образующихся в частично нейтрализованных растворах Fe(III) с концентрацией последнего 0.1 моль/л и 0.001 моль/л.

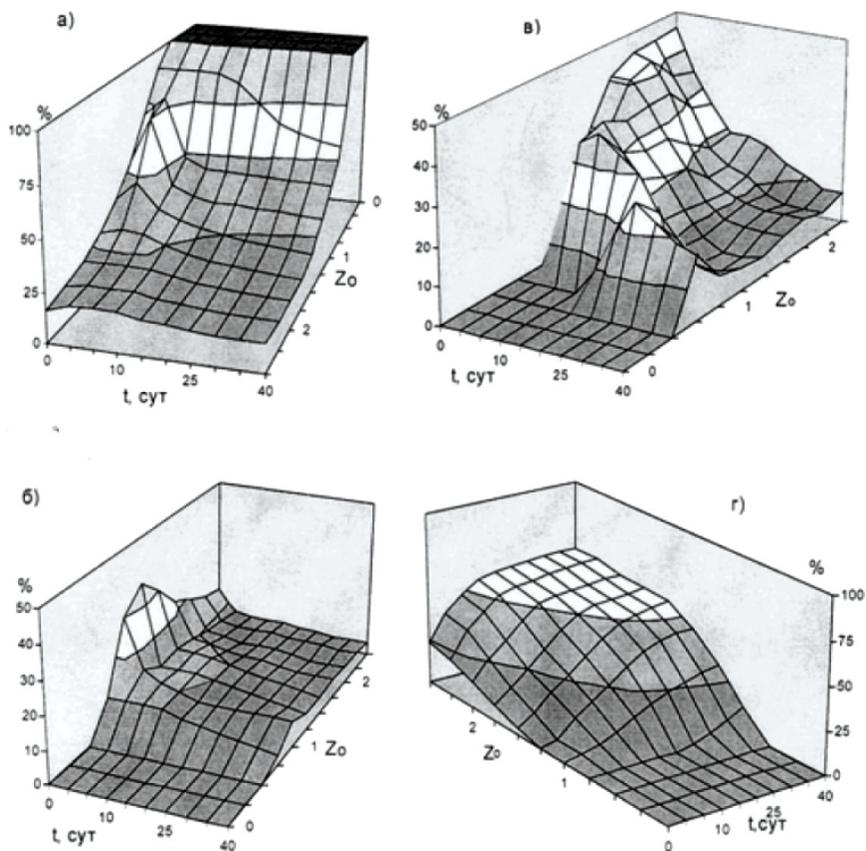


Рис. 3.9. Результаты гель-хроматографического определения состава продуктов медленного гидролиза (%) в частично нейтрализованных растворах Fe(III) с концентрацией 0.1 моль/л:

а) — РПГ; б) — ППГ 3–13; в) — ППГ 13–33; г) — ППГ 33–100

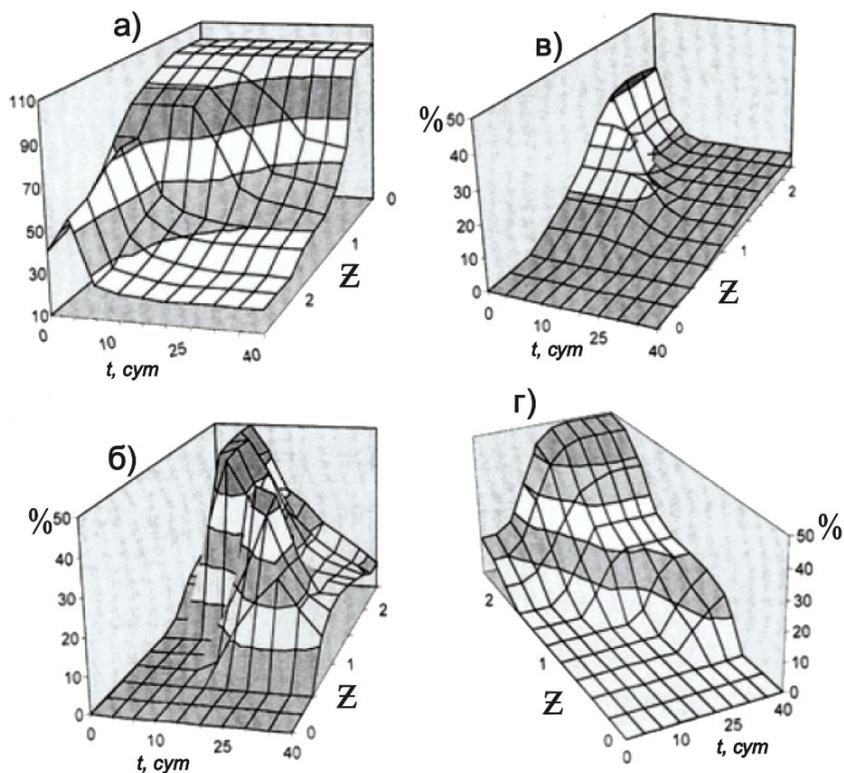


Рис. 3.10. Результаты гель-хроматографического определения состава продуктов медленного гидролиза (%) в частично нейтрализованных растворах Fe(III) с концентрацией 0.001 моль/л:

а) — РПГ; б) — ППГ 3–13; в) — ППГ 13–33; г) — 33–100

3. 4. Химические превращения продуктов коррозии сталей на разных стадиях коррозионного процесса

3.4.1. Превращения на стадии ионизации корродирующих металлов

Как уже отмечалось выше, независимо от того, какой из механизмов общей коррозии электрохимический или химический признать более адекватным, коррозия сталей начинается с ионизации металла с переходом образовавшихся ионов в контактирующую с ним

водную среду. При этом скорость процесса зависит от коррозивности этой среды и температуры. На рис. 3.11 приведены полученные в сопоставимых условиях результаты определения начальной скорости коррозии перлитной стали в воде высокой чистоты, не содержащей и содержащей в качестве коррозивного агента растворенный кислород при различных температурах. При этом за отсутствие кислорода принимается его концентрация $< 10 \text{ мг/см}^3$.

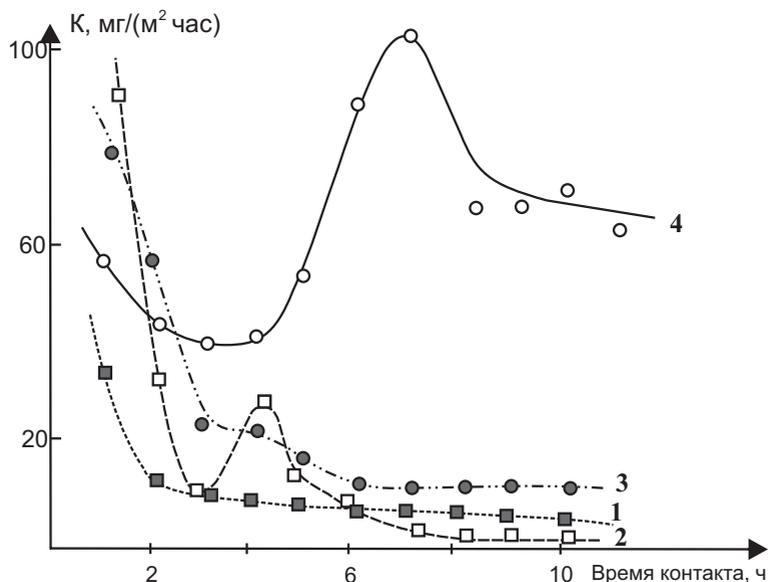


Рис. 3.11. Влияние температуры и концентрации растворенного кислорода на изменение во времени скорости коррозии (K) облученных образцов стали 20 при контакте с водой высокой чистоты, содержащей $[O_2] < 10 \text{ мг/дм}^3$ (кривые 1, 3), и 8 мг/дм^3 (кривая 4) при температурах 25°C (кривые 1, 4) и 98°C (кривые 2, 3)

При комнатной температуре скорость коррозии в кислородосодержащей воде (кривая 4) существенно выше, чем в обескислороженной (кривая 1). При температуре 98°C , напротив, скорость коррозии перлитной стали в кислородосодержащей воде (кривая 2) преимущественно ниже, чем в обескислороженной (кривая 3). Специфической особенностью приведённых на этом рисунке кривых 2 и 4 являются пики самопроизвольного кратковременного увеличения скорости коррозии перлитной стали через несколько часов от начала контакта

образцов с кислородосодержащей водой. К этому времени визуально на поверхности сталей в контакте с кислородосодержащей водой наблюдается образование оксидных слоев: при 98 °С — черного цвета, при 20 °С — коричневого, смесь черного и рыжего цвета.

Химический и фазовый анализ образовавшихся на поверхности образцов стали отложений показал, что они представляют собой смесь оксидов и гидроксидов железа (III). Поскольку в тех же условиях в обескислороженной воде подобного явления не обнаружено, есть все основания связать образование слоя оксидов на поверхности металла и появление пиков на кривых 2 и 4 с влиянием растворенного кислорода. После завершения начального этапа снижения скоростей коррозии, практически не зависящего от факта присутствия или отсутствия в воде кислорода (кривые 1–4), в кислородосодержащей воде наблюдается увеличение скорости коррозии, сопровождающееся повышением концентрации железа в растворе и завершающееся образованием на поверхности сталей визуально наблюдаемых оксидных пленок. Последние в одних случаях не оказывают заметного защитного действия от дальнейшей коррозии (кривая 4, $t=20\text{ }^{\circ}\text{C}$, $[\text{O}_2]\approx 8\text{ мг/дм}^3$), а в других – приводят к резкому снижению скорости коррозии металла (кривая 2, $t=98\text{ }^{\circ}\text{C}$, $[\text{O}_2]\approx 8\text{ мг/дм}^3$).

До выполнения исследований, результаты которых приведены далее, считалось, что коррозивным агентом, влияющим на процесс коррозии аналогично растворённому кислороду, является пероксид водорода, поэтому большой интерес представляют данные, свидетельствующие о существенных отличиях во влиянии на скорость коррозии перлитных сталей O_2 и H_2O_2 (табл. 3.8) и рис. 3.12.

Таблица 3.8. Влияние времени контакта, температуры и состава растворов на скорость коррозии стали 20, определенные по скорости выноса в контактирующие растворы ^{55}Fe ,

| Время контакта, часы | Состав раствора | Скорость коррозии, К (мг/м ² ·ч) | | | | | |
|----------------------------|--------------------|---|-------|---|-------|--|-------|
| | | H_2O деаэр. | | $\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$ (8 мг/дм ³) | | $\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}_2$ (50 мг/дм ³) | |
| | | 20 °С | 98 °С | 20 °С | 98 °С | 20 °С | 98 °С |
| 1.0 | | 40 | 80 | 60 | 100 | 190 | 200 |
| 3.0 | | 10 | 20 | 50 | 20 | 55 | 50 |
| 8.0 | | 8 | 15 | 80 | 4 | 25 | 5 |

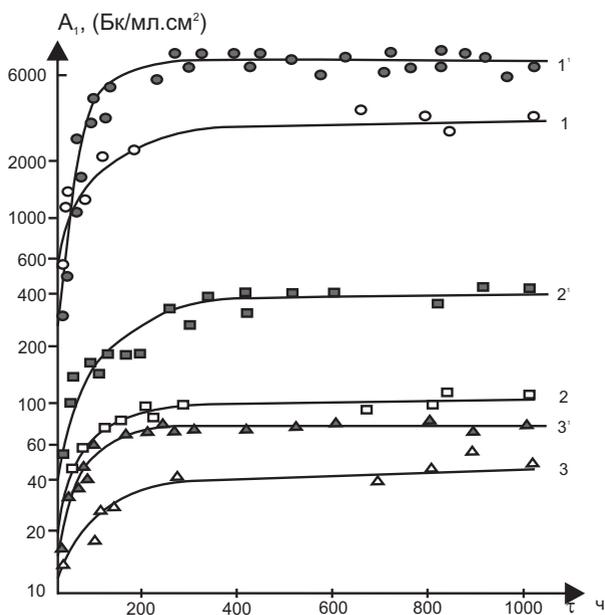


Рис. 3.12. Изменение во времени концентраций реперных радионуклидов ^{59}Fe (1, 1'), ^{54}Mn (2, 2') и ^{60}Co (3, 3'), переходящих при комнатной температуре из стали 20 в воду, содержащую O_2 (8 мг/л) (кривые 1–3) и в воду, содержащую помимо O_2 (8 мг/л) H_2O_2 (50 мг/л) (кривые 1'–3'). Площадь контакта стали с водой — 1.5 см²; объем растворов — 3 мл

Как и в случае деаэрированной воды, содержащей O_2 , в воде с добавленным H_2O_2 в начальные моменты времени контакта также наблюдается увеличение скорости коррозии стали в 1.5–2 раза. Однако в присутствии H_2O_2 скорость выхода ионов железа с поверхности стали в раствор уменьшается быстрее, чем в присутствии O_2 : уже через 1 час контакта скорость коррозии в присутствии H_2O_2 при 98 °C в 2–3 раза ниже, чем в деионизованной кислородосодержащей воде. Полученные данные вопреки существовавшим представлениям показали, что O_2 и H_2O_2 , как коррозионные агенты, различаются по своему влиянию на процесс коррозии сталей.

При этом согласно данным, приведенным на рис. 3.12 рост концентраций ^{59}Fe , ^{60}Co , ^{54}Mn в кислородосодержащей деионизованной воде без добавок и с добавками пероксида водорода при комнатной температуре характеризуется однотипными параболическими кри-

выми. Выход на предельные значения у всех кривых происходит примерно через одно и то же время ($\approx 200\text{--}250$ часов), но сами предельные значения концентраций в водных растворах, содержащих H_2O_2 у всех радионуклидов имеют более высокие значения, чем в случае кислородосодержащей воды.

К числу других коррозивных агентов, применяемых в практике организации водно-химических режимов, отмытки и дезактивации внутриконтурных поверхностей относятся комплексоны, гидразин-гидрат, аммиак, а также ряд органических кислот—уксусная, молочная, щавелевая и др. [70, 92, 94, 95]. Все перечисленные коррозивные агенты практически идентично влияют на скорость коррозии сталей. Аналогичные приведенным на рис. 3.12 параболические зависимости концентрации радионуклидов в растворах, контактирующих с образцами сталей, от времени контакта при комнатной температуре наблюдаются и для растворов гидразина и ацетата аммония (рис. 3.13).

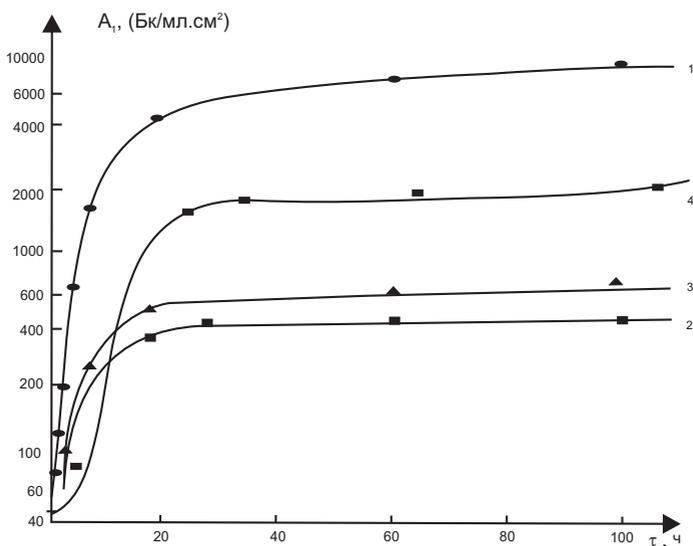


Рис. 3.13. Изменение во времени концентраций реперных изотопов ^{59}Fe (1), ^{54}Mn (2) и ^{60}Co (3), перешедших с поверхности стали 20 при комнатной температуре в водный раствор гидразина ($[\text{N}_2\text{H}_4]=500$ мг/л) и ^{59}Fe (4) в водный раствор ацетата аммония $[\text{NH}_4\text{Ac}]=7$ г/л. Площадь контакта стали с растворами— 1.5 см²; объем растворов— 3 мл

При этом предельные значения концентраций радионуклидов на рис. 3.13 достигаются за существенно более короткое время (20–25 ч) по сравнению с 200–250 ч в предыдущих случаях. Изменение относительного расположения кривых, относящихся к переходу в ионизованное состояние во времени ^{60}Co и ^{54}Mn на рис. 3.12 и 3.13, однозначного объяснения не находит.

В растворах комплексона $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$ благодаря связыванию железа в растворе в прочные хелатные комплексы [92, 93] скорость растворения перлитной стали-20 при комнатной температуре существенно выше по сравнению со скоростью ее растворения в предыдущих случаях (рис. 3.14).

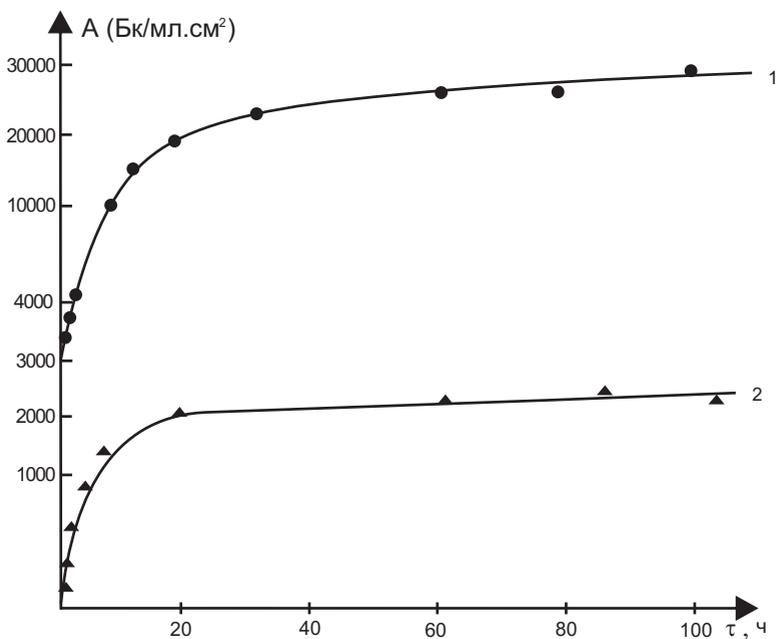


Рис. 3.14. Изменение концентраций продуктов коррозии стали 20 в зависимости от времени контакта с раствором $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$ при комнатной температуре: 1– ^{59}Fe ; 2– ^{60}Co . Площадь контакта стали с раствором— 1.5 см^2 ; объем раствора— 3 мл

Повышение температуры сложным образом влияет на процессы массообмена железа между корродирующей поверхностью сталей и контактирующими с ней растворами (рис. 3.15).

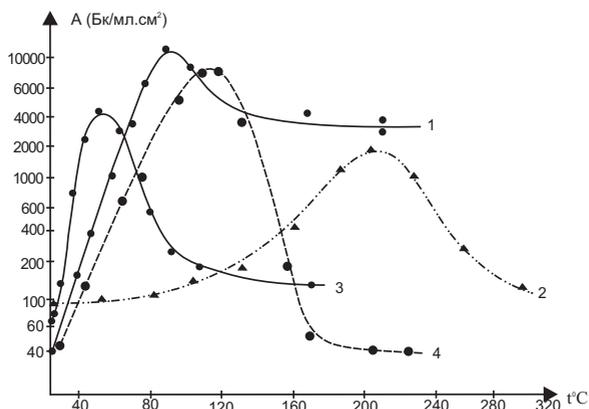


Рис. 3.15. Влияние температуры на концентрацию ^{59}Fe в контактирующих со сталью водных растворах гидразина ($[\text{N}_2\text{H}_2] = 500$ мг/л) (кривая 1); комплексона ($[\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}] = 31.4$ г/л) (кривая 2); пероксида водорода ($[\text{H}_2\text{O}_2] = 100$ мг/л) (кривая 3); ацетата аммония ($[\text{NH}_4\text{Ac}] = 7$ мг/л) (кривая 4). Время контакта 1 час; площадь контакта стали с растворами 1.5 см 2 ; объем растворов 3 мл

Как следует из рис. 3.15, во всех рассматриваемых системах с ростом температуры вначале наблюдается увеличение в растворах концентрации ^{59}Fe . После достижения максимальной концентрации железа, растворившегося в присутствии каждого из коррозивных агентов, наблюдается убыль его содержания в растворе, вызванное его возвращением на поверхность стали с образованием оксидных пленок, фиксируемых как визуально, так и с помощью мессбауэровской спектроскопии. Во всех случаях происходило образование пленок из магнетита. В растворах H_2O_2 этот процесс происходит при температуре (70–98) °C, в растворах гидразина — при температуре около 100 °C, а в растворах ацетата аммония — при температуре (120–180) °C. Наконец, в случае растворов комплексона $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$ переход железа из раствора на поверхность стали начинает превалировать над процессами растворения, когда температура в коррозионной системе превышает 260 °C.

Учитывая, что единственной переменной, влияющей на характер кривых, приведённых на рис. 3.15, является природа коррозивных агентов, значения температуры, соответствующие максимумам кривых на приведенном рисунке, являются характеристическим параметром массообменного процесса в системе «сталь — контактирующий

с ней водный раствор прокорродировавшего железа». Характеристическая температура соответствует моменту изменения направленности массообменного процесса: скорость перехода ионов железа в раствор становится меньше скорости его перехода из раствора в образующуюся на поверхности стали оксидную плёнку. Убыль концентрации железа в растворе возможна только за счёт его перехода из раствора на поверхность стали. Этот вывод в дальнейшем был подтверждён методом меченых атомов введением радиоактивной метки в раствор и ее последующей регистрацией на поверхности не облученных образцов стали.

3.4.2. Взаимосвязь химических превращений корродирующего металла с электрохимическими параметрами процесса коррозии [71, 72]

В поисках ответа на вопрос об адекватности электрохимической теории коррозии была проведена проверка взаимосвязи параметров процесса коррозии, характеристичных для него в рамках её рассмотрения как электрохимического процесса, с его характеристическими параметрами при рассмотрении коррозии с позиций химических превращений элементов, входящих в состав корродирующего металла. Для этой цели использовалась специальная электрохимическая ячейка (рис. 3.16).

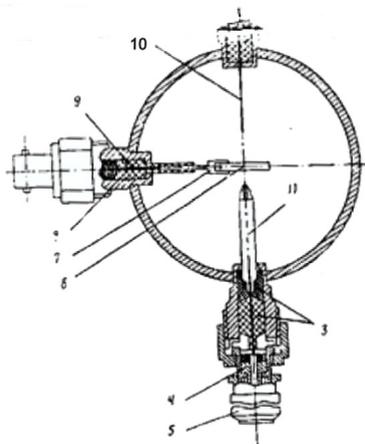


Рис. 3.16. Электрохимическая ячейка для изучения процессов коррозии при повышенных температурах (обозначения в тексте).

Ячейка представляет собой автоклав из нержавеющей стали объемом 200 см^3 , рассчитанный на работу при температуре до 200° и давлении до 40 кгс/см^2 . Внутренняя поверхность автоклава покрыта фторолоновой эмалью (ОСТ 95.746–79) для исключения влияния материала автоклава на результаты измерения. Ячейка предназначена для работы с потенциостатом ПИ-50–1 по стандартной трехэлектродной схеме. Токоотводы ячейки представляют собой цилиндры из нержавеющей стали 1 с фторопластовыми изолирующими втулками 2, 3, обеспечивающими электроизоляцию и герметизацию внутреннего объема автоклава. Электрический контакт с электродами обеспечивается разъемами 4 и 5. Рабочим электродом является исследуемый образец 6, выполненный в виде диска диаметром 15 мм и толщиной 1–2 мм. Рабочий электрод соединен через позолоченный разъем 7 с платиновой проволокой 8, которая уплотнена с ним с помощью фторопластовой втулки 9. Поверхность рабочего электрода перед измерениями полируется и обезжиривается. Вспомогательным электродом 10 служит платиновая проволока. Электрод сравнения 11 — высокотемпературный хлорсеребряный, подобный описанному в [72] и сохраняющий стабильный потенциал в интервале температуры 25° – 200° . Применено самоуплотняющееся байонетное соединение корпуса с крышкой. Автоклав нагревают от внешнего источника тепла (электроплитка, термостат, спираль из высокоомной проволоки вокруг корпуса). Температуру и давление внутри ячейки контролируют с помощью термопары и манометра, датчики которого вводятся во внутренний объем автоклава через технологические отверстия в крышке. При необходимости эти же отверстия используются для подсоединения автоклава к системе вакуумирования (дегазация раствора перед нагреванием) или к системе высокого давления для предотвращения вскипания раствора.

Как уже отмечалось выше, накопленные к середине 80-х годов прошлого века экспериментальные данные о коррозии сталей при контакте с водными средами ЯЭУ и ТЭУ не нашли объяснения с позиций электрохимического механизма коррозии. В частности отсутствовали доказательства того, что существование области пассивации сталей на поляризационных кривых связано с образованием на их поверхности фазовых плёнок оксидов. С практической точки зрения возникла необходимость обоснованного выбора реагентов, применяемых в атомной энергетике для кондиционирования водно-химических режимов,

растворов для отмывок и дезактивации оборудования, исходя из понимания механизмов их противокоррозионного действия.

Специальные исследования поведения перлитной стали 20 в нитратных растворах при температуре (20–150) °С в условиях её внешней поляризации, перекрывающих области пассивации, активного анодного растворения и катодной защиты с последующим определением фазового состава образующихся на поверхности стали оксидных слоев показали следующее [21, 72]:

- Визуально образование фазы оксида на поверхности стали отмечалось во всех исследованных областях потенциалов, кроме области полной пассивации. Почернение поверхности заметно через (0.5–1.0) ч контакта, а через (3–4) ч плёнка достигает устойчивой толщины (1–2) мкм. Потенциал свободной коррозии устанавливается через (1–2) ч в пределах $-(0.45 \pm 0.05)$ В (здесь и далее относительно н. в.э.).
- Анодные поляризационные кривые стали 20 в нитратных растворах и в боратном буфере (рис. 3.17) практически не отличаются от кривых чистого железа [21].

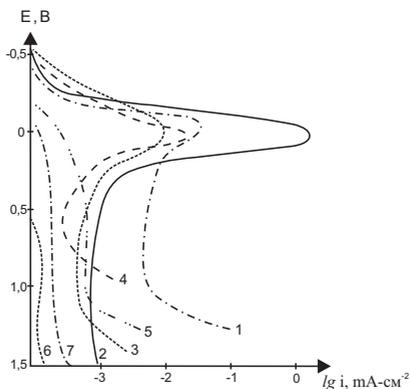


Рис. 3.17. Потенциодинамические кривые анодной поляризации в слабых и нейтральных водных средах: 1—сталь 20 в обескислороженном путем барботирования аргоном растворе 1.0 моль/л NaNO_3 , $\text{pH} = 3.3$, $t \leq 20^\circ\text{C}$; 2—сталь 20 в растворе 1.0 моль/л NaNO_3 , $\text{pH} = 3.3$, $\text{O}_2 \leq 8$ мг/л, $t \leq 8$ мг/л $t = 20^\circ\text{C}$; 3—сталь 20 в боратном буферном растворе (0.5 моль/л $\text{H}_3\text{BO}_3 + 0.05$ моль/л NaOH); 4—сталь 20 в растворе 3, $t = 98^\circ\text{C}$; 5—сталь 20 в растворе 3, $t = 150^\circ\text{C}$; 6—сталь 0X18H10T в растворе 3, $t = 150^\circ\text{C}$; 7—сталь 20, предварительно окисленная раствором NH_4As (0.1 моль/л, $t = 180^\circ\text{C}$) в боратном буферном растворе (3), $t = 20^\circ\text{C}$.

- Растворение стали 20 (рис. 3.18) наиболее интенсивно происходит при потенциалах активного анодного растворения (кривая 1), минимально в пассивной (кривая 3) и промежуточно при катодной пассивации (кривая 2).

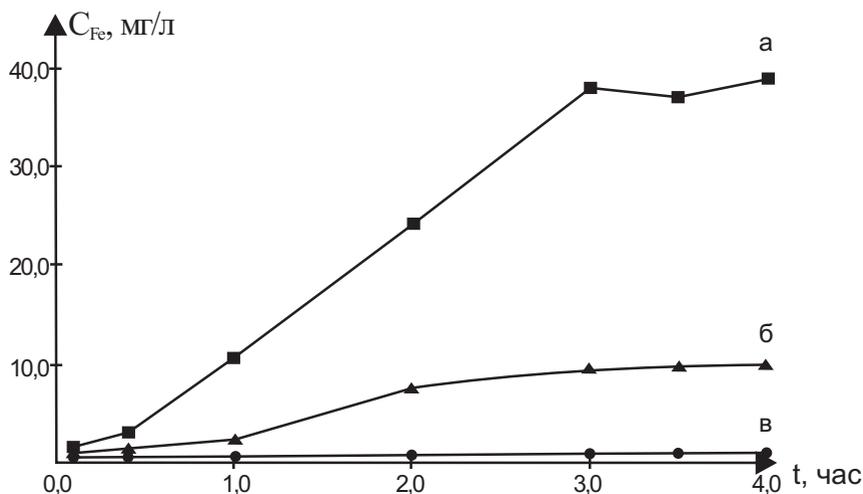


Рис. 3.18. Влияние внешней поляризации облученных нейтронным потоком образцов перлитной стали (Ст. 20) на изменение во времени (τ) концентрации железа (C_{Fe}) в контактирующем со сталью растворе электролита ($C(NaNO_3) = 1$ моль/л, $pH=3.3$ при комнатной температуре (перерасчет C_{Fe} по A_{59Fe}).

1 — область активного анодного растворения, $E_{н.в.з.} = -0.3$ В; 2 — область катодной поляризации, $E_{н.в.з.} = -0.8$ В; 3 — область пассивации, $E_{н.в.з.} = +0.7$ В.

Эксперименты с образцами стали, не подвергавшимися облучению и радиоактивными метками, введенными в контактирующие со сталью растворы, подтвердили данные визуальных наблюдений.

Как следует из данных, приведенных на рис. 3.19, наряду с растворением, происходит обратное выделение железа из раствора на поверхность сталей. В пассивной области оно минимально (кривая в). При активном анодном растворении и катодной поляризации скорость перехода растворенного железа на поверхность стали, приводящего к образованию на её поверхности оксидной пленки, практически не зависит от потенциала (кривые а и б).

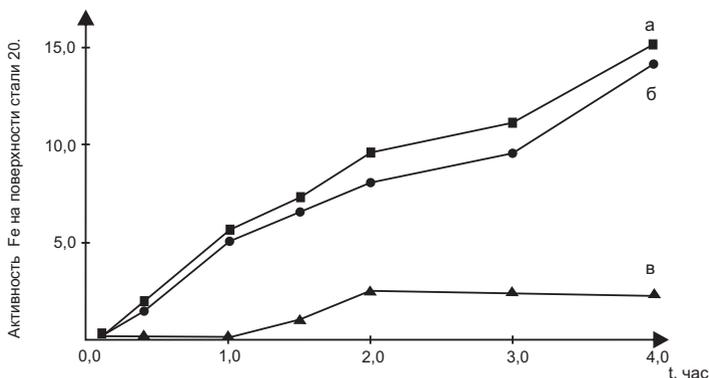


Рис. 3.19. Влияние внешней поляризации образцов перлитной стали (стали 20) на переход ^{59}Fe из контактирующего раствора $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, меченого радионуклидом ^{59}Fe , на поверхность необлучённых образцов стали.

а $-E_{\text{н.в.э.}} = -0.3 \text{ В}$; б $-E_{\text{н.в.э.}} = -0.8 \text{ В}$; в $-E_{\text{н.в.э.}} = +0.7 \text{ В}$.

Таблица 3.9. Влияние поляризации (E) стали 20 на фазовый состав поверхностных слоев образцов после 4-часового контакта с нитратными растворами при комнатной температуре (по данным КМС и РФА)

| Условия эксперимента | | | Фазовый состав | | | |
|----------------------|--------------------------------|---|---|--------------------------------|-----------------|--|
| E, В | [NaNO ₃] моль/л | [FeNO ₃] ₃ моль/л | КМС, доля компонента в общей площади спектра * | | | РФА, качественный Состав |
| | | | α -Fe | Fe ₃ O ₄ | γ -FeOOH | |
| ** | - | - | 1.0 | 0 | 0 | α -Fe |
| 0.7 | 1.0 | 0 | 1.0 | 0 | 0 | α -Fe |
| 0.7 | 1.0 | 10 ⁻⁴ | 1.0 | 0 | 0 | α -Fe |
| -0.3 | 1.0 | 0 | 0.5 | 0.2 | 0.3 | α -Fe+Fe ₃ O ₄ + α -Fe ₂ O ₃ |
| -0.3 | 1.0 | 10 ⁻⁴ | 0.7 | 0.2 | 0.1 | α -Fe+Fe ₃ O ₄ + α -Fe ₂ O ₃ |
| E _{св} *** | 1.0 | 0 | 0.3 | 0.3 | 0.4 | α -Fe+Fe ₃ O ₄ + γ -FeOOH |
| E _{св} | 1.0 | 10 ⁻⁴ | 0.2 | 0.3 | 0.5 | α -Fe+Fe ₃ O ₄ + γ -FeOOH |
| -0.8 | 1.0 | 0 | 0.7 | 0.1 | 0.2 | α -Fe+Fe ₃ O ₄ + α -Fe ₂ O ₃ |
| -0.8 | 1.0 | 10 ⁻⁴ | 0.6 | 0.3 | 0.1 | α -Fe+Fe ₃ O ₄ + α -Fe ₂ O ₃ |

* Погрешность определений $\pm 15\%$; ** исходные образцы стали 20; *** потенциал свободной коррозии.

Результаты вещественного анализа образовавшихся оксидных плёнок методами мессбауэровской спектроскопии на электронах конверсии (КМС) и рентгеноструктурного анализа (РСА) приведены в табл. 3.9.

Обоими методами наличие оксидов не обнаруживается на образцах, выдержанных в контакте с мечеными ^{59}Fe растворами $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ в области потенциалов пассивации (0.7 В). При всех других потенциалах на поверхности образцов регистрируется присутствие магнетита. Одновременная регистрация металлической фазы свидетельствует о малой толщине оксидной плёнки и неравномерности покрытия ею поверхности. Металлографический анализ подтвердил несплошность оксидных фаз.

Полученные данные подтвердили сделанные ранее предположения о несостоятельности электрохимических представлений о процессе коррозии. В области активного анодного растворения (-0.3 В) реальная скорость выхода железа в раствор практически на порядок превышает скорость выхода, соответствующую по закону Фарадея внешнему анодному току (рис. 3.18, кривая 1). Тот факт, что растворение идет и при сильной катодной поляризации (рис. 3.18, кривая 2), также необъяснимо с позиций электрохимического механизма коррозии. Точно также в противоречие с электрохимическим механизмом коррозии входит тот факт, что количество железа, перешедшего из раствора в оксид, образовавшийся на поверхности стали практически не зависит от величины приложенного потенциала (рис. 3.19, кривые 1 и 2).

Отсутствие корреляций между проявлением эффекта образования оксидных плёнок на поверхности сталей и электрохимическими параметрами процесса коррозии заставляет искать объяснения наблюдаемых процессов с позиций химических превращений ионов железа, переходящих в раствор в результате коррозии сталей.

3.4.3. Гидролитические превращения продуктов коррозии

Начальная стадия коррозии в замкнутой системе «сталь—водный теплоноситель» — стадия ионизации металла — приводит к появлению в контактирующих со сталью растворах ионных форм железа (II), железа (III) и ионов легирующих стали элементов. При этом ионы Fe^{2+} координируют 6 молекул воды $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$. В присутствии в воде растворенного кислорода или других окислителей происходит

окисление Fe(II) до Fe(III) без нарушения координационной сферы аквакомплекса [49]. При этом, как показали результаты вещественного анализа кислородсодержащих растворов, контактирующих со сталью, в замкнутой системе «сталь-кислородсодержащая вода» происходит постепенный сдвиг равновесия в сторону Fe(III) (табл. 3.10).

Таблица 3.10. Содержание железа (II), (III) и суммарного железа в деионизованной кислородсодержащей воде (8 мг O₂/л) в зависимости от времени ее контакта со сталью 20 при комнатной температуре

| Время контакта, Часы | Содержание железа в растворе, мг/л | | |
|-------------------------|------------------------------------|----------|-----------------|
| | Fe(II) | Fe(III) | Fe _Σ |
| 1 | 1.0±0.1 | 9.0±0.1 | 10.0±0.1 |
| 2 | 0.8±0.1 | 9.2±0.1 | 10.0±0.1 |
| 3 | <0.01 | 10.0±0.1 | 10.1±0.1 |
| 4 | 0.2±0.1 | 12.1±0.1 | 15.1±0.1 |
| 5 | <0.01 | 49.5±0.1 | 50.0±0.1 |
| 192 | 50 | 540 ±5 | 580±5 |
| 360 | <0.01 | 1120 ±5 | 1100±5 |

Помимо равновесных с ионами Fe³⁺ продуктов гидролиза на более глубоких стадиях гидролиза образуются неравновесные с исходными ионами Fe³⁺ полиядерные образования типа [Fe_p(OH)_q]_h^{(3p-q)+}, где p и q—количество ионов железа (III) и OH⁻ в молекуле полимера, соответственно [44, 59]. Согласно [46.48] величина отношения $Z = [\text{OH}^-]/[\text{Fe(III)}] = q/pv$ молекулах полиядерных продуктов гидролиза (ППГ) находится в интервале значений (2.2–2.9).

Сведения об образующихся ППГ Fe(III) получены методом гель-хроматографии и представлены на рис. 3.9 и 3.10. Из приведённых на этих рисунках зависимостей следует, что изменение во времени содержания фракций РПГ, ППГ (3–13), ППГ (13–33) и ППГ (33–100) характеризуются наличием трех областей. В начале развития процессов медленного гидролиза ($Z_d < Z < Z_r$) молекулярно-массовый состав продуктов гидролиза Fe(III) представлен только РПГ и ППГ (3–13), которые образуются на стадии частичной нейтрализации растворов Fe(III) (стадии «быстрого» гидролиза) [67]. Состав продуктов

гидролиза сохраняется неизменным в течение всего индукционного периода, составляющего при комнатной температуре около 15 суток (рис. 3.9 и 3.10). По окончании индукционного периода наблюдается плавное снижение содержания РПГ и ППГ 3–13 с одновременным ростом содержания ППГ 13–33. Через 20–25 суток в растворе появляются ППГ-33–100. Этот процесс сопровождается снижением количества ППГ 13–33, что свидетельствует о том, что они являются прекурсорами ППГ 33–100.

Стабильность растворов ППГ во времени проверялась в специальных экспериментах с использованием радиоактивного индикатора ^{59}Fe . Индикатор вводили в исходный раствор $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ до образования в нем ППГ. Приготовленные растворы ППГ с радиоактивным индикатором выдерживали при комнатной температуре в течение 30 дней, после чего производилось повторное гель-хроматографическое выделение соответствующей фракции ППГ и по радиоактивности последней фракции фильтрата, соответствующей РПГ, контролировалось появление последних в исследуемом растворе ППГ. Появление в исследуемом растворе ППГ фракции РПГ свидетельствовало о разложении полимеров.

Для проверки отсутствия или наличия химических превращений ППГ в конечные твёрдофазные формы параллельно, фильтрацией через плотный бумажный фильтр проверялось присутствие в растворах ППГ взвесей гидроксидов железа. Проведенные контрольные эксперименты показали, что за указанное время заметных изменений во фракционном составе ППГ железа не происходит. Выбранный для проверки стабильности растворов ППГ интервал времени 30 дней гарантировано перекрывал период хранения растворов ППГ от момента их приготовления до использования в последующих модельных экспериментах.

3.4.4. Гидролитические превращения в смешанных растворах ионов Fe(III) и металлов, входящих в стали в качестве легирующих добавок или вводимых в теплоносители в качестве специальных добавок

Исследования гидролиза ионов легирующих стали элементов $[\text{Cr}(\text{III}), \text{Ni}(\text{II}), \text{Co}(\text{II}) \text{ и } \text{Mn}(\text{II})]$ в интервале температур (20–150) °C

показали, что в этих случаях образование каких-либо полиядерных продуктов гидролиза не происходит. Образуются только моногидрохсокомплексы. Как исключение в случае Cr(III) при температуре выше 100 °С зафиксировано образование димера $[\text{Cr}_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_8]^{4+}$ [77]. Полиядерные продукты гидролиза ионов этих элементов образуются только в присутствии ионов Fe(III), то есть в смешанных растворах [Fe(III)+Cr(III)], [Fe(III)+Ni(II)]; [Fe(III)+Co(II)], [Fe(III)+Mn(II)]. При этом по данным гель-хроматографического анализа гетероядерные ППГ имеют тот же фракционный состав, что и гомоядерные ППГ Fe(III), т.е. их молекулярная структура определяется присутствием последнего.

Результаты наблюдения за изменением соотношения железа и хрома во времени в различных фракциях ППГ приведены на рис. 3.20, из которого следует, что соотношение Fe: Cr определяется не размерами молекул, а преимущественно временным фактором: длительностью гидролитических превращений в частично нейтрализованных растворах [Fe(III)+Cr(III)]. Если в ППГ, образующихся в процессе частичной нейтрализации (быстрый гидролиз) растворов [Fe(III) + Cr(III)] соотношение Fe/Cr составляет 2.2–2.8, то в процессе медленного гидролиза через 10 суток это соотношение стабилизируется на уровне 5–6.

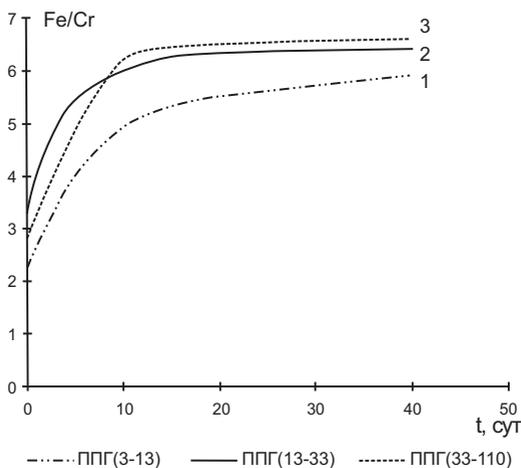


Рис. 3.20. Изменение во времени соотношения Fe/Cr в различных фракциях ППГ

С точки зрения практических следствий существенен тот факт, что в смешанных растворах, включающих ионы других легирующих стали элементов, после частичной нейтрализации в присутствии Ni(II), Mn(II) и Co(II) образования осадков не наблюдалось даже через 40 дней их выдержки, что свидетельствует о еще более высокой устойчивости в этих случаях гетероядерных полимеров (13–33) к дальнейшим превращениям в направлении образования осадков при включении в их состав ионов этих металлов по сравнению с Cr(III). В случае двухкомпонентных смесей с ионами других металлов в процессе медленного гидролиза наблюдается рост значений отношения Fe/Me в ППГ (табл. 3.11), как и в случае с растворами [Fe(III)+Cr(III)]. Примерно через 30 суток отношения Fe/Me стабилизируются в области «магических», различных для каждого конкретного иона металла, значениях, близких к значениям Fe/Me в гидrolитических осадках, образующихся в смешанных растворах [Fe(III)+Meⁿ⁺].

Таблица 3.11. Соотношение Fe/Me в различных фракциях ППГ, образующихся при гидролизе смешанных растворов [Fe(III)+Meⁿ⁺]

| Me | Соотношение Fe/Me | | | | | | αFeOOH [105] |
|---------|---|-------------|--------------|---|-------------|--------------|--------------|
| | Смешанный раствор [Fe(III)+Me ⁿ⁺] непосредственно после частичной нейтрализации | | | Растворы Fe(III)+Me ⁿ⁺ через 30 суток медленного гидролиза | | | |
| | ППГ (3–13) | ППГ (13–33) | ППГ (33–100) | ППГ (3–13) | ППГ (13–33) | ППГ (33–100) | |
| Cr(III) | 2.2 | 2.4 | 2.8 | 5.3 | 6.1 | 6.3 | – |
| Mn(II) | 4.2 | 4.4 | 4.5 | 5.2 | 6.0 | 6.4 | 5.7 |
| Ni(II) | 3.2 | 4.0 | 4.5 | 7.5 | 9.3 | 9.0 | 11–16 |
| Co(II) | 3.4 | 4.0 | 4.4 | 8.9 | 9.5 | 9.5 | 13.3 |

При образовании гетероядерных ППГ помимо объяснения процессов, протекающих с участием ионов металлов, являющихся легирующими добавками в сталях и потому относящихся к числу постоянно присутствующих компонентов ПК, образующихся в контурах ЯЭУ и ТЭУ, самостоятельный интерес представляет выяснение возможности направленного регулирования элементного и фазового состава конечных твёрдофазных ПК за счёт введения в теплоносители

добавок ионов металлов, влияющих на направленность гидролитических превращений ионов Fe(III) и вовлечение в состав конечных твёрдофазных форм ПК долгоживущих радионуклидов и в первую очередь ^{60}Co . Так в образовании полиядерных продуктов гидролиза конкурентноспособными по отношению к последним являются ионы Al(III) [75–77].

Так, например, установлено, что в системе [Fe(III) + Al(III)] при совместном гидролизе этих ионов в смешанных растворах не наблюдается образования гетероядерных ППГ. На кривых титрования этих растворов отчетливо проявляются две «ступеньки-плато», отвечающие $\text{pH}=2$ [полимеризация Fe(III)] и $\text{pH}=4$ [полимеризация Al(III)] [76].

При исследовании процессов гидролиза в растворах [Al(III) + Co(II)] как в разбавленных по алюминию (0.1–0.3 г-ион/л), так и в концентрированных (1 г-ион/л) растворах с малыми добавками Co(II) процесс поликонденсации происходит так же, как и в случае индивидуальных растворов Al(III) и Co(II), то есть при $\text{pH}=4$ наблюдается полимеризация Al(III), а Co(II) выпадает в осадок без образования ППГ при $\text{pH}=8\text{--}10$. В смешанной системе Fe(III) + Co(II), как следует из табл. 3.12, высокомолекулярные фракции образуют только ионы Fe(III), в то время как ионы Co(II) практически не вовлекаются в состав полиядерных продуктов гидролиза Fe(III) и на 95 % присутствуют только в виде низкомолекулярной (ионной) фракции [76]. Еще меньшее количество Co(II) включается в состав ППГ в тройной системе Fe(III) + Al(III) + Co(II) (до 2 % от общей массы молекулы [94]). Данные таблицы 3.12 свидетельствуют о тенденции с снижением содержания Сов полимерных соединениях смешанных продуктов гидролиза [Fe(III) + Al(III)] по мере их старения: через 30 суток после выдержки содержание Со с 2 % снижается до ≤ 0.01 %.

Таблица 3.12. Относительное содержание Со (%) в выделенных фракциях ППГ в системе Fe(III): Al(III): Co(II) = 1: 0.1: 0.1 при pH 2 и 4 в зависимости от времени [94]

| pH | Фракция 3–13 | | | Фракция 13–33 | | |
|----|--------------|-------|--------|---------------|-------|-------------|
| | 1 ч | 7 сут | 30 сут | 1 ч | 7 сут | 30 сут |
| 2 | 1.8 | 0.6 | 0.4 | 1.9 | 0.1 | ≤ 0.01 |
| 4 | 1.7 | 0.8 | 0.2 | 1.6 | 0.2 | ≤ 0.01 |

Обобщая результаты моделирования процессов гидролитических превращений ионов Fe^{3+} и ионов сопутствующих металлов Me^{n+} , происходящих в водных теплоносителях ЯЭУ и ТЭУ можно констатировать, что основную роль в формировании состава и структуры образующихся в них твердофазных продуктов коррозии играют ультрадисперсные полиядерные частицы продуктов гидролиза $\text{Fe}(\text{III})$, выступающие в роли их прекурсоров. При этом методом гель-хроматографии установлено, что ПК могут существовать в теплоносителях в виде 3-х фракций, различающихся по дисперсному составу ППГ [67, 44]:

- а) Фракция, включающая частицы, содержащие от 3 до 13 атомов железа в молекуле [ППГ (3–13)], которая представляет собой олированную промежуточную форму с отношением содержания $\text{OH}/\text{Fe} \approx 1$. Она обычно образуется в процессе быстрого гидролиза и в дальнейшем может (в зависимости от внешних условий) распадаться до равновесных с ионами $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})]^{3+}$ продуктов (РПГ), а также участвовать в реакциях оляции с одновременной депротонизацией РПГ, приводящей к росту длины цепочек полимеров с образованием ППГ (13–33).
- б) Фракция ППГ (13–33) представляет собой оксолированные полиядерные частицы, являющиеся второй промежуточной формой полимеров, время жизни которых ограничено протеканием двух параллельных конкурирующих процессов: реакции оксоляции, приводящей к образованию более устойчивых ППГ (33–100), а также реакции оксоляции с образованием гидролитического осадка.
- в) Фракция ППГ (33–100), которая преимущественно состоит из устойчивых к осадкообразованию и воздействию кислот оксолированных частиц, соотношение OH/Fe которых близко к 2.6.

Влияние внешних факторов на процессы полимеризации сводятся к двум основным следствиям:

- повышение температуры ускоряет формирование перечисленных форм ППГ, не изменяя существенно направленность химических превращений;
- взаимное влияние компонентного состава в смешанных растворах $[\text{Fe}(\text{III}) + \text{Me}^{n+}]$, где $\text{Me}^{n+} = \text{Cr}^{3+}, \text{Co}^{2+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Ni}^{2+}$ и т.д.

направленность гидролитических превращений определяется процессами гидролитической полимеризации ионов Fe(III). С учётом последней из отмеченных тенденций, образующиеся при одинаковых условиях проведения гидролиза гетерополимерные продукты по фракционному составу мало отличаются от состава полимерных молекул Fe(III). Вовлекаемые в состав полимерных образований Fe(III) 3d-элементы образуют с атомами железа химические связи через гидроксильные мостики и замедляют скорость реакций оляции и оксоляции гетерополимеров, повышая их устойчивость к осадкообразованию [56] по сравнению с гомоядерными полимерными частицами Fe(III). Наиболее достоверное объяснение этому факту можно дать исходя из экспериментально установленных [40] предельных значений отношений Fe/Me в фазе α -FeOОН, которые составили соответственно: 5.7 для Fe/Mn(II); 13.3 для Fe/Co(II) и 12–15 для Fe/Ni(II). Принимая во внимание, что прекурсорами гидролитических осадков Fe(III) являются полимеры ППГ (33–100) [81, 83], эта же фракция гетерополимерных полимеров ответственна и за формирование изоморфно замещенных кристаллов α -FeOОН, что возможно только после достижения в полимерах «критических» отношений Fe/Me, равных их отношениям в изоморфно замещенных кристаллах. О времени, необходимом для достижения этих соотношений можно судить по данным, приведённым в табл. 3.13.

Таблица 3.13. Соотношение Fe/Me в различных фракциях ППГ Fe(III), образующихся при гидролизе в присутствии примесных ионов d-элементов

| Me | Соотношение Fe/Me | | | | | |
|--------|-------------------|----------------|-----------------|--------------------------------|----------------|-----------------|
| | Быстрый гидролиз | | | Медленный гидролиз (30 сут) | | |
| | ППГ (3–13) | ППГ (13–33) | ППГ (33–100) | ППГ (3–13) | ППГ (13–33) | ППГ (33–100) |
| Mn(II) | 4.2 | 4.4 | 4.5 | 5.2 | 6.0 | 6.4 |
| Co(II) | 3.4 | 4.0 | 4.4 | 8.9 | 9.5 | 9.5 |
| Ni(II) | 3.2 | 4.0 | 4.5 | 7.5 | 9.3 | 9.0 |

Как следует из табл. 3.13, такое соотношение во фракции (33–100) (табл. 3.11), являющейся прекурсором твёрдофазных взвесей, не было достигнуто даже через 30 суток, что связано с более длительным инкубационным периодом созревания изоморфно замещенных осадков по сравнению с гидролитическими осадками Fe(III).

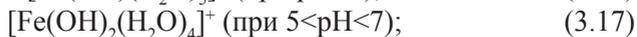
Доказательство того, что наночастицы ППГ Fe(III) являются предшественниками конечных оксидных и (или) гидроксидных форм существования железа (III), открывает возможность установления генетической связи между всеми формами существования продуктов коррозии и позволяет судить о направленности их взаимных превращений от ионных форм через промежуточные полимерные наночастицы к конечным твёрдофазным продуктам коррозии сталей в контурах ЯЭУ.

3.4.5. Образование твёрдофазных форм продуктов коррозии в системе «сталь — водный теплоноситель» [18, 20, 29, 57]

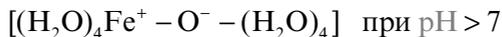
3.4.5.1. Образование твёрдых фаз продуктов коррозии в условиях восстановительных ВХР

Если сам факт накопления в контурах ЯЭУ и ТЭУ твёрдофазных ПК в виде рыхлых отложений и прочно сцепленных с металлом оксидных плёнок давно известен, убедительные объяснения механизмов образования твёрдофазных форм ПК впервые позволили найти данные автоклавного моделирования химических превращений ПК, происходящих в замкнутых системах «сталь — водные теплоносители». Среди полученных при этом результатов вызывает удивление однотипный характер зависимостей концентрации реперных радионуклидов в контактирующих со сталью растворах гидразина (рис. 3.13) и пероксида водорода (рис. 3.12). Наличие на кривых в том и другом случае протяжённого «плато» свидетельствует о выходе системы в состояние равновесия скоростей растворения металла и встречного переноса растворённых форм железа из раствора в формирующуюся на поверхности стали оксидную плёнку. Учитывая, что в сравниваемых системах железо находится в разных степенях окисления, однотипные зависимости имеют различное объяснение.

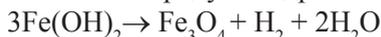
Присутствующее в растворах гидразина железо (II) менее склонно к глубокому гидролизу. В этом случае его гексааквакомплекс претерпевает превращения по механизму реакции Шикорра через промежуточные низкомолекулярные продукты гидролиза типа [78]:



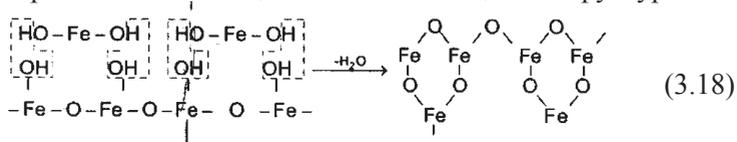
и малоустойчивую в присутствии кислорода гидроакись $\text{Fe}(\text{OH})_2$:



превращающуюся в конечный продукт гидролиза $\text{Fe}(\text{II})$ — магнетит:



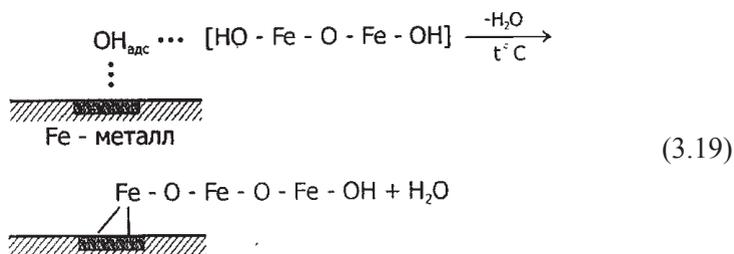
Параллельно с образованием магнетита в объёме раствора происходит «самопроизвольное» окислирование поверхности стали. Объяснение механизма этого процесса предложено Бонзаком [98]. При низких температурах (условно — менее 100 °С) взаимодействие моноядерных продуктов гидролиза $\text{Fe}(\text{II})$ приводит к образованию на поверхности стали слоев магнетита через лимитирующую процесс стадию частичного окисления $\text{Fe}(\text{II})$ до $\text{Fe}(\text{III})$ с участием адсорбированного на металлической поверхности атомарного водорода. Вслед за этим следует реакция конденсации продуктов гидролиза $\text{Fe}(\text{II})$ и $\text{Fe}(\text{III})$ с образованием гексациклических кольцевых структур:



Формирующиеся по этой схеме слои магнетита не обладают защитными свойствами, поскольку неплотно прилегают к металлу.

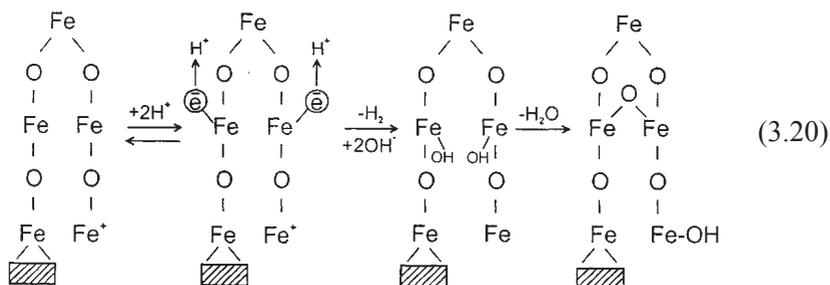
Иная картина наблюдается с ростом температуры. При температурах свыше (100–150)°С на поверхности сталей происходит образование магнетитовых пленок, прочно сцепленных с поверхностью. Согласно представлений, развиваемых в [78], рост таких пленок начинается с образования на поверхности металла зародышей магнетита (порядка 10^{10} на 1 см² поверхности). Роль катализаторов формирования зародышей магнетита могут играть «активные центры растворения металла» (по терминологии Я. М. Колотыркина), на ко-

торых происходит адсорбция димерных продуктов гидролиза Fe(II):



Где область  условно соответствует «активному центру растворения металла».

Из двоянных димеров—цепочек, содержащих четыре атома Fe(II), образование зародышей магнетита можно представить, как реакцию окисления Fe(II) водой при высокой температуре:



Дальнейший рост пленки из магнетита можно представить как продолжение реакции гидротермального образования магнетита или постепенного срастания между собой кристаллов Fe_3O_4 , образовавшихся на поверхности стали.

Таким образом, единственной формой существования продуктов коррозии в замкнутой системе «сталь – глубоко обессоленная деаэрированная вода» является магнетит (Fe_3O_4) в виде самопроизвольно образующихся пленок на поверхности стали и в виде взвешенных в теплоносителе твердофазных частиц, образующих в дальнейшем рыхлые коррозионные отложения на внутриконтурных поверхностях по известным механизмам [79, 80]. Вышеописанная цепочка гидролитических превращений Fe^{2+} может наблюдаться лишь при

восстановительных водно-химических режимах в глубоко обескислороженной воде. Эта цепочка в частном случае реализуется в случае дозирования в теплоносители гидразина и объясняет существование плато на кривой изменения концентрации железа в контактирующем со сталью растворе, содержащем гидразин (рис. 3.13).

3.4.5.2. Образование твёрдых фаз продуктов коррозии в условиях окислительных ВХР

Иная схема химических превращений ионов железа реализуется в присутствии в теплоносителях окислителей (например, продуктов радиолиза H_2O —кислорода и пероксида водорода). Появляющиеся в этом случае в водной фазе на начальных стадиях коррозии ионы Fe^{2+} полностью или частично (в зависимости от концентраций Fe^{2+} и окислителя) окисляются до Fe^{3+} . Далее, как уже отмечалось, ионы $Fe(III)$ более склонны, чем Fe^{2+} к гидролитическим превращениям вплоть до образования полиядерных оксогидроксо соединений. Участие последних в образовании конечных твёрдофазных форм ПК зависит от числа атомов железа в полимерных образованиях. Отправной точкой цепочек гидролитических превращений ионов железа (III) являются полимеры с числом атомов железа 3–13: их димеризация [81] приводит к образованию полимеров (13–33). ППГ (13–33) параллельно выступают в роли прекурсоров образования устойчивых полимеров (33–100) и твердофазных частиц гетита ($\alpha-FeO(OH)$). Гетит и лепидокрокит в контурах ЯЭУ при температурах свыше $100^\circ C$ преобразуются в конечные продукты коррозии — взвеси и отложения гематита ($\alpha-Fe_2O_3$).

Перечисленные гидролитические превращения происходят в растворах без участия стальных поверхностей, контактирующих с этими растворами в контурах тепловых и ядерных энергетических установок. Чтобы установить направленность этих процессов в условиях максимально приближенных к реальным, они были смоделированы в автоклавных условиях с введением в автоклавы в качестве начальных растворов, содержащие выделенные гель-хроматографически ППГ с различным содержанием атомов железа, смешанные в различных пропорциях.

Для моделирования процессов, происходящих в контурах ЯЭУ в условиях бескорректных водных режимов, была приготовле-

на серия растворов ППГ Fe(III) различного фракционного состава. В качестве исходного раствора (раствор А) был приготовлен раствор смеси полиядерных соединений $[\text{Fe}_q(\text{OH})_p]^{(3q-p)+}$ (где $q > 3$, размер — до 2–4 нм), меченых изотопом ^{59}Fe по методике, описанной в [82]. Из раствора А с помощью гель-хроматографии выделили три фракции растворов полимеров, содержащих различное количество атомов железа в молекуле: раствор В — от 3 до 13; раствор С — от 13 до 33 и раствор D — от 33 до 110. После часовой выдержки перечисленных выше растворов в автоклавах в контакте с поверхностью образцов перлитной стали при 200 °С растворы были слиты из автоклавов и отфильтрованы. После чего методом Мессбауэровской спектроскопии был исследован фазовый состав всех твёрдофазных соединений, образовавшихся в системе: взвесей в объеме растворов, рыхлых отложений оксидных фаз Fe(III) на поверхности стали и поверхностных слоев образцов стали после удаления рыхлых отложений (табл. 3.14).

Приведённые в табл. 3.14 данные свидетельствуют, что фазовый состав рыхлых отложений тождественен составу взвесей, выделенных из соответствующих растворов. На поверхности стали после контакта с раствором А обнаруживается плотно прилегающая к металлу пленка из магнетита (Fe_3O_4); после контакта с растворами Си D на поверхности стали присутствуют только рыхлые отложения из гематита ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$).

Таблица 3.14. Фазовый состав твердофазных соединений Fe(III), образовавшихся в объеме раствора, рыхлых отложений и оксидных пленок на поверхности образцов стали 20 через один час после контакта стали с растворами ППГ Fe(III) при 200 °С

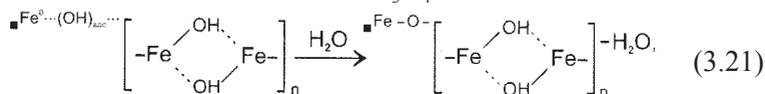
| Раствор ППГ Fe(III) | Образец | Фазовый состав |
|-------------------------------|---------------------------------------|---|
| Раствор А [смесь ППГ Fe(III)] | Взвеси из объема раствора | $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ |
| | Рыхлые отложения на поверхности стали | $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ |
| | Поверхностный слой стали | Fe_3O_4 $\alpha\text{-Fe}$ |
| Раствор В [ППГ(3–13)] | Поверхностный слой стали | Fe_3O_4 |

| | | |
|--------------------------|---------------------------|--------------------------------|
| Раствор С [ППГ (13–33)] | Взвеси из объема раствора | $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ |
| | Рыхлые отложения | $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ |
| | Поверхностный слой стали | $\alpha\text{-Fe}$ |
| Раствор D [ППГ (33–100)] | Рыхлые отложения | $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ |
| | Поверхностный слой стали | $\alpha\text{-Fe}$ |

Эти данные свидетельствуют о том, что в условиях бескорректионного водного режима ключевую роль в процессах формирования на поверхности сталей магнетитных пленок, обладающих наилучшими защитными свойствами, играют ультрадисперсные полимеры ППГ железа (III) (3–13). Более крупные полимеры, содержащие 13–33 и 33–100 атомов железа в молекуле, ответственны за формирование оксидных фаз в объеме раствора и образующихся на поверхности металла рыхлых отложений.

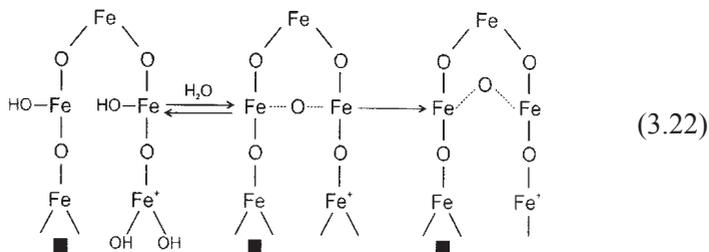
Механизм участия фракции нанополимеров (3–13) в формировании оксидных пленок на поверхности сталей до конца не ясен, однако сам факт образования при этом на поверхности стали фазы магнетита (Fe_3O_4) позволяет постулировать протекание гетерогенной реакции взаимодействия Fe(III) в составе присутствующих в растворе гидросокомплексов с металлическим железом в «активных» центрах на поверхности сталей [21, 83]. Предполагаемая схема этого процесса:

I этап — образование зародышей Fe_3O_4 на поверхности сталей



где $\blacksquare\text{Fe}^{\circ}$ — атомы железа в «активных» центрах на поверхности стали.

2 этап — Процессы дегидратации («старения») ассоциатов и рост оксидной пленки



Активными центрами гетерогенного взаимодействия на поверхности сталей могут выступать поверхностные атомы железа с некомпенсированными валентными электронами. С химической точки зрения предполагаемая реакция представляет собой гетерогенную реакцию частичного окисления Fe° железом (III). Образующаяся при этом кольцевая структура, формально содержащая два атома Fe(III) и один Fe(II) является зародышем Fe_3O_4 . Дальнейший рост магнетитной пленки может происходить путем продолжающегося взаимодействия зародышей Fe_3O_4 или незаблокированных ими поверхностных атомов элементарного железа с продиффундировавшими к поверхности присутствующими в растворе соединениями железа III.

Полученные на этом этапе исследований данные в совокупности с данными, приведенными в разделе 3.4.4 позволили предложить обобщенную принципиальную схему химических превращений железа в системе «сталь–водный теплоноситель» для случая окислительных ВХР бескорректных в плане введения в теплоносители реагентов, влияющих на кинетику коррозии и формы существования образующегося в растворе железа (III), а, соответственно, и на образование оксидных пленок и твердофазных продуктов коррозии по схеме гидролитических превращений железа (III) (рис. 3.21) [81, 83].

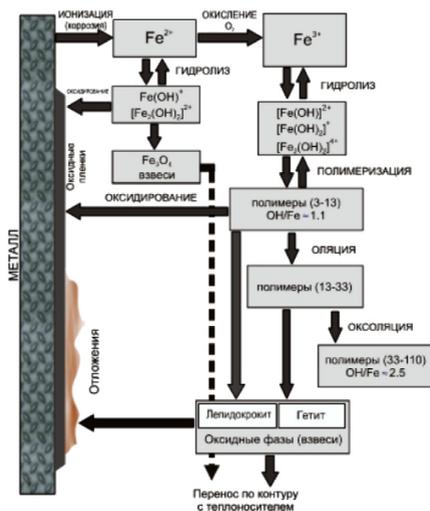
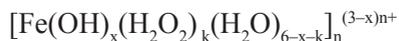


Рис. 3.21. Схема химических превращений железа в условиях, имитирующих контура ЯЭУ и ТЯЭУ.

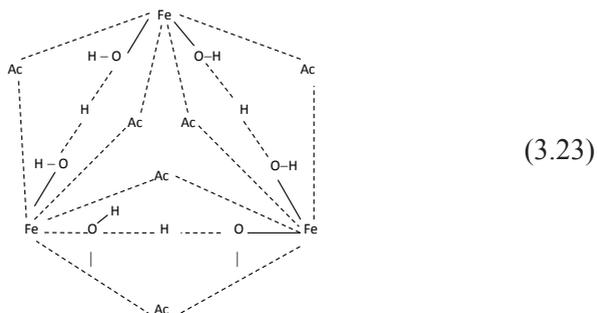
Исходя из предложенного объяснения механизма образования оксидных пленок на поверхности сталей, можно предположить, что одним из возможных путей повышения качества защитных коррозионных пленок, образующихся на поверхности сталей, является направленные изменение состава соединений железа(III) в растворах, контактирующих с поверхностью металла. Защитные свойства таких пленок тем выше, чем однороднее состав и размеры контактирующих с поверхностью сталей ультрадисперсных частиц в форме которых Fe(III) присутствует в растворе. Иными словами, для качественного оксидирования поверхности корродирующего металла и тем самым повышения коррозионной стойкости сталей необходимо подобрать «стабилизаторы» процессов гидролитической полимеризации или комплексообразования железа (III) в водных средах, обеспечивающие образование молекул, содержащих минимальное число атомов железа III и скоординированные ими оксиланганды. Эти молекулы образуют ассоциаты с атомами железа в поверхностном слое металла, а в результате последующего термического разложения обеспечивают образование на поверхности сталей оксидной пленки. В случае их самопроизвольного образования при взаимодействии металла с гидролитическими полимерами, являющимися гидросокомплексами, в роли оксилангандов выступают гидроксид-ионы. Но искусственное создание условий для образования в растворе только низкомолекулярной фракции ПППГ задача, не имеющая доступного решения. Проще и надежнее создать условия для образования комплексных соединений железа (III) с ионами органических оксикислот или пероксида водорода, что было доказано в описанных выше автоклавных экспериментах. Предварительно было доказано, что железо (III) образует с H₂O₂ аквапероксооксигидросокомплексы [105], предположительно имеющие состав [105, 124]:



где $20 > n > 2$, x и k – стехиометрические коэффициенты химической формулы соединения. В таких комплексах заряд центрального атома скомпенсирован зарядами гидроксил-ионов, поэтому молекулы H₂O₂, обычно каталитически разлагаемые ионами Fe(III), оказываются устойчивыми во внутренней сфере комплекса вплоть до 150 °С, что подтверждено обнаружением H₂O₂ в качестве радиационно генери-

руемой примеси в водных теплоносителях кипящих реакторов [85], а также в автоклавных экспериментах [86].

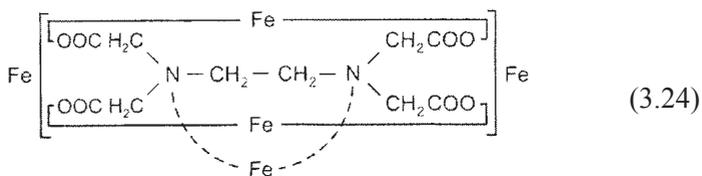
Ацетат-ионы, образуют с Fe(III) циклические трехядерные комплексы [87]:



Химическая устойчивость таких комплексов объясняется их циклической структурой, которая образуется в результате замыкания на атомы железа анионов уксусной кислоты. Ацетатные комплексы железа (III) устойчивы в растворах до 180°C [88]. Эта температура, соответственно, является оптимальной для термоллиза ассоциатов подобных комплексов с атомами железа в поверхностном слое стали.

Практически полная аналогия механизма оксидирования с выше рассмотренным в ацетатных растворах наблюдается при обработке перлитных сталей растворами молочной кислоты. Молочная кислота $\text{CH}_3\text{-CH(OH)-COOH}$ (HЛact) образует с железом (III) достаточно стабильные комплексы (константа устойчивости $k_1=6.0$), устойчивые до температуры 120°C [89], препятствующие глубокому гидролизу Fe(III) и, как следствие, обеспечивает направленное оксидирование стали, одновременно препятствуя образованию взвесей гидроксидно-оксидных форм железа (III) в растворах [89, 90, 94].

Двунариевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты [ЭДТК] (трилон Б), образующая с Fe(III) наиболее прочные хелатные комплексы типа [92, 93]:



Термическая устойчивость комплексонатов железа (III) сохраняется до 280 °С [92]. В случае ЭДТК процесс осложняется промежуточной реакцией её термического разложения, в результате которого образуются комплексы Fe(III) с продуктами разложения ЭДТК в качестве лигандов. В частности, показано, что на промежуточных стадиях термоллиза трилона Б при (200–250) °С образуется сильное органическое основание — пиперазин ($C_4H_{10}N_2$), которое может выступать в качестве лигандов «вторичных» комплексов железа в термолизируемых растворах трилона Б в контакте с поверхностью сталей.

Приведенным выше перечнем не ограничивается число возможных корректирующих добавок в растворы для ограничения процесса гидролиза Fe(III) стадией образования нано-частиц с минимальным количеством атомов железа в молекуле комплекса. Помимо перечисленных соединений, комплексообразующими свойствами по отношению к Fe(III) обладают многие другие органические соединения, из числа которых можно выбрать добавки с желаемой прочностью комплексов и температурой их полного термического разложения, которые могут обеспечить образование соединений железа (III). Именно их можно рассматривать в качестве «строительного материала» для образования высококачественных защитных оксидных пленок на поверхности сталей.

Исходя из установленного механизма образования защитных оксидных пленок на поверхности сталей, для их образования необходимы три стадии. На первой из них необходимо создать условия для предотвращения гидролиза Fe(III) до стадии образования полимеров с большим числом атомов железа в цепочках и вместо них перевести его в комплексное соединение с однородными по размерам молекулами, содержащими минимальное число атомов железа. На второй стадии необходимо обеспечить условия протекания реакции между комплексными соединениями железа (III), находящимися в растворе, и атомами элементарного железа в поверхностном слое стали с образованием поверхностного слоя термически неустойчивых ассоциатов. Третьей стадией является термическое разрушение этих ассоциатов с образованием оксидных пленок на поверхности сталей. При этом образование необходимого «строительного материала» в теплоносителях может быть достигнуто двумя путями: в первом случае за счет растворения оксидируемой стали в присутствии в водных средах

в качестве корректирующих добавок реагентов, содержащих необходимые оксигиданты. Вторым решением является введение в теплоноситель специально приготовленных соединений Fe(III) нужного состава. Протекание последней стадии процесса оксидирования обеспечивается варьированием температуры оксидируемой поверхности стали» и временем протекания процесса (табл. 3.15).

Таблица 3.15. Оптимальные условия образования оксидных пленок на поверхности углеродистой стали в зависимости от химического состава оксидирующих растворов [84, 88]

| № | Оксидирующий агент | Температура, °С | Время обработки, ч |
|----|--|-----------------|--------------------|
| 1 | H ₂ O ₂ | 80–90 | 20–40 |
| 2 | HLact | 140 | 4–5 |
| 3 | NH ₄ Ac | 180 | 4–5 |
| 4 | Na ₂ H ₂ Y | 300 | 2–3 |
| 5* | N ₂ H ₄ ·2H ₂ O | 100–110 | 5–10 |

Примечание* Объяснение механизма оксидирования в растворах гидразина изложено в предыдущем разделе 3.4.5.1.

Несмотря на то, что и самопроизвольно образующиеся и сформировавшиеся при термоллизе всех выше упоминавшихся комплексов и комплексонатов железа оксидные пленки имеют структуру магнетита (Fe₃O₄), эффективность их защитного действия различна. О ней можно судить по зависимостям, приведенным на рис. 3.22. О защитных свойствах плёнки свидетельствует уровень достигаемой концентрации ⁵⁹Fe в контактирующем со сталью растворе и стабильность этого уровня во времени, которая свидетельствует об отсутствии подпитки раствора радионуклидами, выходящими из растворяющейся стали под плёнкой. Во всех случаях оксидирование исследуемых образцов стали проводилось в оптимальных для каждого оксидирующего реагента условиях. Приведенные на рис. 3.22 данные свидетельствуют, что наилучшие с точки зрения защиты от коррозии оксидные пленки образуются при термоллизе комплексонатов железа (III) (*t*>280 °С). Наихудшие — самопроизвольно формирующиеся при комнатной температуре в контакте с деионизованной кислородосодержащей водой. В последнем случае подпитка раствора радионуклидами так и не прекращается, тогда как в случае плёнок,

образованных в растворах комплексонатов железа (III), концентрация ^{59}Fe достигает предельного равновесного значения, предположительно соответствующего произведению растворимости магнетита, и далее не увеличивается.

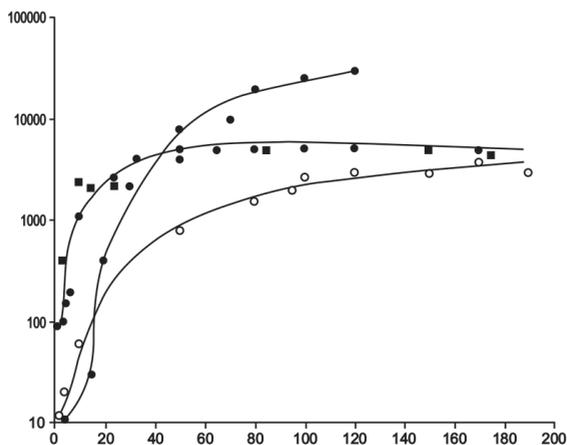


Рис. 3.22. Изменение во времени (τ) концентрации $^{59}\text{Fe}(A)$ в кислородосодержащей (8 мг/л) деионизованной воде, контактирующей с облученными нейтронным потоком образцами ст. 20, предварительно окисированными в растворах H_2O_2 (1), NH_4Ac (2), $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$ (3) и исходно неокисированных (4):
 -■- 1 -●- 2 -○- 3 -◆- 4 [94]

Установленные закономерности химических превращение продуктов коррозии в водных теплоносителях и найденное объяснение механизма окисирования легли в основу практических рекомендаций для направленного регулирования внутриконтурных коррозионных процессов на объектах атомной и тепловой энергетики [83, 87, 89–91, 94, 95].

3.4.6. Теоретические и практические следствия представлений об общей коррозии сталей как многоступенчатом процессе химических превращений входящих в её состав металлов

Рассмотрение процесса общей коррозии сталей с позиций трактовки понятия коррозия, как физико-химического взаимодействия

между металлом и коррозионной средой (ИСО8044) и детальное исследование последствий такого взаимодействия приводит к целому ряду выводов, ставящих под сомнение устоявшиеся взгляды на коррозию, как на электрохимический процесс. В частности, взгляд на коррозию, как многоступенчатый процесс химических превращений, каждая стадия которого соответствует протеканию определённых химических реакций, начиная с реакции взаимодействия атомов железа, находящихся на поверхности металла, с молекулами воды, приводящего к образованию в контактирующей со сталью водной среде ионов Fe^{2+} и Me^{n+} , где Me – металлы, присутствующие в сталях в качестве легирующих добавок или примесей, позволяет объяснить все не находившие ранее объяснения с позиции электрохимических представлений аномальные явления. Ещё более важным явилось установление закономерностей образования в контурах ЯЭУ и ТЭУ твёрдофазных продуктов коррозии и доказательства возможности направленно влиять на этот процесс. За упомянутой выше первой стадией химических превращений корродирующего металла — ионизацией его атомов следует стадия окисления ионов $Fe(II)$, находящихся в форме гексааквакомплексов в $Fe(III)$ с сохранением внутренней сферы аквакомплекса. Далее в результате цепочки взаимосвязанных гидролитических превращений, включая образование промежуточных полимерных форм продуктов гидролиза, происходит образование твёрдофазных соединений: гидролитических осадков в форме взвесей, диспергированных в теплоносителях и рыхлых отложений, а также оксидных плёнок на поверхности сталей.

На основании моделирования гидролитических превращений ионов $Fe(III)$ методом кислотно-основного титрования установлены условия образования полимерных форм продуктов гидролиза $Fe(III)$ и методом гель-хроматографии на сефадексах G-10, G-15, G-25 установлено, что ППГ существуют в форме трех фракций частиц, различающихся по числу атомов железа в полимерной цепи:

- фракция полимеров, содержащих (3–13) атомов железа в молекуле; представляющая собой совокупность олированных промежуточных форм, участвующих в дальнейшем в реакциях окисления при взаимодействии двух частиц с образованием полимеров (13–33);
- фракция полимеров, содержащих (13–33) атомов железа

в молекуле — оксолированные полядерные частицы, являющиеся следующей промежуточной формой полимеров, время жизни которых ограничено протеканием двух параллельных конкурирующих реакций оксоляции с агрегацией частиц, первая из которых приводит в итоге к образованию осадка (гетита, $\gamma\text{-FeOOH}$), а вторая — к образованию более устойчивых полимеров (33–110);

- фракция полимеров (33–110) имеет в своем составе преимущественно полядерные частицы с числом атомов железа около 100 с размерами полимерных частиц (2–4) нм.

В сравнительно редком случае протекания коррозионных процессов в условиях отсутствия в водной среде окислителей образовавшиеся в ней ионы Fe(II) в результате гидролитических превращений могут образовывать фазу магнетита, как в виде взвесей, так и в форме оксидных плёнок на поверхности сталей, практически не обладающих защитными свойствами.

Для понимания закономерностей формирования химического состава твёрдофазных АПК важным следствием явились сведения о том, что при гидролитических превращениях Fe(III) на стадии образования полимеров ионы сопутствующих железу примесей Me^{n+} не оказывают существенного влияния на процесс их образования. Его направленность, промежуточные и конечные продукты целиком определяются поведением ионов Fe(III) . Существенным для понимания закономерностей образования отложений активированных продуктов коррозии и соответственно для разработки способов снижения их активности в 1-х контурах ЯЭУ является тот факт, что в качестве прекурсоров образования таких отложений выступают смешанные ППГ (33–110), включающие в свой состав атомы Me^{n+} и в частности кобальта, радионуклид которого ^{60}Co определяет радиационную обстановку в зоне обслуживания 1-х контуров ЯЭУ при неработающем реакторе.

С точки зрения практических следствий в плане доказательства возможности направленного регулирования состава твёрдофазных ПК практический интерес представляет установленный факт влияния ионов Al(III) на совместные гидролитические превращения ионов Fe(III) и Co(II) на стадии образования их гетероядерных полимеров. При этом установлено, что ионы Al(III) могут рассматриваться, с одной стороны, как «конкурентная» добавка в теплоносители 1-х

контуров ЯЭУ для предотвращения вхождения радионуклидов кобальта в рыхлые отложения ПК за счёт их замещения в полиядерных прекурсорах рыхлых отложений на ионы алюминия. Не менее важен тот факт, что ионы Al(III) препятствуют образованию гетероядерных высокомолекулярных полимеров Fe(III), являющихся прекурсорами рыхлых отложений, содержащих долгоживущие радионуклиды и в том числе ^{60}Co .

Наконец, с точки зрения возможности влиять на скорость коррозии сталей наибольший интерес представляют данные о механизме образования защитных оксидных плёнок на поверхности сталей. Исходной предпосылкой для его понимания явились данные о том, что полимеры в зависимости от числа атомов железа в цепи по-разному ведут себя в замкнутой системе «сталь-водная среда» (табл. 3.14, рис. 3.21):

- ППГ (3–13) при взаимодействии с атомами железа в поверхностном слое сталей образуют на ней плотно сцепленную защитную оксидную плёнку из магнетита;
- ППГ (13–33) в замкнутой системе, имитирующей контура ЯЭУ и ТЭУ, преимущественно преобразуются в ППГ (33–110) и далее претерпевают превращения по схеме, характерной для последних
- ППГ (33–110)—приводят к образованию взвесей в водных средах и как следствие рыхлых отложений на стальных поверхностях, которые имеют смешанный фазовый состав, включающий $\gamma\text{-FeOOH}$, Fe_2O_3 и Fe_3O_4 .

В конечном итоге можно считать доказанным, что образование защитных оксидных пленок на поверхности сталей происходит в три стадии. На первой необходимо перевести соединения железа (III), находящиеся в водной среде, контактирующей со сталью, в форму комплексных соединений с оксилигандами, начиная с гидроксокомплексов, которые на второй стадии образуют ассоциаты с атомами железа в поверхностном слое сталей, а последние на третьей последней стадии процесса при нагревании сталей в результате термического разложения ассоциатов образуют на поверхности сталей защитные оксидные пленки из однородных по размерам наночастиц магнетита, однородность и защитные свойства которых, зависят от структуры комплексных соединений Fe(III) с оксилигандами. При

этом защитные свойства образующихся оксидных пленок, проявляющиеся в снижении скорости коррозии металла тем лучше, чем меньше атомов железа в молекулах комплексных соединений железа (III), присутствующих в контактирующих со сталью растворах. Из числа исследованных соединений наиболее предпочтительными оказались комплексоны. В этом случае скорость коррозии перлитных сталей удается снизить до уровня аустенитных [20].

3.5. Направленное оксидирование внутриконтурных поверхностей, как новый подход к защите от коррозии на объектах тепловой и атомной энергетики

3.5.1. Пассивация и оксидирование сталей, как методы защиты от коррозии

Как уже отмечалось выше, исходная «металлическая» поверхность практически всегда покрыта тонкими слоями оксидно-гидроксидных пленок, защищающих металл от коррозии на воздухе. При контакте металла с водой и водными растворами электролитов исходная пленка растворяется, а металл при этом переходит в непосредственное соприкосновение с коррозивными агентами системы. В рамках электрохимического механизма коррозии система оказывается в области анодного растворения металла. К настоящему времени с позиций электрохимического понимания процесса коррозии для предотвращения её нежелательных последствий предложены специальные электрохимические методы защиты от коррозии за счёт сдвига и поддержания потенциала металла из области анодного растворения в область потенциалов пассивации [96–98], либо путем добавления в растворы ингибиторов [100].

Приведённые в предыдущих разделах сведения о коррозии, как о многостадийном процессе химических превращений корродирующего металла, свидетельствуют, для того чтобы защитить сталь от коррозии в водных средах необходимо, чтобы в растворах, контактирующих с поверхностью сталей железо находилось в форме гидросокомплексов Fe(II) или Fe(III) или комплексов последнего с другими кислородсодержащими лигандами с минимальным числом атомов

железа в молекуле. Для этого в условиях протекания гидролитических превращений железа III необходимо предотвратить глубокие стадии гидролиза железа (III), как основного продукта коррозии сталей в контурах энергоблоков, «заморозив» эти процессы на стадии формирования низкомолекулярных [(3–13) атомов железа в молекуле] полимерных соединений [83, 101]. Тот же эффект «предотвращения глубоких стадий гидролиза железа», протекающих вплоть до образования взвесей твердофазных ПК, обеспечивает введение в раствор оксигандов, способных конкурировать за место в координационной сфере железа III с гидроксил-ионами. Далее, необходимо создать оптимальные условия для протекания химической реакции взаимодействия железа III в растворе с атомами железа в поверхностном слое стали, выступающими в роли центров формирования оксидных пленок с наиболее близким структурным соответствием параметров элементарных ячеек кристаллов фазовых оксидных пленок и основного металла (принцип соответствия Данкова—Игнатова—Шишакова, рис. 3.23 [102]);

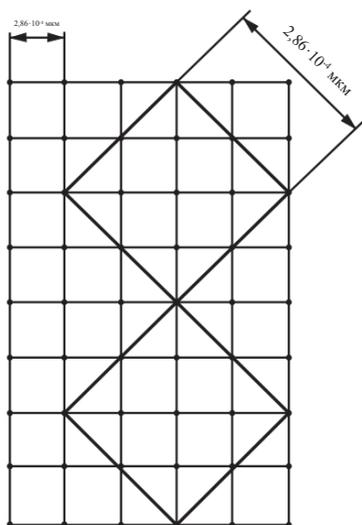


Рис. 3.23. Схема соответствия структуры α -Fe (кубическая сингония с размерами элементарной ячейки $2.86 \cdot 10^{-4}$ мкм) и Fe_3O_4 (γ - Fe_2O_3) (кубическая сингония с размерами элементарной ячейки $8.38 \cdot 10^{-4}$ мкм)

После этого необходимо создать адекватные условия для дальнейшего роста защитных оксидных пленок с высокой степенью сплошности и прочности сцепления с основным металлом [103–106]. В качестве «строительного материала» таких плёнок могут выступать соединения железа III, образовавшиеся в растворе в результате коррозии стали и дальнейших химических превращений ионов Fe^{2+} , перешедших в раствор.

Вместе с тем возможен и другой, несколько отличный способ «оксидирования» сталей. Он предполагает дозирование в водную среду, контактирующую со сталью, растворов специально синтезированных соединений железа (III) в химических формах, наиболее благоприятных для образования однородных оксидных плёнок. Это могут быть комплексные соединения железа с органическими и неорганическими лигандами, а также растворы солей железа (нитратов, нитритов и др.), ионы Fe^{3+} , образовавшиеся при растворении которых после соответствующих гидролитических превращений в растворах обеспечивают оксидирование стальных поверхностей. В итоге на поверхности сталей образуются оксидные защитные пленки, построенные преимущественно из нестехиометрического магнетита, поскольку в образовании подобных пленок наряду с атомами железа принимают участие и примеси легирующих добавок (Cr, Mn, Si и др.). Такая форма магнетита записывается общей формулой шпинельной структуры, как AB_2O_4 , где А– ионы в степени окисления 2, а В– ионы в степени окисления 3. Взаимное расположение атомов А и В в шпинели имеет большое количество вариантов. В нормальных шпинелях ионы в степени окисления 2 расположены в вершинах тетраэдра, около которых координированы 6 атомов кислорода. В одном из вариантов этой структуры — в инверсионной шпинели — половина атомов в степени окисления 3 располагаются в октаэдрических пустотах, а другая половина вместе с атомами в степени окисления 2 занимает октаэдрические места. В частном случае инверсионной шпинельной структурой обладает магнетит с формулой $\text{Fe}_{\text{окт}}^{3+}[\text{Fe}^{3+}\text{Fe}^{2+}]_{\text{тетр.}}\text{O}_4$. Последний является типичной оксидной фазой, образующейся в реальных условиях эксплуатации энергоблоков за счёт частичного замещения атомов железа на атомы легирующих элементов [90, 106–108].

Во всех вышеупомянутых случаях создания условий для направленного оксидирования поверхности сталей общим подходом к повышению качества защитных оксидных пленок является направленное изменение состава тех растворенных соединений железа (III) в потоках теплоносителя, которые принимают участие в образовании защитных оксидных пленок на поверхности сталей. Качество оксидных пленок проявляемое в улучшении их защитных свойств оказывается тем выше, чем однороднее состав и размеры контактирующих с поверхностью сталей ультрадисперсных (нано-) частиц соединений железа (III). Иными словами, необходимо создать условия для образования правильного «строительного материала». В разделе 3.4 упоминались возможные корректирующие добавки в водные теплоносители, которые при взаимодействии с ионными формами железа (III) образуют соединения, содержащие не более 10 атомов железа в молекуле комплексного соединения. Размеры таких молекул укладываются в рамки размеров наночастиц (1–10 нм).

При этом отмечалось, что приведённым в разделе 3.4 перечнем не ограничивается число возможных корректирующих реагентов в растворы для образования однородных оксидных пленок на поверхности сталей. Помимо перечисленных в ней соединений, комплексообразующими свойствами по отношению к Fe(III) обладают многие другие органические соединения, из числа которых можно выбрать добавки с желаемой прочностью комплексов, ограничивающих гидролитическую полимеризацию железа (III) на стадии образования наночастиц, например, добавки пиперазина [109], дающего то же эффект оксидирования, что и дозирование комплексона [110].

Использование реакций комплексообразования — не единственный приём формирования монодисперсного «строительного материала» для образования однородных по структуре защитных оксидных плёнок на поверхности сталей.

Регулирование дисперсного состава полимерных частиц продуктов гидролиза железа (III) можно осуществлять и за счёт дозирования в теплоносители конкурирующих с Fe^{3+} ионов металлов, склонных к гидролитической полимеризации и препятствующих развитию глубоких стадий гидролиза Fe^{3+} . На эмпирическом уровне в качестве подобных добавок в практике атомной энергетики предложено использовать соли Al(III) [76, 111]. При добавлении в гидролизующуюся

систему алюминия (III) доля высокомолекулярных полимеров Fe(III) снижается до долей процентов. Иными словами в этом случае более 99 % атомов железа находятся в растворе в виде РПГ и ППГ (3–13). Но основным способом снижения скорости коррозии сталей в контурах ЯЭУ и ТЭУ является направленное окислирование их поверхности, достигаемое за счёт введения в теплоносители добавок, влияние которых проявляется в уменьшении содержания в них высокомолекулярных полимеров, способствующих образованию взвесей ПК. Соответственно, увеличивается содержание низкомолекулярной фракции, участвующей в образовании защитных оксидных плёнок на стальных поверхностях.

3.5.2. Диффузионная модель массообмена в системе «сталь — водный теплоноситель» и процесс направленного окислирования сталей путем модификации составов контактирующих со сталями растворов железа

3.5.2.1. Осуществление «умеренного» растворения сталей

Создание необходимых условий для окислирования сталей в контурах энергетических объектов начинается с осуществления «умеренного» растворения сталей на начальных этапах коррозии. Последнее достигается дозированием в контактирующие со сталями растворы реагентов-стимуляторов ионизации металлов. В качестве таких «стимуляторов» используют различные комплексообразователи (полиаминополикарбоновые кислоты и их растворимые соли, [102, 109, 112, 113] и окислители, в частности, кислород и/или пероксид водорода [114–116]. Критерием «умеренности» в данном случае является, с одной стороны, создание необходимой концентрации железа (III) в растворе, достаточной для окислирования корродирующей поверхности металла, а, с другой, минимизация потерь металла на уровне, исключаящем потерю механической прочности корродирующего оборудования. В процессе взаимодействия растворов с поверхностью сталей решаются две проблемы.

С одной стороны, создаётся необходимая концентрация железа III в требуемых для окислирования химических формах, а с дру-

гой — на поверхности сталей появляются «активные» центры растворения. Согласно теоретической модели процесса, предложенной Я. М. Колотыркиным [15], именно «активные» центры определяют скорость растворения металла. При этом механизм его послойного растворения объясняется перемещением активных центров растворения вдоль поверхности металла. (Один, наиболее «энергичный» атом металла с поверхности «ушел» в раствор, «активный» центр растворения перемещается на соседний поверхностный атом, и так далее). С подобных позиций рассматривается, например, растворение перлитной стали-20 при контакте с растворами трилона Б при комнатной температуре. При этом зависимость выхода железа и легирующих элементов (Co, Cr) в раствор комплексона от времени контакта может быть описана линейным уравнением регрессии типа [57, 117]:

$$\lg A_i = a_i \lg t + b_i, \quad (3.25)$$

где A_i — концентрация элементов в растворе комплексона, находящегося в контакте со сталью (Fe, Co, Cr); τ — время контакта в интервале (0.1–50.0) часов; a_i и b_i — коэффициенты уравнения регрессии.

Показано [117], что величина коэффициента a_i одинакова для всех элементов и составляет при комнатной температуре $a_i = 0.60 \pm 0.05$. Этот факт свидетельствует о переходе элементов по всей площади контакта в раствор пропорционально их содержанию в сталях.

Аналогичные (3.15) зависимости изменения концентраций железа и легирующих элементов в коррозионной среде обнаружены при коррозии в растворах пероксида водорода [38, 105], ацетата аммония [112, 103], молочной кислоты [90], кислорода [106, 118], гидразин-гидрата [112] и ряда других коррозионных агентов [119] на начальных стадиях их контакта с перлитными сталями. Таким образом, равномерное послойное растворение перлитных сталей приводит, с одной стороны, к переходу ионных форм железа и легирующих элементов в жидкую фазу, а, с другой, к появлению «активных» центров растворения на поверхности сталей.

В отношении аустенитных нержавеющих сталей вышесказанное справедливо лишь в плане образования «активных» центров на поверхности, которые на последующих этапах контакта с растворами

могут стать инициаторами развития локальных видов коррозии, поскольку общая коррозия для этого класса сталей не характерна [2, 79, 119].

В случае перлитных сталей после стадии ионизации формируется поток ионов железа и легирующих стали элементов (A_i) в перпендикулярном от поверхности направлении в контактирующий раствор. Закономерности дальнейшего массопереноса ионных и молекулярных форм железа и легирующих элементов могут быть описаны в рамках диффузионной модели происходящих процессов [19, 120].

Модель построена на представлениях Д. А. Франк-Каменецкого о макроскопической кинетике гетерогенных процессов [121]. Согласно этим представлениям вблизи поверхности твердого тела, контактирующего с потоком водной среды существует пограничный гидродинамически неподвижный слой жидкости, в котором в отсутствие внешнего электрического поля процессы массопереноса подчиняются диффузионным законам:

$$A_i = -D_i(dC_i / dx), \quad (3.26)$$

где $A_i(x, \tau)$ — плотность диффузионного потока ионов от поверхности растворяющегося металла в перпендикулярном направлении x , моль/см²с; D_i — коэффициент диффузии i -го иона в растворе, см²/с.

При этом, как следует из [15, 21, 116], можно допустить протекание первой стадии коррозионного процесса, как по электрохимическому, так и по химическому механизму. Независимо от механизма ионизации металла в итоге этого процесса на границе раздела фаз «сталь/водный раствор» появляются ионы Fe^{2+} [18]. В идеальном случае воды высокой чистоты и отсутствия внешнего электрического поля следующая за ионизацией стадия диффузионного переноса ионов Fe^{2+} через гидродинамически неподвижный приграничный слой жидкости может быть описана как решение уравнения нестационарной диффузии [23]:

$$\frac{\partial C_{Fe^{2+}}}{\partial \tau} = D_{Fe^{2+}} \frac{\partial^2 C_{Fe^{2+}}}{\partial x^2} \quad (0 \leq x \leq d), \quad (3.27)$$

где: $D_{Fe^{2+}}$ — коэффициент диффузии Fe^{2+} в водном растворе, см²/с;

$C_{Fe^{2+}}$ — концентрация ионов Fe^{2+} в диффузионной области, г-моль/л;
 d — толщина диффузионной области;

x — координата в перпендикулярном от поверхности металла направлении. Начальное условие для уравнения (3.17):

$$\tau = 0, C_{Fe^{2+}}(x, 0) = 0, \quad (3.28)$$

граничные условия для уравнения (3.17):

$$x = 0, C_{Fe^{2+}}(0, t) = [Fe^{2+}]_s; \quad (3.29)$$

$$x = d, C_{Fe^{2+}}(d, t) = 0, \quad (3.30)$$

где: $[Fe^{2+}]_s$ — равновесная концентрация ионов Fe^{2+} на границе внешней обкладки двойного электрического слоя, с момента достижения которой устанавливается устойчивый поток ионов Fe^{2+} от поверхности металла в раствор, $[г/м^2]$.

Для описания вклада в компонентный состав раствора в диффузионном слое, например, образующегося на начальной стадии ионизации железа(II) величину концентрации ионов $Fe(II)$ на границе с металлом в уравнении (3.17) $[Fe^{2+}]$ можно оценить, исходя из уравнения формальной кинетики общей коррозии перлитной стали [14]:

$$K = at, \quad (3.31)$$

где K — интенсивность коррозии (потеря металла за счет растворения, $г/м^2$);

α — конечная скорость коррозии металла $[г/м^2 \text{ ч}]$ при $\tau \rightarrow \infty$;

τ — время контакта металла с водной средой, ч.

С учетом того, что на начальных стадиях коррозии химические превращения ПК, приводящие к образованию оксидных пленок, заметно не влияют на процесс растворения металла, можно предположить, что потеря металла на этом этапе коррозии связана только с ионизацией железа и накоплением ионов Fe^{2+} на границе раздела фаз. То есть, при $\tau \rightarrow 0$ величина $K \rightarrow [Fe^{2+}]_s$. При этом уравнение (3.21) принимает вид

$$[Fe^{2+}]_s \approx at, \quad t \rightarrow 0 \quad (3.32)$$

В этом уравнении значения коэффициента α необходимо либо определять экспериментально, либо воспользоваться уже имеющимися литературными данными (табл. 3.16).

Таблица 3.16. Величины α в уравнении (8) при различных температурах [122]

| T, °C | Значения α (г/м ² ч) | |
|-------|--|-------------------|
| | перлитная сталь | аустенитная сталь |
| 40 | 0.02 τ | - |
| 160 | 0.5 τ | 0.01 τ |
| 280 | 0.7 τ | 0.14 τ |

Для подтверждения адекватности предлагаемой модели процесса уравнение (8) было использовано при оценке $C_{\text{SFe}^{2+}}$ в условиях конденсатно-питательного тракта канального кипящего реактора РБМК-1000 (конденсат пара, $t_{\text{max}}^{\circ} \sim 40$ °C, pH $\sim 4.5-7.2$). Время установления стационарного потока ионов Fe^{2+} по данным [120] составляет $\tau = 6 \cdot 10^{-2}$ с. В этом случае величина исходной концентрации ионов Fe^{2+} на границе диффузионной области и турбулентного потока в формуле (3.22) может быть оценена как $1.3 \cdot 10^{-2}$ г/м² ($2.3 \cdot 10^{-4}$ г-моль/ м²).

Граничное условие в уравнении (3.20) описывает переход ионов Fe^{2+} за пределы диффузионной области в турбулентный поток теплоносителя. Решение поставленной задачи имеет вид:

$$C_{\text{Fe}^{2+}}(x, \tau) = C_{\text{Fe}^{2+S}} \cdot (1 - x/d) - \frac{2}{\pi} C_{\text{Fe}^{2+S}} \cdot \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n} e^{\left(\frac{\pi n}{d}\right)^2 D_{\text{Fe}^{2+}} \tau} \cdot \sin \frac{\pi n}{d} x. \quad (3.33)$$

Количество продиффундировавших с поверхности металла ионов Fe^{2+} за время τ рассчитывается как:

$$M_{\text{Fe}^{2+}} = \int_0^{\tau} J d\tau, \quad (3.34)$$

где $M_{\text{Fe}^{2+}}$ — количество Fe^{2+} , прошедшего через единичную площадь за время τ , г/см²;

J — плотность потока ионов Fe^{2+} , г/см² · с

$$J = -D_{\text{Fe}^{2+}} \frac{\partial C_{\text{Fe}^{2+}}}{\partial x}. \quad (3.35)$$

С учетом (3.24) и (3.25):

$$J = D_{Fe^{2+}} C_{Fe^{2+}S} / d \left(1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} e^{-\left(\frac{\pi n}{d}\right)^2 D_{Fe^{2+}} \tau} \cdot \cos \frac{\pi n}{d} x \right). \quad (3.36)$$

В выражение (3.26) входит быстро убывающая экспоненциальная функция, поэтому для относительно больших значений τ (в реальном времени — несколько секунд) в ряду $\sum_{n=1}^{\infty} e^{-\left(\frac{\pi n}{d}\right)^2 D_{Fe^{2+}} \tau}$ можно пренебречь

всеми членами суммы, кроме первого. Тогда плотность потока Fe^{2+} с достаточной точностью может быть описана уравнением:

$$J \cong D_{Fe^{2+}} C_{Fe^{2+}S} / d \left(1 + 2e^{-\left(\frac{\pi}{d}\right)^2 D_{Fe^{2+}} \tau} \cdot \cos \frac{\pi x}{d} \right), \quad (3.37)$$

Отсюда:

$$M_{Fe^{2+}} \cong D_{Fe^{2+}} C_{Fe^{2+}S} / d \int_0^{\tau} d\tau + 2D_{Fe^{2+}} C_{Fe^{2+}S} / d \int_0^{\tau} e^{-\left(\frac{\pi}{d}\right)^2 D_{Fe^{2+}} \tau} \cdot \cos \frac{\pi x}{d} d\tau. \quad (3.38)$$

Преобразуя (14) получаем:

$$M_{Fe^{2+}} \cong D_{Fe^{2+}} C_{Fe^{2+}S} / d \cdot \tau - 2C_{Fe^{2+}S} d / \pi^2 \cdot \cos \frac{\pi x}{d} \left(1 - e^{-\left(\frac{\pi}{d}\right)^2 D_{Fe^{2+}} \tau} \right). \quad (3.39)$$

Выражение (3.39) описывает процесс диффузионного переноса ионов Fe^{2+} от поверхности корродирующей стали в объём теплоносителя при отсутствии встречных потоков химических реагентов (идеальный вариант). Из этого уравнения можно заключить, что при увеличении τ экспоненциальный член уравнения (3.39) устремится к нулю, что свидетельствует о быстром выходе системы на стационарный, динамически равновесный режим диффузионного переноса ионов Fe^{2+} в турбулентный поток теплоносителя. В таком режиме вынос ионов Fe^{2+} в турбулентный поток за время τ описывается выражением:

$$\begin{aligned} M_{Fe^{2+}} &\cong D_{Fe^{2+}} C_{Fe^{2+}S} \tau / d - \left(2C_{Fe^{2+}S} d / \pi^2 \right) d \cdot \cos \frac{\pi x}{d} = \\ &= C_{Fe^{2+}S} \left(\frac{D_{Fe^{2+}}}{d} \tau - \frac{2\alpha}{\pi^2} \cos \frac{\pi x}{d} \right) \end{aligned} \quad (3.40)$$

Выражение (16) может быть использовано при разработке программ расчета стационарного выноса ионов Fe^{2+} в результате коррозии перлитной стали в воде высокой чистоты при отсутствии встречных потоков корректирующих реагентов.

Конечно, отклонения от идеальной диффузионной модели растворения будут наблюдаться даже в самом простом случае контакта стали с абсолютно обескислороженной водой высокой чистоты, например, из-за протекания катодного процесса разряда H^+ , сопровождающего анодное растворение железа по электрохимическому механизму. Следствием этих реакций должно быть увеличение концентрации ионов OH^- вблизи металлической поверхности и подавление диссоциации воды. При этом лимитирующей стадией процесса ионизации металла оказывается процесс диффузии ионов OH^- , величина и направление потока которых будет определяться возникшим градиентом концентрации OH^- у поверхности металла и в растворе. Увеличение pH должно подавлять процессы ионизации железа, снижая достоверность оценки величины $[\text{Fe}^{2+}]$ по уравнению (3.32). Нельзя исключать и химические превращения ионов Fe^{2+} в диффузионной области, например, в $[\text{FeOH}]^+$ или $\text{Fe}(\text{OH})_2$, что также затрудняет определение $[\text{Fe}^{2+}]_s$.

Еще сложнее оказывается картина массопереноса железа через диффузионную область при наличии в водной фазе химических реагентов [120]. В этом случае в диффузионной области устанавливаются минимум два встречных потока: со стороны металла — поток Fe^{2+} , со стороны раствора — поток реагента. Дальнейшее поведение встречных компонентов зависит от скорости химической реакции между ними. В случае медленной реакции, когда время реакции значительно превышает время диффузии компонентов через слой d , устанавливаются практически независимые потоки ионов Fe^{2+} в раствор, а химического реагента из раствора к поверхности металла. При этом обеспечивается реальная возможность физико-химических превращений ионов $\text{Fe}(\text{II})$ в диффузионной области благодаря взаимодействию с реагентом, как это, например, происходит при добавлении в раствор ингибиторов коррозии [100]. В случае быстрых реакций, когда время реакции сопоставимо с временем диффузии компонентов в пределах диффузионного слоя, необходимо учитывать как возможность частичного проникновения реагента до металла

и выноса ионов Fe^{2+} в объем раствора, так и возможность появления в диффузионной области продуктов взаимодействия Fe^{2+} с реагентом. Примером реализации такого случая может служить массообмен железа в системе «перлитная сталь / водный раствор H_2O_2 » [105, 123, 124]. И, наконец, в случае мгновенных реакций, когда время реакции пренебрежимо мало по сравнению со временем диффузии, правее и левее плоскости пересечения встречных потоков в диффузионной области существуют только продукты взаимодействия Fe^{2+} с реагентом, которые диффундируют как к металлу, так и в объем раствора. Рассмотрим этот крайний случай на примере дозирования в турбулентный поток кислорода $[\text{O}_2]$ [120]. В этом случае в диффузионном слое устанавливаются два встречных потока (рис. 3.24): поток Fe^{2+} со стороны поверхности металла и поток O_2 к поверхности металла.

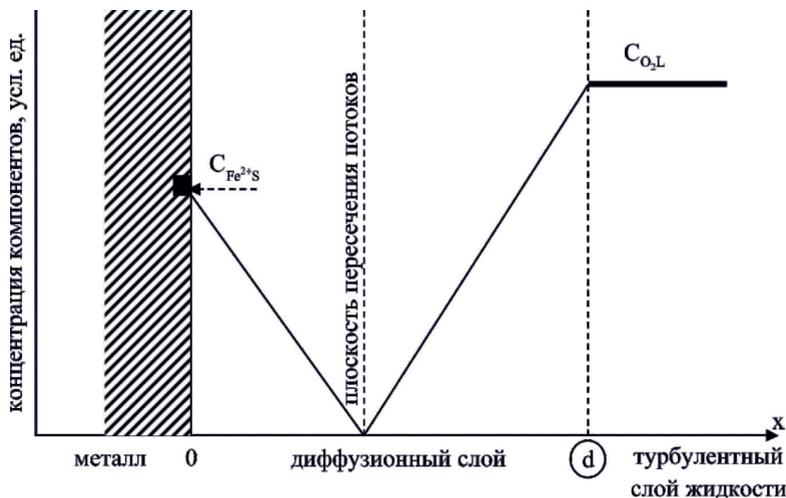


Рис.3.24. Схема встречных потоков Fe^{2+} и O_2 в пределах диффузионного слоя d (случай мгновенного взаимодействия компонентов).

Реакцию окисления Fe^{2+} кислородом можно отнести к классу мгновенных (время протекания реакции много меньше времени диффузии встречных компонентов) [125]. При этом правее плоскости пересечения потоков Fe^{2+} и O_2 присутствует только продукт окисления — Fe(III) . Математическое описание подобного процесса сводится к нахождению уравнений нестационарной диффузии для каждого потока с определенными начальными и конечными (граничными)

условиями:

$$\partial C_{Fe^{2+}}(x, \tau) / \partial \tau = D_{Fe^{2+}} \partial^2 (C_{Fe^{2+}}(x, \tau)) / \partial x^2; \quad (3.41)$$

$$\partial C_{O_2}(x, \tau) / \partial \tau = D_{O_2} \partial^2 C_{O_2}(x, \tau) / \partial x^2; \quad (3.42)$$

$$\tau = 0 \quad C_{Fe^{2+}}(x, \tau) = 0; \quad C_{O_2}(x, \tau) = 0; \quad (3.43)$$

$$x = 0 \quad C_{Fe^{2+}}(0, \tau) = C_{Fe^{2+S}} \quad C_{O_2}(x, \tau) = 0; \quad (3.44)$$

$$x = p \quad C_{Fe^{2+}}(p, \tau) = 0 \quad C_{O_2}(p, \tau) = 0; \quad (3.45)$$

$$x = d \quad C_{Fe^{2+}}(d, \tau) = 0 \quad C_{O_2}(d, \tau) = C_{O_2L}, \quad (3.46)$$

где C_{O_2L} — исходная концентрация кислорода в объёме теплоносителя (рис. 3.24); D_{O_2} — коэффициент диффузии кислорода в воде; p — зона реакции (плоскость пересечения встречных потоков).

Остальные обозначения соответствуют пояснениям к выше приведенным формулам (3.29) — (3.46). Исходя из требований стехиометрии реакции окисления Fe^{2+} кислородом, в плоскости пересечения встречных потоков (рис. 1) должно выполняться условие

$$D_{Fe^{2+}} \cdot \partial C_{Fe^{2+}} / \partial x \Big|_{x=p} = -D_{O_2} \frac{\partial C_{O_2}}{\partial x} \Big|_{x=p}. \quad (3.47)$$

В уравнение (3.47) входят значения концентраций Fe^{2+} и O_2 в пределах границ диффузионной области: $C_{Fe^{2+}}$ и C_{O_2} :

$$\partial C_{Fe^{2+}}(x, \tau) / \partial \tau = D_{Fe^{2+}} \partial^2 (C_{Fe^{2+}}(x, \tau)) / \partial x^2; \quad 0 < x < p; \quad 0 \leq \tau \leq \tau_1, \quad (3.48)$$

где τ_1 — время встречи потоков на рис. 3.24.

$$\tau = 0 \Rightarrow C_{Fe^{2+}}(x, 0) = 0 \quad 0 < x < p; \quad (3.49)$$

$$x = 0 \Rightarrow C_{Fe^{2+}}(0, \tau) = C_{Fe^{2+S}}; \quad (3.50)$$

$$x = p \Rightarrow C_{Fe^{2+}}(p, \tau) = 0 \quad 0 < \tau < \tau_1. \quad (3.51)$$

Стационарное значение концентрации Fe^{2+} в диффузионной области $\bar{C}_{Fe^{2+}}(x, t)$ можно представить в виде суммы:

$$\bar{C}_{Fe^{2+}}(x, \tau) = C_{Fe^{2+S}} + U_{Fe^{2+}}(x, \tau), \quad (3.52)$$

где $U_{Fe^{2+}}(x, \tau)$ — отклонения от стационарной концентрации Fe^{2+} в диффузионной области на расстоянии x от поверхности стали.

Граничные условия для функций $C_{Fe^{2+}}(x)$ и $U_{Fe^{2+}}(x, \tau)$:

$$\partial^2 \bar{C}_{Fe^{2+}}(x) / \partial x^2 = 0;$$

$$\partial U_{Fe^{2+}}(x, \tau) / \partial \tau = D_{Fe^{2+}} + \partial^2 U_{Fe^{2+}}(x, \tau) / \partial x^2; \quad (3.53)$$

$$\bar{C}_{Fe^{2+}}(0) = C_{Fe^{2+}S}; U_{Fe^{2+}}(x, 0) = -\bar{C}_{Fe^{2+}}(x); \quad (3.54)$$

$$\bar{C}_{Fe^{2+}}(p) = 0; U_{Fe^{2+}}(0, \tau) = 0(x); U_{Fe^{2+}}(p, \tau) = 0. \quad (3.55)$$

С учетом (5.26) — (5.28)

$$\bar{C}_{Fe^{2+}}(x) = C_{Fe^{2+}S}(1-x/p). \quad (3.56)$$

Функцию $U_{Fe^{2+}}(x, \tau)$, определяемую начальными условиями и однородными граничными условиями, можно найти методом разделения переменных:

$$U_{Fe^{2+}}(x, \tau) = \sum_{n=1}^{\infty} a_n e^{-\left(\frac{\pi n}{p}\right)^2 D_{Fe^{2+}} \tau} \cdot \sin \frac{\pi n}{p} x, \quad (3.57)$$

где
$$a_n = 2 / p \int_0^p \phi(\xi) \cdot \sin \frac{\pi n}{p} \xi d\xi; \quad (3.58)$$

$\phi(\xi)$ — начальное условие.

Окончательное выражение для концентраций ионов Fe^{2+} в пределах диффузионной области имеет вид:

$$\begin{aligned} C_{Fe^{2+}}(x, \tau) &= \\ &= C_{Fe^{2+}S}(1-x/p) - \left(2C_{Fe^{2+}S} / \pi\right) \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n} e^{-\left(\frac{\pi n}{p}\right)^2 D_{Fe^{2+}} \tau} \cdot \sin \frac{\pi n}{p} x. \end{aligned} \quad (3.59)$$

Решая аналогично задачу для встречного потока кислорода, можно найти выражение для концентрации O_2 в диффузионной области:

$$\begin{aligned} C_{O_2}(x, \tau) &= \\ &= (x-p)/(d-p) \cdot C_{O_2L} + 2C_{O_2L} / \pi \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n} \cos \pi e^{\left(\frac{\pi n}{d-p}\right)^2 D_{O_2} \tau} \cdot \sin \frac{\pi n}{d-p} x, \end{aligned} \quad (3.60)$$

где C_{O_2L} — исходная концентрация кислорода на границе диффузионной области.

В выражения (35) и (36) входит неизвестная величина $p(\tau)$ — зона реакции (плоскость пересечения встречных потоков, которая определяется из условия равенства потоков Fe^{2+} и O_2 в зоне реакции:

$$D_{Fe^{2+}} \cdot \partial C_{Fe^{2+}}(x, \tau) / \partial x \Big|_{x=p} = -D_{O_2}(x, \tau) / \partial x \Big|_{x=p} . \quad (3.61)$$

Если ограничиться только первыми членами сумм, входящих в уравнения (3.59) и (3.60), поскольку слагаемыми с большими номерами при $\tau > 0$ можно пренебречь из-за быстрого стремления множи-

теля $e^{-\left(\frac{\pi n}{p}\right)^2 D \tau}$ к нулю, выражение, определяющее положение зоны реакции примет вид:

$$p(\tau) = \frac{d \left(1 - 2e^{-\left(\pi/p\right)^2 D_{Fe^{2+}} \tau} \right)}{1 + mn - 2 \left(mn \cdot e^{-\left(\pi/d-p\right)^2 D_{O_2} \tau} + e^{-\left(\pi/p\right)^2 D_{Fe^{2+}} \tau} \right)}, \quad (3.62)$$

где $m = C_{O_2L} / C_{Fe^{2+}S}$, $n = D_{O_2} / D_{Fe^{2+}}$.

Уравнение (38) относится к классу трансцендентных уравнений. Из его анализа следует, что стационарное состояние диффузионных процессов устанавливается сравнительно быстро, так как скорость убывания показательной функции с увеличением τ очень велика.

Уравнение (38) показывает, что при $\tau < 10^{-2}$ с положение образовав-

шейся зоны реакции взаимодействия Fe^{2+} с кислородом (p) практически не зависит от времени, а только от соотношения исходных кон-

центраций $C_{Fe^{2+}S}$ и C_{O_2L} и коэффициентов их диффузии. В зоне

реакции (p) Fe^{2+} с кислородом происходит окисление железа (II) до железа (III) с последующим образованием продуктов гидролиза

Fe(III). Далее из зоны реакции в соответствии со своими индивидуальными коэффициентами диффузии устанавливаются устойчивые потоки продуктов химической реакции как в турбулентную область, так и на поверхность растворяющегося металла. Вышедшие в турбулентную область продукты уносятся с потоком теплоносителя в объём контура, где и осаждаются в виде отложений на теплопередающих поверхностях. Тот факт, что на практике скорость коррозии сталей всегда выше скорости выноса продуктов коррозии в теплоноситель [120], логично объясняется частичным возвратом продуктов гидролиза Fe(III), образующихся в объёме диффузионного слоя, в зону растворения металла и их участием в формировании защитных оксидных плёнок на его поверхности [21].

Следствием уравнения (3.68) является объяснение экспериментально выбранных норм нейтрального кислородного водного режима КПП РБМК (50–300) мкг/кг $[O_2]$ [57, 70, 125]. При контакте с «обескислороженной» водой ($[O_2] < 50$ мкг/кг) преобладает направленный вынос ионов Fe^{2+} за пределы диффузионной области, в результате чего усиливается растворение металла. При контакте с кислородосодержащей водой ($[O_2] > 300$ мкг/кг) преобладает поток кислорода, направленный к поверхности сталей, где в результате взаимодействия с металлом происходит развитие общей «кислородной» коррозии. В обоих случаях наблюдается увеличение скорости коррозии. В рамках норм НКВР по кислороду зона реакции располагается в диффузионной области, в результате чего на поверхность металла направляется поток продуктов химических превращений Fe(III), способствующий формированию защитных оксидных плёнок на поверхности сталей [20].

С позиций рассмотренной выше диффузионной модели процесса общей коррозии [120], может рассматриваться массоперенос ионов Fe^{2+} в приграничной области контакта водного теплоносителя и металла. Уравнения (3/27) — (3/62) описывают количественные закономерности массопереноса переходящих в раствор ионов железа через диффузионный слой теплоносителя, контактирующий с металлом. При этом в процессе массопереноса ионы Fe^{2+} претерпевают всю цепочку возможных химических превращений. Именно на этом этапе необходимо создать условия для формирования оптимального химического состава продуктов химических превращений ПК на уровне

наноразмерных частиц, которые, возвращаясь из объёма раствора к поверхности металла, взаимодействуют с атомами железа в активных центрах растворения, преобразуя их в центры кристаллизации (зародыши) магнетита и создают условия для роста оксидной пленки на металле.

Таким образом, на начальных этапах растворения стали (коррозии) происходит ионизация металла, в результате которой на поверхности сталей образуются «активные» центры растворения (по терминологии Я. М. Колотыркина [15], а в радиальном от корродирующей поверхности металла направлении устанавливается поток ионов Fe^{2+} через прилегающий к металлу ламинарный приграничный слой воды в турбулентную область циркулирующего теплоносителя. С позиции диффузионной модели общей коррозии [19] уравнения (3.27)—(3.61) описывают количественные закономерности массопереноса переходящих в раствор ионов Fe^{2+} через диффузионный слой теплоносителя, контактирующий с металлом. Дальнейшие химические преобразования ионов Fe^{2+} в воде будут определяться характером водно-химического режима, организованного на конкретном энергоблоке, поскольку именно на этом этапе массопереноса ионов Fe^{2+} в диффузионной области контакта жидкой фазы и металла они претерпевают всю цепочку возможных химических превращений, которые были рассмотрены в разделе 3.4.4. Именно на этом этапе устанавливаются устойчивые потоки продуктов химической реакции, как в турбулентный слой, так и на поверхность растворяющегося металла.

Вышедшие в турбулентный слой продукты уносятся с потоком теплоносителя в объём контура, где и осаждаются в виде отложений на теплопередающих поверхностях. Тот факт, что на практике скорость коррозии сталей всегда выше скорости выноса продуктов коррозии в теплоноситель [122], логично объясняется частичным возвратом наноразмерных полиядерных продуктов гидролиза $Fe(III)$, образующихся в объёме диффузионного слоя, в зону растворения металла и их участием в формировании защитных оксидных пленок.

Таким образом, организация «умеренного» растворения сталей сводится к стимулированию ионизации металла, в результате которой на поверхности стали образуются «активные» центры растворения, а в контактирующих со сталью растворах появляются ионы металла, претерпевающие в дальнейшем ряд химических превращений, кото-

рые были рассмотрены выше. Именно на этом этапе необходимо создать условия для формирования оптимального химического состава продуктов химических превращений продуктов коррозии на уровне наноразмерных частиц, которые возвращаясь из объема раствора на поверхность металла, взаимодействуют с атомами железа в активных центрах растворения, преобразуя их в центры кристаллизации (зародыши) магнетита и создают условия для дальнейшего роста оксидной пленки на металле.

3.5.2.2. Создание условий для формирования оптимального химического состава форм существования продуктов коррозии в диффузионной области теплоносителя

Оптимальными химическими формами Fe(III) для последующего образования защитных оксидных плёнок на поверхности сталей, как было показано в разд. 3.4, являются его наноразмерные комплексы с оксигигандами, начиная с гидроксил-ионов и заканчивая комплексонами. В первом случае важно остановить процесс гидролиза на стадии образования ППГ с минимальным числом атомов железа в полимерной цепи 3–13.

Для выполнения условия образования гидроксокомплексов необходимо остановить процесс гидролиза на стадии образования ППГ с минимальным числом атомов железа в полимерной цепи (3–13) [49, 83, 84], которые при взаимодействии с поверхностью металла, образуют на ней пленки из магнетита, тогда как полимеры с большим числом атомов железа в цепи являются прекурсорами взвесей и рыхлых отложений (рис. 3.1). Устойчивость образовавшихся гидроксокомплексов (ППГ) типа $[Fe_x(OH)_y]^{(3x-y)+}$ характеризуются термодинамическими константами равновесия [43]:

$$K_{ij}(T) = \exp\left\{-\sum v_{ij} \Delta G_{fi}(T) / RT\right\} = \frac{[Fe_x(OH)_y]^{(3x-y)+} \cdot [H^+]^j}{[Fe^{3+}]^x}, \quad (3.63)$$

где v_{ij} — стехиометрический коэффициент в соответствующей реакции гидролиза (раздел 1);

ΔG_{fi} — стандартная энергия Гиббса для образования i -компонента;

R — универсальная газовая постоянная;

T —абсолютная температура, К.

Принимая с учётом [107] активность H_2O за 1, уравнение материального баланса для Fe(III) можно записать как:

$$[Fe(III)] = [Fe^{3+}] \cdot \{1 + K_{11}[H^+]^{-1} + K_{11} \cdot K_{12}[H^+]^{-2} + K_{22}[Fe^{3+}][H^+]^{-2} \cdot K_{34}[Fe^{3+}]^2[H^+]\} \quad (3.64)$$

На основании (3.63) можно провести расчет констант равновесия уравнений гидролиза Fe(III), а с учетом (3.64) определить относительную концентрацию конкретных форм равновесных продуктов гидролиза Fe(III), рис. 3.25 [21].

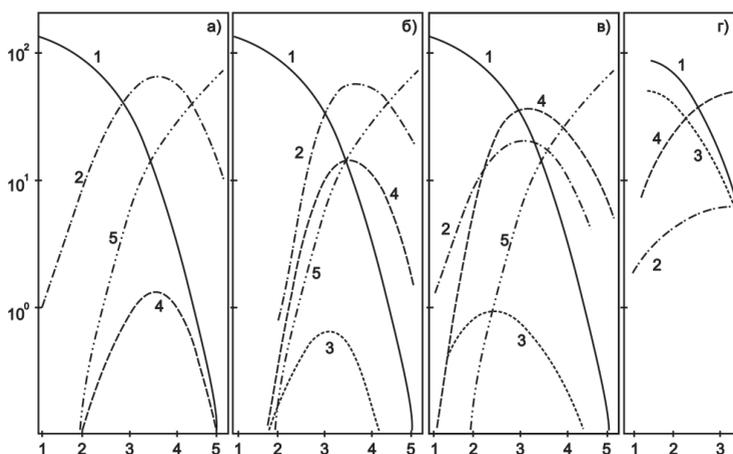


Рис. 3.25. Расчетные зависимости концентрации равновесных продуктов гидролиза Fe(III) (РПГ) от концентрации OH^- ионов в растворе ($pH_{исх.}$) при $25^\circ C$ [33].

Суммарная концентрация $[Fe(III)]_{исх.}$: а) 10^{-4} М (5.6 мг/кг); б) 10^{-3} М (56 мг/кг); в) 10^{-2} М (560 мг/кг); г) 1.0 М (56 г/кг). 1 — Fe^{3+} ; 2 — $Fe(OH)^{2+}$; 3 — $Fe_2(OH)^{5+}$; 4 — $Fe_2(OH)_2^{4+}$; 5 — $Fe(OH)_2^+$.

Вторым способом создания условий для формирования оптимального состава химических форм существования в растворах железа III в пределах диффузионного слоя теплоносителя является дозирование в теплоноситель реагентов, способных выступать в роли лигандов в его комплексных соединениях, более прочных, чем гидроксокомплексы, например, H_2O_2 , $N_2H_4 \cdot H_2O$, Na_2H_2Y (ЭДТА), $Al(NO_3)_3$ [20, 110].

3.5.2.3. Осуществление «блокирования» «активных центров» растворения

После решения двух предыдущих задач: создания условий для «умеренного» растворения металла с образованием «активных» центров на его поверхности и предотвращения глубоких стадий гидролиза Fe(III) требуется решение третьей задачи: блокирование центров растворения металла с формированием на поверхности сталей зародышей магнетитной оксидной пленки. Математическое описание этого процесса возможно в рамках той же «диффузионной» модели массопереноса продуктов коррозии. На единичной площади поверхности металла в процессе «мягкого» растворения образуется конечное число $n(\tau)$ «активных» центров растворения. За счет диффузионного «возвращения» из раствора на поверхность металла наноразмерных частиц продуктов гидролиза железа (III) их концентрация поддерживается на уровне $N(\tau)$. Соответственно, скорость уменьшения $N(\tau)$ за счет перехода железа из раствора в образующуюся оксидную пленку может быть описана уравнениями гетерогенной реакции первого порядка:

$$\frac{dN(\tau)}{d\tau} = K_1 n(\tau) - K_2 n(\tau) \cdot N(\tau). \quad (3.65)$$

Рост оксидной пленки снижает скорость растворения металла за счет уменьшения количества «активных» центров на поверхности, скорость исчезновения которых во времени можно считать пропорциональной концентрации растворенных форм железа, то есть:

$$\frac{dn(\tau)}{d\tau} = -K_3 \frac{N(\tau)}{n(\tau)}. \quad (3.66)$$

Совместное решение уравнений (3.56) и (3.57) позволяет оценить защитные характеристики оксидных пленок, образующихся на корродирующей (растворяющейся) поверхности металла. В качестве таких характеристик могут рассматриваться константы K_1 , K_2 и K_3 в уравнениях (3.56) и (3.57), где:

K_1 — константа растворения металла в рассматриваемой системе. В отсутствие оксидных пленок $K_1 = \alpha$. Значения α для сталей приведены в табл. 3.16;

K_2 — константа, характеризующая скорость взаимодействия

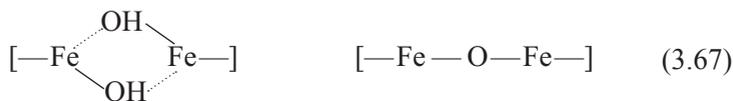
наночастиц соединений железа (III) с атомами железа в активных центрах на поверхности стали. Для случаев дозирования специально приготовленных соединений железа (III) в растворы $K_2 \cong -D$ в уравнении (3.20);

K_3 — константа, условно характеризующая количество молекул наночастиц соединений железа, необходимых для блокирования единичного центра растворения металла. Для реакций первого порядка $K_3 = 1$.

Последние из приведённых выше уравнений (3.56) и (3.57) формализуют наши представления о процессах массопереноса стабилизированных на уровне наноразмерных частиц соединений железа в пограничных с поверхностью сталей слоях жидкости, но не объясняют механизм участия растворённых наночастиц соединений Fe(III) в формировании зародышей магнетита в центрах растворения металла. Ранее нами [120] уже высказывалось гипотетическое предположение, данный процесс является двухстадийным. На первом этапе образуются ассоциаты «оксидирующих» комплексов железа (II) с атомами железа в активных центрах растворения. На втором этапе происходит термическое разложение ассоциатов с образованием зародышей кристаллов магнетита, сохраняющих возникшие в ассоциатах химические связи с атомами металла в приповерхностном слое.

Стадия термического разложения ассоциатов реализуется независимо от предистории их образования: за счет взаимодействия атомов железа в активных центрах с комплексами, образовавшимися в результате растворения корродирующего металла или добавления в теплоноситель специально приготовленных растворов наночастиц такого типа.

В рамках подобного механизма образования оксидных плёнок для направленного блокирования центров растворения сталей и превращения их в центры (зародыши) роста оксидной пленки необходимо создать условия для разрушения прочных комплексов в составе ассоциатов с образованием из них промежуточных форм железа III в виде цепочек типа:



химически связанных с атомами железа в активных центрах металла. Данная стадия может быть реализована в условиях термического разложения первичных прочных комплексов железа III, независимо от предыстории их образования: за счёт растворения корродирующего металла или добавления в теплоноситель специально приготовленных растворов наночастиц такого типа.

Во всех случаях физический смысл «блокирования» сводится к ранее описанным процессам «адсорбции» цепочек типа (3.58) с последующим формированием зародышей будущей оксидной пленки на поверхности сталей.

3.5.2.4. Создание оптимальных условий для роста оксидных пленок и оценка качества их защитных свойств

Как было отмечено в предыдущем разделе, блокирование активных центров растворения перлитных сталей завершается образованием перлитных зародышей магнетита. Дальнейший рост оксидных пленок происходит с участием поверхностных атомов железа и его растворенных форм существования— наноразмерных цепочек типа (3.58). Следствием оксидирования сталей является визуально наблюдаемое изменение как внешнего вида металлической поверхности (рис. 3.26).

На исходной металлической поверхности стали 20 (рис. 3.26а) просматриваются только следы ее обработки шлифовальной шкуркой (класс обработки $\rightarrow 7$).

На рис. 3.26б, в и г представлен внешний вид оксидных пленок, образовавшихся при контакте стали, соответственно, с растворами пероксида водорода, ацетата аммония и двунагниевого соли этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА, $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$) в оптимальных для каждого реагента условиях образования оксидных пленок. При этом только «комплексонное» оксидирование приводит к образованию монослойной оксидной пленки. В остальных случаях образуются двухслойные пленки, включающие прочно сцепленный с металлом внутренний (топотаксический) оксидный слой и поверхностный эпитаксический, более пористый, слой оксидов железа.

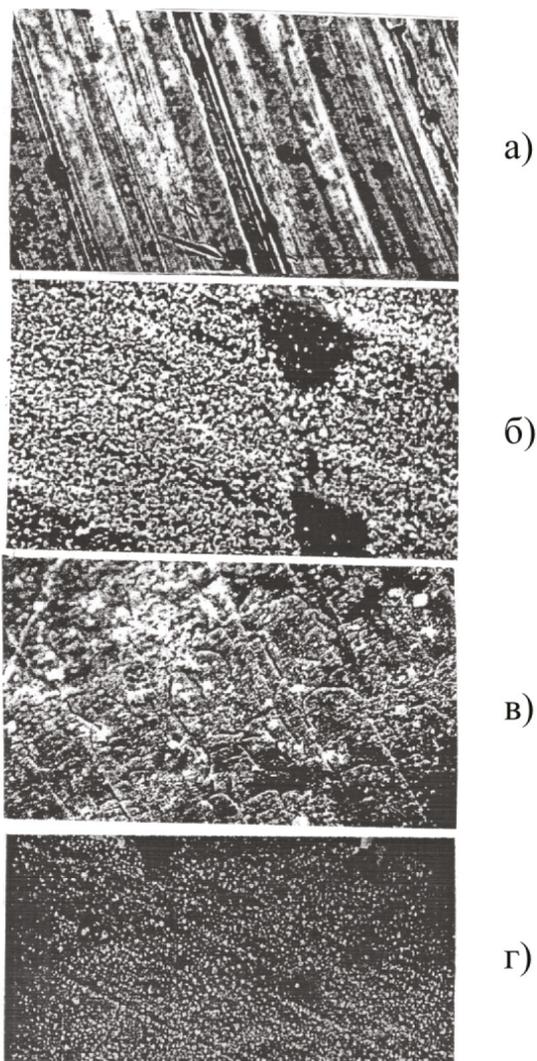


Рис. 3.26. Изменение внешнего вида поверхности стали 20 в процессе ее оксидирования в оптимальных условиях (увеличение в 750 раз), пояснения в тексте

Морфология и фазовый состав образующихся в оптимальных условиях обработки поверхности сталей растворами упоминавшихся выше оксидирующих реагентов и при электрохимической пассивации (табл. 3.9.) несколько различаются (табл. 3.17).

Таблица 3.17. Морфология и фазовый состав защитных пленок, образующихся на поверхности перлитных сталей при электрохимической пассивации и при образовании фазовых оксидных пленок в оптимальных условиях оксидирования в зависимости от природы оксидирующих реагентов

| Тип оксидных пленок | Условия образования пленок | Морфология пленок | | | Ссылки |
|---|---|---------------------------------|------------------------------------|---|-----------|
| | | слойность | фазовый состав / (толщина, мкм) | | |
| | | | топотаксический слой | эпитаксический слой | |
| Пассивирующие | Электрохимическая пассивация при $\varphi_{\text{репасс.}} \geq \varphi_{\text{пасс.}}$ | мономолекулярные монослойные | $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ | Отсутствует | [53] |
| Фазовые защитные, образующиеся в присутствии в растворе соответствующих реагентов | Трилон Б ($\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$) | монослойные | Fe_3O_4 | Отсутствует | [31, 118] |
| | Пероксид водорода (H_2O_2) | двухслойные | нестехиом. Fe_3O_4 | нестехиом. $\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{FeOOH}$ | [112] |
| | Ацетат аммония (NH_4Ac) | двухслойные | Fe_3O_4 (3–5) | Fe_3O_4 (5–10) | [112] |
| | Молочная кислота (HAct) | двухслойные | нестехиом. Fe_3O_4 | нестехиом. Fe_3O_4 | [112] |
| | Гидразин-гидрат ($\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) | двухслойные | нестехиом. Fe_3O_4 | нестехиом. Fe_3O_4 | [112] |

О снижении скорости коррозии перлитных сталей после образования на их поверхности защитной оксидной пленки свидетельствуют данные, приведённые на рис. 3.27.

Для оценки защитных свойств оксидных пленок и сопоставления их качества был предложен критерий сравнения — относительная скорость коррозии, равная отношению средней скорости коррозии оксидированного образца стали к аналогичному показателю неоксидированного (металлического) образца в сопоставимых условиях коррозии (δ):

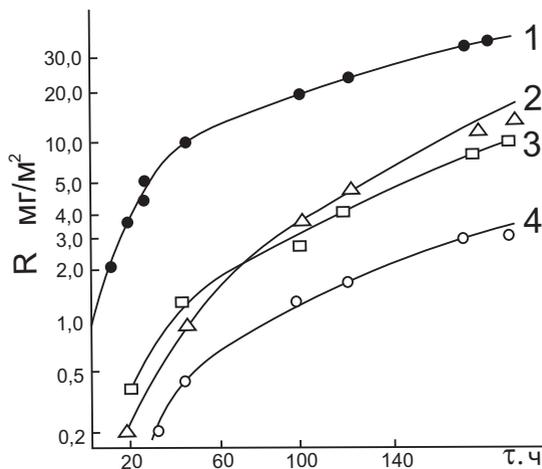


Рис. 3.27. Изменение скорости коррозии стали 20 в деаэрированной воде в зависимости от состава оксидирующих растворов и времени оксидирования стали: 1 — неоксидированный образец; 2 — N_2H_4 (200 мг/кг), ($t = 180$ °С, время оксидирования — 4 часа); 3 — H_2O_2 (100 мг/кг), ($t = 90$ °С, время оксидирования — 30 часов); 4 — NH_4Ac (7 г/кг), ($t = 180$ °С, время оксидирования — 4 часа)

$$\delta = \left(\frac{A_i}{\tau_i} \right)_{\text{юкс}} / \left(\frac{A_i}{\tau_i} \right)_{\text{мет}}, \quad (3.68)$$

где: $A_{\text{юкс}}$ — концентрация i -компонента (репера) коррозионного происхождения в растворе, контактирующем с оксидированным образцом; $\tau_{\text{юкс}}$ — время установления динамического равновесия в системе «оксидированный образец — раствор» ($K_1 = K_2$); $A_{\text{мет}}$ — концентрация i -компонента (репера) коррозионного происхождения в растворе, контактирующем с металлическим образцом при $\tau_{\text{мет}} = \tau_{\text{юкс}}$; $\tau_{\text{мет}}$ — время, за которое достигается $A_{\text{мет}}$ в растворе, контактирующем с неоксидированным образцом.

Величина δ является интегральной характеристикой, позволяющей охарактеризовать усредненную скорость общей коррозии и оценить качество защитных свойств оксидных пленок: чем меньше δ , тем в большей степени пленки проявляют свои защитные свойства.

В табл. 3.18 приведены значения δ для пленок, полученных с использованием упоминавшихся выше оксидирующих реагентов.

Таблица 3.18. Влияние условий оксидирования стали 20 на относительную скорость ее коррозии (δ) в деионизованной воде в сопоставимых условиях

| Оксидирующий реагент | Толщина оксидной пленки, мкм | Относительная скорость коррозии |
|--|------------------------------|---------------------------------|
| отсутствует | 0 (металл) | 1.0 |
| H ₂ O ₂ | 5–15 | 0.3 |
| N ₂ H ₄ ·2H ₂ O | 5–15 | 0.5 |
| NH ₄ Ac | 5–15 | 0.1 |
| HLac | 5–15 | 0.1 |
| Na ₂ H ₂ Y | 5–10 | 0.01 |
| Al(NO ₃) ₃ | 5–15 | 0.02–0.03 |

Как следует из табл. 3.18, при комплексонной обработке формируются пленки с наиболее высокими защитными свойствами. Наблюдаемый в процессе контакта сталей с комплексонами факт возрастания скорости растворения металла связывают с увеличением числа активных центров на поверхности металла. Образующиеся на промежуточных стадиях термолиза вторичные комплексы железа не участвуют в формировании оксидных пленок на заключительной высокотемпературной стадии термолиза при (260–300) °С. При этом происходит окончательное разложение органической составляющей вторичных комплексов Fe(III) с образованием газообразных продуктов термолиза (CO₂, CH₄, NH₃ и др.) и димерных молекул гидроксокомплексов Fe(II) и Fe(III), которые и участвуют в формировании защитных оксидных пленок высокого качества.

При комплексонной обработке, как следует из приведенных выше данных, создаются практически идеальные условия для формирования прочно сцепленных с металлом оксидных пленок с почти 100 %-ной сплошностью:

- наночастицы однородны по размерам и содержат всего два атома железа в молекуле;
- вторичные комплексообразователи, образующиеся при термолизе комплексона, увеличивая скорость растворения сталей, создают на поверхности металла значительные количества активных центров.

В итоге формируются пленки с наиболее высокими защитными свойствами, снижающими, например, скорость коррозии перлитных сталей до значений, характерных для аустенитных нержавеющей [94], однако для комплексонного оксидирования требуются относительно высокие температуры (примерно 300 °С). К недостаткам этого процесса относится и образование большого количества газообразных продуктов термоллиза.

Использование ацетатных растворов для оксидирования стальных поверхностей во многом предпочтительнее. Длительность обработки по сравнению с комплексонной несколько увеличивается, но формирование оксидных пленок происходит при существенно более низких температурах, начиная со 180 °С. Ацетаты привлекательны еще и тем, что можно организовать их доставку к обрабатываемым поверхностям в труднодоступных местах с водяным паром и, тем самым, обеспечить оксидирование любых участков контуров ЯЭУ и ТЭУ. Проводить оксидирование при ещё более низких температурах позволяют растворы молочной кислоты и пероксида водорода.

Оксидирование сталей монорастворами пероксида водорода требует наибольших затрат времени по сравнению с рассмотренными выше рецептурами оксидирующих растворов, но несомненным преимуществом этого варианта технологий оксидирования является относительно невысокая температура обработки, что позволяет реализовать его при атмосферном давлении.

Пероксид водорода обладает свойствами слабой кислоты и слабого основания, что недостаточно для создания необходимого количества активных центров на поверхности сталей, поэтому в этом случае на начальной стадии необходимо проводить травление поверхности стали кислотой, например, разбавленной азотной, и только потом добавлять H_2O_2 для формирования наночастиц аквапероксигидроксикомплексов. В целом качество образующихся оксидных пленок при пероксидной обработке не очень высокое и для улучшения защитных свойств образовавшейся оксидной плёнки на заключительной стадии целесообразно обработать поверхность раствором ингибитора для снижения скорости коррозии металла по порам в оксидной пленке [84].

3.6. Коррозионный мониторинг на ЯЭУ

3.6.1. Концепция коррозионного мониторинга ЯЭУ

В первом томе настоящей монографии при обосновании необходимости химико-аналитического контроля на ЯЭУ и ТЯЭУ и подходов к выбору адекватных методов контроля уже было уделено внимание контролю за образованием и массопереносом ПК в контурах объектов атомной и тепловой энергетики. Тем не менее, приведенные во второй части монографии более подробные сведения о внутриконтурных коррозионных процессах свидетельствуют о недостаточности традиционной схемы организации химико-аналитического контроля для наблюдения за ними. Здесь помимо контроля за содержанием ПК и их фазовым составом особое значение приобретают пространственная и временная координаты контролируемых процессов, поскольку обеспечение условий безопасности эксплуатации ЯЭУ в течение всего срока ее проектного ресурса прямо или косвенно связано с коррозией конструкционных материалов в технологических средах [126–128].

С учетом всех рассмотренных выше отрицательных последствий коррозии необходим постоянный контроль за коррозионной обстановкой в контурах ЯЭУ. Учитывая, что этот контроль должен осуществляться в пространственно-временных координатах, т.е. с привязкой к определенным узлам ЯЭУ и к времени их функционирования помимо описанного в 1-м томе химико-технологического контроля, для его обеспечения необходимо проведение коррозионного мониторинга ЯЭУ в течение всего периода её эксплуатации, начиная с предпусковой промывки контуров [129–131].

В основу концепции коррозионного мониторинга положена принятая в последние годы новая трактовка термина «коррозия металла» [130] и рассмотрения коррозии с позиций химических превращений ПК в контурах ЯЭУ и ТЭУ. Как уже отмечалось выше, принятый ранее и включенный в ГОСТ термин трактовал коррозию как разрушение металла под воздействием внешней среды [9]. Здесь уместно напомнить еще раз, что действующий ныне международный стандарт ИСО-8044 определяет коррозию, как процесс «физико-химического взаимодействия между металлом и средой, в результате которого изменяются свойства и часто происходит ухудшение функциональных

характеристик металла, среды или включающей их технологической системы» [130]. Из подобного подхода к пониманию смысла термина коррозия и сведений о химических превращениях её продуктов следует необходимость в систематических наблюдениях за коррозионной обстановкой в контурах ЯЭУ. Поскольку наблюдения за коррозионными процессами в контурах ЯЭУ, исходя из их смысла и преследуемых целей, должны осуществляться в пространственно-временных координатах с привязкой к месту их проведения. Подобная общая схема их организации и осуществления соответствует понятию мониторинг. Новая трактовка самого термина «коррозия» вызвало потребность введения нескольких новых терминов, ранее не употреблявшихся при обсуждении коррозионных проблем, таких, как «коррозивный агент», «коррозийная среда», «коррозионная система» (табл. 3.19).

Таблица 3.19. Перечень информации, получаемой на нижнем уровне коррозионного мониторинга [129, 131]

| № | Методы контроля | Параметры коррозионной системы, определяемые соответствующими методами |
|---|--|--|
| 1 | Химико-технологический контроль | pH, концентрации Cl^- , F^- , SO_4^{2-} , растворенные O_2 и H_2 , ПК |
| 2 | Коррозионный контроль | Элементный состав фильтрующихся и нефилтующихся (фильтр 0.45 мкм) фракций ПК |
| 3 | Дисперсный анализ взвесей ПК | Суммарное содержание фильтрующихся и нефилтующихся фракций на фильтрах: 0.2 мкм; 0.45 мкм; 0.8 мкм; 1.2 мкм |
| 4 | Радиохимический анализ | Содержание всех АПК в технологических средах ЯЭУ |
| 5 | Фазовый анализ взвесей ПК | Содержание всех твердофазных форм ПК во взвесах |
| 6 | Коррозионные испытания образцов-свидетелей | Изменение массы образца-свидетеля Площадь образца-свидетеля Продолжительность экспозиции Изображение распределения химических элементов по микроструктуре Изображение электронной микроструктуры (РЭМ) Макро- и микроструктура металла Балл зерна образца-свидетеля Микротвердость структурных составляющих Предел прочности σ_b Предел текучести σ_t Условный предел текучести $\sigma_{0.2}$ Относительное удлинение δ Диаграммы испытаний образцов |

В тоже время понятие «коррозионный мониторинг» вышло за рамки наблюдений за коррозионными процессами с помощью существующих систем контроля показателей ВХР с помощью электрохимических датчиков регистрации условного коррозионного потенциала и поляризионного сопротивления [131, 132]. Не отрицая очевидной пользы использования электрохимических датчиков для оперативной оценки коррозивности среды [133] (особенно в растворах электролитов), представляется, что понятие коррозионного мониторинга должно толковаться существенно шире.

Необходимость в более широком толковании термина «коррозионный мониторинг» вызвана тем, что происходящие в контурах ЯЭУ коррозионные процессы представляют собой сложную совокупность химических превращений ПК и поверхностей внутриконтурного оборудования. На сегодняшний день в термин коррозионный мониторинг вкладывается смысл «процесса повторяющихся в пространстве и времени наблюдений за коррозионными показателями в коррозионной системе с целью выявления в ней изменений, вызванных коррозией» [132, 134]. Исходя из этого определения, была предложена трехуровневая схема организации коррозионного мониторинга [132].

На нижнем уровне системы коррозионного мониторинга осуществляется получение и сбор информации о коррозионной обстановке в контурах ЯЭУ. На различных стадиях жизненного цикла характер собираемой информации изменяется. На стадии разработки проекта обычно используют ранее накопленный опыт испытаний аналогичных конструкций, включая справочные данные, теоретические, полуэмпирические, эмпирические зависимости для обеспечения назначенного (проектного) ресурса ЯЭУ. В процессе монтажных и пуско-наладочных работ создаётся база данных об исходном коррозионном состоянии контуров. С этой целью собираются данные о применяемых конструкционных материалах, их химическом составе, физических свойствах, коррозионной стойкости, фазовом, химическом составе коррозионных слоев на поверхности металлов в состоянии «поставки», сведения о применяемых технологиях послемонтажной подготовки внутриконтурных поверхностей.

На последующих стадиях эксплуатации получают информацию об изменениях коррозионной обстановки в наиболее потенциально опасных и напряженных участках контуров. Здесь используют

лабораторные и эксплуатационные методы испытаний материалов (рис. 3.28) и ведут контроль параметров коррозивности среды.

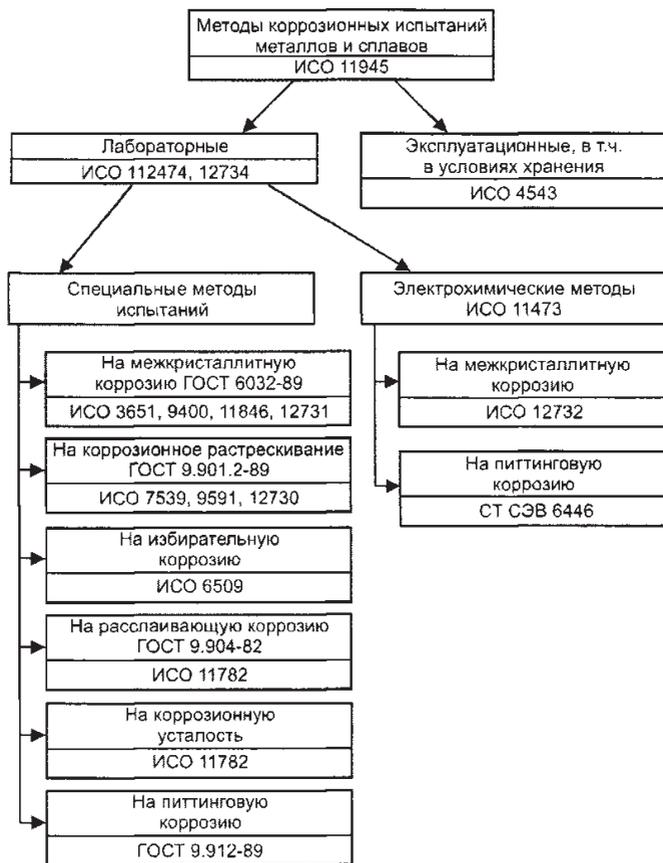


Рис. 3.28. Перечень методов коррозионных испытаний [130]

Сведения о морфологии и физико-химических параметрах оксидных слоев на внутренних поверхностях, а также о коррозионных повреждениях металла получают в периоды межцикловых профилактических и ремонтных работ с доступных для осмотра и отбора проб участков контура. В эти же периоды извлекают из контуров образцы-свидетели, установленные в них перед началом эксплуатации ЯЭУ для последующих лабораторных исследований соответствующим образом.

щими методами. При оценке коррозивности среды в межцикловые периоды при разгерметизации контура помимо нормируемых показателей отслеживают изменение концентраций ингибирующих добавок, вводимых в теплоносители в эти периоды, поскольку они также влияют на скорость коррозии металлов в сторону их снижения.

Для контроля коррозивности среды используют штатные лабораторные и автоматизированные методы контроля, объединенные в автоматизированные подсистемы химического контроля (АСХК), подобные реализованной в составе системы контроля и управления энергоблока АЭС с ВВЭР-640, схематично представленной на (рис. 3.29).

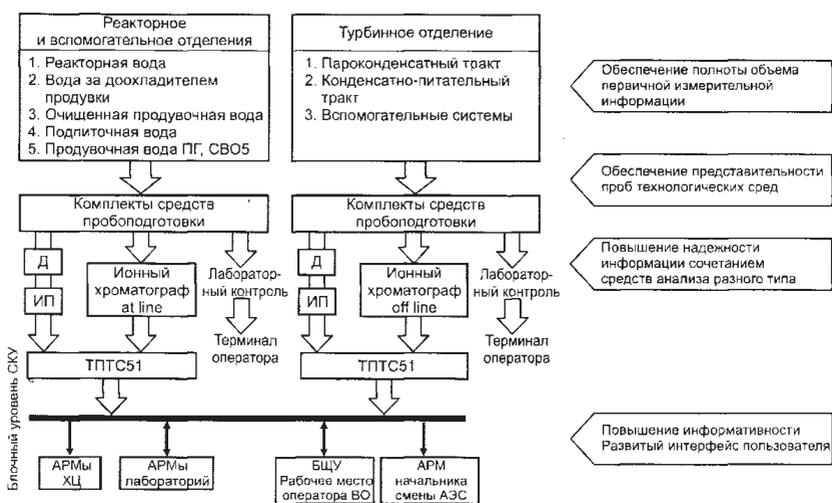


Рис. 3.29. Организация АСХК

Информация, полученная на нижнем уровне коррозионного мониторинга (табл. 3.19) на среднем уровне представляется в удобном для компьютерной обработки и хранения виде и подлежит первичной обработке с приведением к виду, удобному для сравнения с существующими моделями коррозионных процессов (как локальных видов, так и общей коррозии). При этом адекватность последних подлежит экспериментальной проверке в лабораторных или стендовых условиях.

В терминах теории управления средний уровень коррозионного мониторинга представляет собой типичную процедуру идентификации технологического объекта управления (ТОУ). Под термином

«идентификация» в данном случае понимаются процессы построения моделей, с получением результатов определения или уточнения параметров математического описания. При этом в информационно-вычислительных системах выделяют два уровня идентификации: при исследовании объектов управления и в действующей системе управления. С учетом этих положений концепция коррозионного мониторинга АЭС включает в себя уровень выбора моделей потенциально опасных видов коррозии в эксплуатационных условиях и уровень создания средств постоянного наблюдения и анализа пространственно-временных показателей коррозионного состояния объекта мониторинга.

На верхнем уровне коррозионного мониторинга осуществляется прогнозирование коррозионной обстановки в системах АЭС, оценка остаточного ресурса оборудования и поддержка оператора при принятии решений.

Принципиальная схема организации коррозионного мониторинга, включенная в состав проекта АСХК АЭС средней мощности с реактором ВВЭР-640, представлена на рис. 3.30 [132]. Для полномасштабных стендов-прототипов ЯЭУ транспортного назначения схема коррозионного мониторинга принципиально не отличается от приведенной на рис. 3.30 [131].



Рис. 3.30. Принципиальная схема коррозионного мониторинга АЭС с ВВЭР-640

Тем не менее, при одинаковом концептуальном подходе практическая реализация трехуровневой системы коррозионного мониторинга [132] носит для конкретных объектов атомной энергетики индивидуальный характер, определяемый назначением ЯЭУ, ее конструктивными особенностями, мощностью реактора, видом теплоносителя и этапом жизненного цикла ЯЭУ в цепочке: проектирование — эксплуатация — вывод из эксплуатации.

3.6.2. Методическое, инструментальное и программное обеспечение коррозионного мониторинга на ЯЭУ

3.6.2.1. Общие подходы к методическому обеспечению коррозионного мониторинга

Как уже упоминалось в разделе 3.6.1.1, развитие различных видов коррозии в коррозионной системе определяется двумя типами факторов: коррозивностью среды и свойствами корродирующего металла, определяющими ресурс оборудования. Поэтому условно показатели коррозионного мониторинга можно подразделить на 2 класса: характеристики коррозивности среды и проявления последствий коррозии для тех или иных конструкционных материалов (табл. 3.20). На нижнем информационном уровне коррозионного мониторинга ЯЭУ получение экспериментальных данных о коррозивности среды обеспечивается организацией представительного отбора проб теплоносителя с последующим определением содержания в нём коррозивных агентов, а также химического, радионуклидного, дисперсного и фазового состава продуктов коррозии. Для оценки коррозивности среды в последнее время наряду с традиционными, так называемыми «мокрыми» методами, все более широко применяются современные физико-химические и физические методы, такие, как ионная хроматография, проточно-инжекционный анализ, атомно-эмиссионная спектроскопия, мессбауэровская спектроскопия (абсорбционный вариант), газовая хроматография (растворенные кислород и водород), инструментальные методы радиохимического и радиометрического анализа [134–138]. На принципах этих методов разработаны соответствующие методики выполнения измерений (МВИ), которые актуализированы в соответствии с положениями закона РФ «Об обеспечении единства измерений», требованиями ГОСТ Р 8.563–96–2002,

а также аттестованы в системе Госстандарта [139, 146]. Для коррозионного мониторинга привлекаются также результаты автоматизированного контроля параметров водно-химических режимов ЯЭУ в части определения содержания коррозионных агентов в теплоносителе [132–134].

Развитие и совершенствование методического и аппаратного обеспечения нижнего уровня коррозионного мониторинга в настоящее время проводится в направлении развития инструментальных методов химического и радиохимического анализа в сочетании с совершенствованием методов и систем пробоотбора [134–138], а также постоянным обновлением приборного оснащения на новейшей элементной базе [139].

Подробное описание методов и инструментальных средств химического и радиохимического анализа, применяемых в атомной энергетике, можно найти, соответственно, в первом томе настоящей монографии. Здесь обсуждаются только специфические проблемы пробоотбора, возникающие при проведении коррозионных испытаний.

3.6.2.2. Пробоотбор при проведении коррозионного мониторинга

Для проведения коррозионного мониторинга наряду с новыми инструментальными методами потребовалось решение задач пробоотбора ПК из контуров ЯЭУ, имеющих свою специфику в зависимости от агрегатного состояния исследуемых объектов: коррозионных отложений, коррозионных пленок, плотно сцепленных с металлом, взвесей в теплоносителях. Традиционно отбор проб коррозионных отложений на анализ осуществляется путем взятия с определенной площади поверхности металла мазков на тампоны (рыхлые отложения) и соскребов (прочнофиксированные отложения) [140, 142].

В практике коррозионного мониторинга также известны случаи применения электрохимических методов отбора проб прочнофиксированных коррозионных отложений с поверхностей темплетов конструкционных сталей для последующего определения их химического и радионуклидного состава. На Кольской АЭС для отбора проб электрохимическим методом предложен вариант их отбора на

войлочные пыжи, пропитанные соляной кислотой в периоды ППР. При этом снимаются слои отложений на всю их толщину, так что в итоге удается получить только интегральную информацию об анализируемом образце. В развитие этого метода в ФГУП «НИТИ им. А. П. Александрова» разработана методика послойного электрохимического пробоотбора коррозионных отложений, отличающаяся как схемой пробоотбора, так и применяемым электролитом [141]. Отбор проб «плотных» слоев отложений осуществляется в соответствии со схемой, представленной на рис. 3.31.

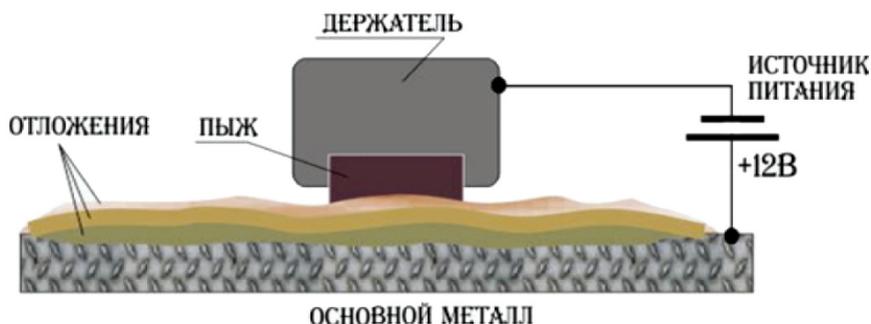


Рис. 3.31. Схема электрохимического пробоотбора отложений

Приведённая на рис. 3.31 схема пробоотбора предусматривает использование источника питания постоянного тока. Пыж прижимается к поверхности образца. При этом держатель пыжа подключается к отрицательной клемме источника питания. Положительная клемма подсоединяется к образцу. При послойном анодном растворении оксидного слоя ионы металлов, входящие в состав коррозионных отложений переходят в раствор электролита ($0.4\text{M H}_2\text{SO}_4 + 0.7\text{M H}_3\text{PO}_4$), которым пропитан пыж. Изменением силы тока и времени контакта пыжа с образцом обеспечивается послойное растворение плёнки ПК вплоть до металлической основы.

Для исследования ПК, взвешенных в теплоносителях, в дополнение к традиционному фильтрованию отобранных проб разработан метод фракционного концентрирования и выделения диспергированных в теплоносителе частиц продуктов коррозии на специальных фильтрах-накопителях, подключаемых непосредственно к пробоотборным линиям [143, 144], что позволило существенно снизить нижние границы диапазонов определяемых концентраций аналитов

для методик химического и радиохимического анализа продуктов коррозии. В качестве иллюстрации этого утверждения в табл. 3.20. приведены результаты определения ПК в водных средах РБМК-1500 (Игналинская АЭС).

Таблица 3.20. Результаты определения содержания «общего железа» и радиоизотопного состава взвесей ПК в теплоносителе по методикам с применением фильтров-накопителей (I) и штатными методами контроля (II) через 6 месяцев после пуска энергоблока АЭС с РБМК-1500 [143]

| Примесь | метод контроля | концентрация примесей в воде | | | |
|-------------------------------------|----------------|------------------------------|----------------------|----------------------|------------|
| | | КМПЦ до БО | КМПЦ за БО | до КО | за КО |
| ^{51}Cr , Ки/кг | I | $3.6 \cdot 10^{-6}$ | $1.7 \cdot 10^{-10}$ | $2.0 \cdot 10^{-10}$ | 10^{-10} |
| | II | $2.0 \cdot 10^{-6}$ | НПО | НПО | НПО |
| ^{59}Fe , Ки/кг | I | $1.2 \cdot 10^{-8}$ | $1.2 \cdot 10^{-10}$ | $2.9 \cdot 10^{-10}$ | 10^{-10} |
| | II | $1.2 \cdot 10^{-8}$ | НПО | НПО | НПО |
| ^{60}Co , Ки/кг | I | $4.8 \cdot 10^{-8}$ | $1.5 \cdot 10^{-10}$ | $2.3 \cdot 10^{-10}$ | 10^{-10} |
| | II | $1.3 \cdot 10^{-8}$ | НПО | НПО | НПО |
| $[\text{Fe}]_{\text{общ}}$, мкг/кг | I | 5.04- | 1.8 | 9.0 | 0.4 |
| | II* | 4-5 | <2 | 3-4 | <2 |

* — средние значения за май 1983 г.

Примечание. БО — байпасная очистка; КО — конденсатоочистка; НПО — ниже предела определения штатным методом.

Исходя из экспериментально доказанного факта полноты выделения взвешенных форм ПК на фильтре-накопителе, условия концентрирования на нем могут быть выбраны из следующих соображений. Согласно [191] минимально необходимый коэффициент концентрирования ($K_{\text{конц}}$) той или иной микропримеси может быть определен из соотношения:

$$K_{\text{конц}} = C_{\text{н}} / (C_{\text{исх}})_i, \quad (3.69)$$

где $C_{\text{н}}$ — нижняя граница диапазона определяемых концентраций по применяемой методике; $(C_{\text{исх}})_i$ — концентрация соответствующего компонента в анализируемой пробе. С другой стороны, коэффициент концентрирования, по определению, равен отношению объема исходной пробы $V_{\text{пр}}$ к объему полученного концентрата, подготов-

ленного для аналитического определения сконцентрированных примесей $V_{\text{конц}}$:

$$K_{\text{конц}} = V_{\text{пр}} / V_{\text{конц}}. \quad (3.70)$$

Соответственно, минимально необходимый объем пробы теплоносителя, который необходимо профильтровать через фильтр-накопитель для выделения продуктов коррозии в количестве, которое гарантирует, что после перевода в растворенное состояние их содержание в объеме концентрата $V_{\text{конц}}$ превысит величину $C_{\text{н}}$, может быть рассчитан по уравнению:

$$V_{\text{пр}} = C_{\text{н}} V_{\text{конц}} / (C_{\text{исх}})_i \quad (3.71)$$

Поскольку значение $(C_{\text{исх}})_i$ обычно известно лишь с точностью до порядка величины, величину $V_{\text{пр}}$ необходимо задавать заведомо завышенной, чтобы накопить на фильтре необходимые количества продуктов коррозии, достаточные для их надёжного определения. Имеющийся опыт выделения ПК на фильтрах накопителей из теплоносителей с их различным исходным содержанием позволяет рекомендовать эмпирически найденные минимальные значения $V_{\text{пр}}$ в зависимости от величины $(C_{\text{исх}})_i$ (табл. 3.21).

Таблица 3.21. Требования к минимальному объему теплоносителя ($V_{\text{пр}}$) для фильтрации через фильтры-накопители в зависимости от $(C_{\text{исх}})_i$ [23]

| $C_{\text{исх}}, \text{мкг/л}$ | $V_{\text{пр}}, \text{л}$ |
|--------------------------------|---------------------------|
| 0.1 | 200.0 |
| 0.2 | 100.0 |
| 0.5 | 50.0 |
| 1.0 | 20.0 |
| 2.0 | 1.0 |
| 3.0 | 0.5 |
| 4.0 | 0.3 |
| 5.0 | 0.1 |

3.6.2.3. Определение дисперсного состава продуктов коррозии

При определении дисперсного состава ПК в теплоносителях на достоверность результатов исследований существенное влияние оказывают два фактора. С одной стороны, по оценкам разных авторов [142, 145]) при стационарном режиме работы энергоблока в теплоносителе находится от менее 0.1 % до 2 % АПК, тогда как их основное количество находится в виде отложений на поверхностях конструкционных материалов первого контура, включая активную зону. Поэтому срыв даже небольшой части этих отложений в процессе локальных возмущений существенно влияет на величину $A_{уд}$ теплоносителя и содержание в нем АПК [138].

Вторым важным фактором является выбор адекватного метода определения дисперсного состава ПК. Для теплоносителей с низкими концентрациями общего железа наиболее привлекателен метод дисперсионного анализа продуктов коррозии с фракционным концентрированием и выделением на фильтрах с заданным радиусом пор.

При концентрациях общего железа на уровне (500–1000) мкг/кг для определения относительного распределения по отдельным фракциям частиц в диапазоне их радиусов 0.5–50 мкм рекомендуется использовать седиментационный метод анализа, основанный на измерении скорости оседания частиц под действием силы тяжести. Обычно седиментационный анализ осуществляется путём непрерывного взвешивания осадка при помощи конструктивно сложных специальных измерительных приборов — торсионных весов или микровесов Фигуровского. Учитывая, что в случае 1-х контуров ЯЭУ необходимо определение дисперсного состава АПК, было найдено альтернативное решение, основанное на измерении активности взвешенных частиц ПК. В нашем варианте радиометрического седиментационного анализа микровесы заменены на гамма-спектрометр, что значительно упростило выполнение дисперсионного анализа АПК в теплоносителях 1-х контуров и в воде бассейнов выдержки ОТВС [139].

Схема выполнения анализа в этом случае предполагает следующую последовательность операций: проба с взвесями помещается в мерный цилиндр 3 (рис. 3.32) тщательно взбалтывается и устанавливается на суппорт 4.

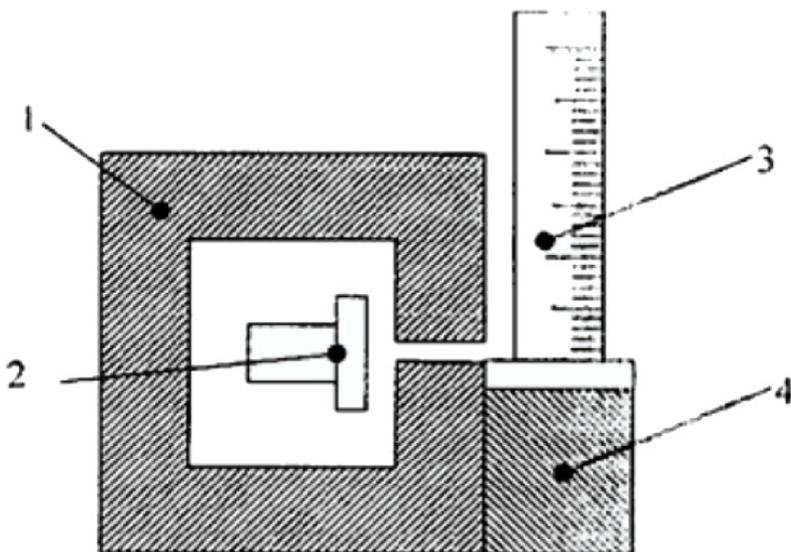


Рис. 3.32. Схема экспериментальной установки для седиментационного радиометрического анализа АПК.

1 — свинцовая защита, 2 — торцевой счетчик СБТ-11, 3 — мерный цилиндр с взвесью АПК; 4 — суппорт для фиксации мерного цилиндра.

По мере осаждения частиц АПК под действием силы тяжести происходит рост активности осадка на дне цилиндра, который детектируется торцевым счетчиком 2, находящимся в свинцовой защите 1.

По результатам измерения активности осадка во времени строится седиментационная кривая (рис. 3.33), которая представляет собой суперпозицию набора прямых, каждая из которых характеризует изменение концентрации частиц определенной степени дисперсности, осаждающихся на дне цилиндра во времени.

Время полного осаждения частиц различных размеров подчиняется закону Стокса [141]:

$$r = \frac{1}{t} \sqrt{\frac{9\eta h}{2(d - d_1)g}}. \quad (3.72)$$

где r — радиус частиц; t — время полного осаждения; h — высота водного столба в цилиндре; η — гидродинамическая вязкость; d и d_1 — плотность частицы и среды, соответственно; g — ускорение свободного падения.

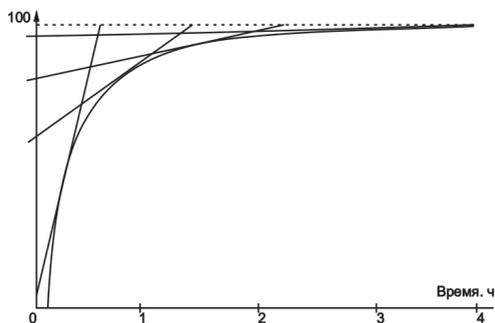


Рис. 3.33. Седиментационная кривая, соответствующая относительному изменению активности осадка, выделяющегося из теплоносителя во времени на дне цилиндра: A — активность в любой момент времени, $A_{\text{общ}}$ — активность в конечный момент времени.

Из приведенной на рис. 3.33 кривой следует, что через 4 часа накопление активности на дне цилиндра практически прекращается и кривая выходит на характеристическое плато для данного состава теплоносителя, которое означает, что все взвешенные частицы осели на дно цилиндра, а в объеме остались лишь коллоидная и ионная составляющие. Подставив в формулу закона Стокса значения $t = 4$ часа и $r = 0.1$ мкм, как условную границу размеров частиц между коллоидными и взвешенными формами ПК, можно найти величину подкоро-

ренного выражения $\frac{1}{t} \sqrt{\frac{9\eta h}{2(d - d_1)g}}$, которое является константой.

Зная эту величину можно вычислить времена полного осаждения частиц с различными размерами.

Применяя различные способы разложения седиментационной кривой на прямые, можно провести её математический анализ, который позволяет определить относительное содержание отдельных фракций частиц. При этом в силу того, что в реальном теплоносителе дисперсное распределение частиц АПК имеет не дискретный, а монотонный характер, получаемые результаты не однозначны. Так, например, при определении содержания частиц 0.1, 0.2 и 0.5 мкм, будут получены данные о процентном содержании фракций частиц с размерами менее 0.1 мкм, от 0.1 до 0.2 мкм, от 0.2 до 0.5 мкм и более 0.5 мкм.

Предложенный метод определения дисперсного состава ПК в теплоносителе удобен тем, что он легко адаптируется в вариант прямого определения дисперсности частиц АПК непосредственно в контуре ЯЭУ. Если рассматривать движение грубодисперсной частицы в инерциальной системе, в качестве которой можно рассматривать теплоноситель, то в первом приближении (без учета малых величин гидродинамической и архимедовой сил) поведение частицы в стационарном потоке будет иметь тот же характер, что и в цилиндре, т.е. будет наблюдаться её непрерывное равномерное осаждение. Исходя из этой предпосылки можно перейти от проведения седиментационного анализа в цилиндре к его проведению непосредственно в контуре ЯЭУ.

Для получения воспроизводимых результатов перед проведением анализа необходимо перевести все взвеси с внутриконтурных поверхностей в теплоноситель, создав гидродинамическое возмущение в контуре изменением напора насосов или мощностных характеристик реактора. При этом будет наблюдаться всплеск активности теплоносителя. Далее, после перехода в стационарный режим, можно зарегистрировать спад активности теплоносителя, который будет происходить вследствие осаждения взвесей. В результате этих измерений, которые могут быть проведены, как в пробоотборном варианте, так и путем установки датчика радиоактивности в определенной точке 1-го контура, будет получена седиментационная кривая (рис. 3.34), являющаяся зеркальным отражением кривой, приведенной на рис.3.35.

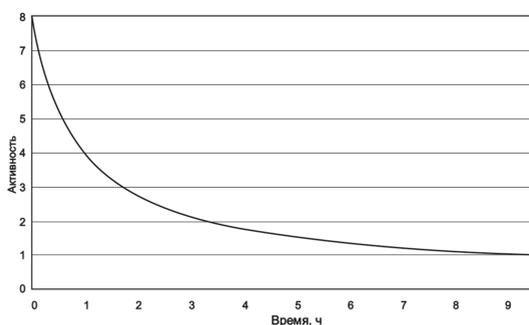


Рис. 3.34. Седиментационная кривая, полученная по результатам измерения суммарной удельной активности теплоносителя первого контура ЯЭУ водородного типа при работе в стационарном режиме после «возмущения», вызвавшего «всплеск» активности в контуре

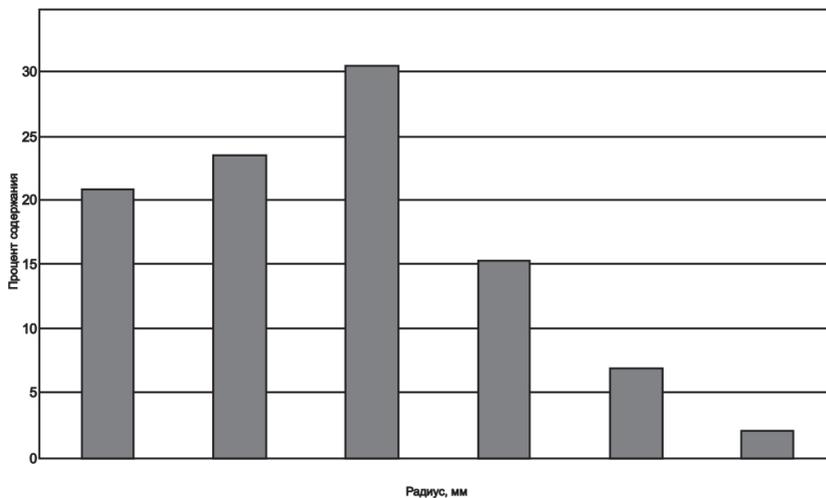


Рис. 3.35. Фракционное распределение частиц АПК в теплоносителе первого контура ЯЭУ ВВЭР, рассчитанное по седиментационной кривой, приведенной на рис. 3.36

Математический анализ данной кривой (рис. 3.34) также позволяет определить относительное содержание отдельных фракций частиц.

Эксперименты, выполненные на ЯЭУ водо-водяного типа с аммиачным ВХР, показали, что в этом случае основная масса продуктов коррозии находится в виде фракций частиц с радиусами менее 0.8 мкм. Для основных потоков теплоносителя на АЭС с РБМК основная масса продуктов коррозии, наоборот, присутствует в виде частиц с радиусом более 0.8 мкм [23], что наиболее вероятно связано в различиями в применяемых ВХР, а соответственно, и в характере гидролитических превращений ПК, зависящих от pH теплоносителя.

Данные о дисперсном составе ПК позволяют [141]:

- провести объективную оценку эффективности работы той или иной системы очистки теплоносителя от взвесей применительно к определённой технологической среде;
- сделать выводы о целесообразности применения данной системы очистки;
- выработать требования, предъявляемые при разработке подобных систем.

3.6.3. Результаты проведения коррозионного мониторинга на ЯЭУ различных типов и назначений

3.6.3.1. Состав взвесей и рыхлых отложений продуктов коррозии

Результаты определения фазового состава частиц ПК в различных потоках теплоносителей АЭС с кипящими и водо-водяными реакторами приведены в табл. 3.23.

Из приведённой таблицы можно увидеть, что соотношения компонентов, типичных для фазового состава взвесей, в определенной степени зависят от типа тепловой схемы АЭС и от точки отбора пробы теплоносителя в контуре.

Таблица 3.23. Фазовый состав взвешенных частиц продуктов коррозии (размер 1–5 мкм) в различных потоках теплоносителя при работе энергоблоков на номинальной мощности [34]

| Тип реактора | Точка пробоотбора | Фазовый состав*, % | | |
|--------------|---|--------------------------------|-------------------------|-----------------------|
| | | $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ | Fe_3O_4 | $\gamma\text{-FeOOH}$ |
| ВВЭР-440 | Вода первого контура на входе в байпасную очистку | 0 | 100 | 0 |
| | Вода второго контура на выходе из деаэратора | 60 ± 3 | 40 ± 3 | 0 |
| ВВЭР-1000 | Вода второго контура, штуцер парогенератора | 0 | 100 | 0 |
| | Вода первого контура на входе в байпасную очистку | 0 | 60 | 40 |
| РБМК-1000 | Конденсат турбины за конденсатоочисткой | 27 ± 3 | 51 ± 5 | 22 ± 2 |
| | Вода на входе в деаэратор | 26 ± 3 | 53 ± 5 | 21 ± 2 |
| | Вода на выходе из деаэратора | 42 ± 5 | 45 ± 5 | 25 ± 5 |
| | Вода КМПЦ на входе в байпасную очистку | 80 ± 5 | 20 ± 2 | 0 |
| | Вода КМПЦ из барабана-сепаратора | 90 ± 5 | 10 ± 2 | 0 |
| РБМК-1500 | Конденсат турбины за конденсатоочисткой | 40 ± 5 | 40 ± 5 | 20 ± 2 |
| | Вода на выходе из деаэратора | 100 | 0 | 0 |
| | Вода КМПЦ на входе в байпасную очистку | 80 ± 5 | 20 ± 2 | 0 |
| | Вода КМПЦ из барабана-сепаратора | 50 ± 5 | 50 ± 5 | 0 |
| | Сепарат пара из сепаратора турбины | 0 | 100 | 0 |

* Приведены средние значения трех-пяти измерений по каждой пробоотборной точке.

Если, например, в воде первого контура АЭС с ВВЭР взвешенные частицы ПК преимущественно состоят из магнетита, то в теплоносителе основного контура АЭС с РБМК фазовый состав ПК сложнее: здесь в различных пропорциях присутствуют $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, Fe_3O_4 и $\gamma\text{-FeOOH}$. Количественное соотношение этих компонентов изменяется по ходу продвижения потока теплоносителя от низкотемпературных участков конденсатно-питательного тракта (конденсатоочистка) к высокотемпературным участкам (деаэратор, вода контура многократной принудительной циркуляции). Отличия в составе ПК в системах АЭС с РБМК-1000 и РБМК-1500 проявляются в относительно более высоком содержании гематита во всех точках пробоотбора в конденсатно-питательном тракте РБМК-1500, а в воде контура многократной принудительной циркуляции этого реактора фазовый состав частиц ПК полностью определяется присутствием только $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Приведенные в табл. 3.23 данные находят логичное объяснение с позиций принципиальной схемы химических превращений Fe(III) в замкнутой системе «сталь — водные растворы», представленной на рис. 3.21.

На начальной стадии процесса общей коррозии сталей происходит переход атомов железа в ионное состояние Fe^{2+} . За счет градиента концентрации Fe^{2+} в перпендикулярном корродирующей поверхности металла направлении устанавливается устойчивый поток этих ионов через прилегающий к металлу пограничный слой воды. Дальнейшие химические преобразования ионов Fe^{2+} в воде определяются характером водно-химического режима, поддерживаемого на конкретных энергоблоках.

На АЭС с ВВЭР производится дозирование в первый контур химических реагентов для подавления радиолиза воды, а во второй контур — гидразина. Следствием этих мероприятий является крайне низкое содержание растворенного в воде кислорода (менее 20 мкг/кг) и других окислителей — продуктов радиолиза воды. В этом случае гидротермальные преобразования Fe(II), например, по механизму реакции Шикорра приведут к формированию в воде частиц магнетита (Fe_3O_4), что и наблюдается на практике (табл. 3.23). Исключение составляет второй контур ВВЭР-440, в котором поддерживается бескоррекционный водный режим.

Для реакторов кипящего типа наибольший интерес с точки зрения процессов формирования фазового состава диспергированных ПК представляет участок конденсатно-питательного тракта. В этом тракте в случае РБМК-1500 был реализован нейтрально-кислородный водный режим, при котором концентрация кислорода в воде составляет 200–300 мкг/кг. При нейтральном бескоррекционном водном режиме, применяемом на РБМК-1000, содержание кислорода в воде на участке конденсатно-питательного тракта до деаэратора составляет 30–50 мкг/кг [70].

Наблюдаемые различия в фазовом составе ПК можно объяснить тем, что в зависимости от соотношения концентраций Fe^{2+} и растворенного кислорода ионы Fe^{2+} частично или полностью окисляются до Fe^{3+} , которые в большей степени подвержены гидролизу (рис. 3.23). При относительном избытке O_2 происходит полное окисление ионов Fe^{2+} и как следствие формирование частиц продуктов коррозии в форме $\gamma\text{-FeOOH}$ с последующим его частичным преобразованием в $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. При неполном окислении Fe^{2+} в потоке, диффундирующем от поверхности металла в объём теплоносителя, помимо гематита и лепидокрокита происходит образование магнетита. С этими обстоятельствами, по-видимому, и связаны отличия в фазовом составе продуктов коррозии в воде конденсатно-питательного тракта АЭС с РБМК-1000 и –1500 и в воде второго контура АЭС с ВВЭР при бескоррекционном водно-химическом режиме.

3.6.3.2. Состав плотно сцеплённых с металлом плёнок

Как уже упоминалось в 3.6.2, для оценки последствий воздействия коррозионной среды на металл, приводящего к образованию на его поверхности плотно сцеплённых с металлом плёнок, на нижнем уровне коррозионного мониторинга используют информацию, получаемую в результате коррозионных испытаний образцов-свидетелей, установленных в контурах ЯЭУ (индикаторов коррозии) и образцов металлов, вырезанных из контрольных участков трубопроводов и другого оборудования ЯЭУ согласно общей схеме коррозионного мониторинга (рис. 3.32). На этой же стадии осуществляется визуальный осмотр контрольных участков поверхностей оборудования,

замер глубины и описание видов локальных коррозионных повреждений, качественный и количественный анализ проб коррозионных отложений, образовавшихся на определенных участках оборудования, и т.д. Особое внимание при этом уделяется исследованию морфологии, радионуклидного и фазового состава коррозионных отложений, так как они позволяют [145]:

- оценить «возраст» отложений;
- оптимизировать рецептуры промывных и дезактивирующих растворов;
- подобрать оптимальные методы пассивации или оксидирования очищенных поверхностей металла с целью снижения скорости его коррозии в процессе дальнейшей эксплуатации оборудования.

В качестве иллюстрации подобного подхода в рамках осуществления коррозионного мониторинга могут служить результаты исследований теплообменных трубок (ТОТ) парогенератора ПГ-440 НВАЭС. Радионуклидный состав отложений со стороны 1-го контура исследовался после их электрохимического пробоотбора.

На рис. 3.36 приведены кривые, характеризующие изменение гамма-активности пробоотборных пыжей во времени от момента начала растворения отложений с поверхности теплообменных трубок.

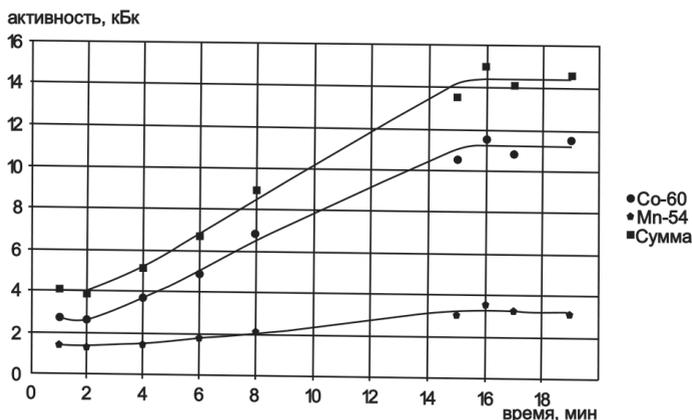


Рис. 3.36. Динамика накопления радионуклидов ^{60}Co и ^{54}Mn в пыже от времени контакта пыжа с поверхностью отложения

Из данных, приведённых на рис. 3.38 следует, что время необходимое для полного снятия оксидной пленки с поверхности образцов составляет ~16–18 минут. При этом распределение радионуклидов ^{60}Co и ^{54}Mn по глубине отложений неоднородно. В поверхностных слоях в отложений соотношение активностей радионуклидов ^{60}Co и ^{54}Mn составляло 2 : 1, а в более «старых» слоях 4 : 1, что является следствием различий в их периодах полураспада.

Разница в периодах полураспада $T_{1/2}$ радионуклидов ^{60}Co (5.3 года) и Mn (312.3 суток) позволяет оценить время формирования отложения по следующей формуле:

$$T = [\ln(A'_{\text{Mn}} / A'_{\text{Co}}) - \ln(A''_{\text{Mn}} / A''_{\text{Co}})] / (l_{\text{Co}} - l_{\text{Mn}}), \text{ год} \quad (3.73)$$

где A'_{Mn} , A'_{Co} , A''_{Mn} , A''_{Co} — активность радионуклидов ^{54}Mn и ^{60}Co в поверхностных слоях отложений и в более «старых» слоях отложения соответственно, Ки; λ_{Co} , λ_{Mn} — постоянные распада ^{54}Mn и ^{60}Co , равные $l = \ln(2) / T_{1/2}$, год $^{-1}$.

Расчет по данным гамма-спектрометрического анализа с использованием формулы (3.64), показал, что время формирования данных эксплуатационных отложений составляло около 1 года.

Химический состав коррозионной пленки определялся по результатам фотометрического и рентгенофлуоресцентного анализа. В первом случае анализировалась водная вытяжка из пыжа, во втором — сам пыж. В отложениях относительное содержание элементов ПК составило: Fe (76 %), Cr (13 %), Ni (11 %).

Оценка толщины коррозионных отложений Н проводилась по следующей формуле:

$$H = 10^4 m / S \cdot r \cdot f, \text{ мкм} \quad (3.74)$$

где m — масса железа перешедшего в пыж, г; S — площадь поверхности пыжа, см 2 ; r — плотность коррозионного отложения, г/см 3 ; f — коэффициент, равный отношению массы растворенного железа к массе отложения.

Расчет с использованием формулы (3.65) показал, что общая (усредненная) толщина оксидной пленки на внутренней поверхности исследованного образца ТОТ составляла примерно (1.5–2.0) мкм [197].

Для анализа фазового состава прочно сцепленных плёнок на поверхности ТОТ была использована описанная в 1-м томе методика фазового анализа тонких и ультратонких слоев поверхностей с помощью МС в геометрии скольжения, отработанная на специально подготовленных образцах сталей [214]. Для исследований из трубного пучка парогенератора ПГ-440 во время планового останова энергоблока ВВЭР-440 был вырезан образец (ТОТ), изготовленной из аустенитной нержавеющей стали 0X18H10T, длиной 100 мм, диаметром 14 мм с толщиной стенки 2 мм. При эксплуатации ЯЭУ внутренняя поверхность трубки контактировала с теплоносителем первого контура реактора, а внешняя поверхность находилась в парогенерирующей области ПГ-440. Для анализа фазового состава коррозионных отложений были подготовлены темплеты, представляющие собой образцы ТОТ, разрезанные пополам вдоль оси трубки. Мессбауэровские спектры снимали путем регистрации электронов конверсии в геометрии малоуглового рассеяния ($\theta \approx 0 - 2^\circ$) излучения источника γ -квантов (^{57}Co), направляемого соответственно вдоль внешней и внутренней поверхностей темплетов. При этом из всего потока электронов, выходящих из поверхностного слоя образца, с помощью дискриминатора выделяли только те, энергия которых соответствовала энергии электронов конверсии и позволила идентифицировать фазовый состав поверхностного слоя образца ТОТ. Полученные результаты приведены в табл. 3.24.

Таблица 3.24. Параметры характеристических компонентов мессбауэровских спектров и результаты идентификации по ним фазового состава отложений продуктов коррозии на внешней и внутренней поверхностях трубного пучка парогенератора ПГ-440 (глубина 5–6 нм от поверхности отложений)

| Поверхность трубы | Компонент спектра | Параметры компонента спектра | | | % от общей площади спектра, ± 8 | Идентификация [3] |
|--------------------------------|-------------------|--------------------------------|--------------------|----------------------------|-------------------------------------|---------------------------------|
| | | HC_{Fe} , мм/с | КР, мм/с | $\text{H}_{\text{эф}}$, Т | | |
| Внешняя (II контур реактора) | Секстет-1 | 0.274 ± 0.008 | 0.024 ± 0.012 | 49.293 ± 0.061 | 43 | Fe_3O_4 (100 %) |
| | Секстет-2 | 0.702 ± 0.010 | -0.052 ± 0.017 | 46.394 ± 0.085 | 57 | |
| Внутренняя (I контур реактора) | Синглет | 0.121 ± 0.031 | 0 | 0 | 5 | Нержавеющая сталь |
| | Секстет-1 | 0.356 ± 0.046 | 0.003 ± 0.087 | 48.933 ± 0.353 | 60 | Fe_3O_4 (95 %) |
| Секстет-2 | 0.854 ± 0.156 | 0.125 ± 0.299 | 45.968 ± 0.050 | 35 | | |

Можно видеть, что отложения представляют собой соединения железа со структурой шпинели типа Fe_3O_4 (магнетит). В спектрах внутренних поверхностей проявляется компонент, отвечающий структуре нержавеющей стали. Это свидетельствует о незначительной толщине коррозионных отложений на внутренних поверхностях ТОТ (примерно 5–6 нм). На внешней поверхности толщина отложений магнетита превышает 10 нм, благодаря чему в этом случае железосодержащая фаза, соответствующая нержавеющей стали, в общем спектре отсутствует.

Полученная с помощью МС в геометрии скольжения информация позволила на практике оценить качество поддержания водно-химического режима энергоблока с ВВЭР-440 и получить экспериментальное подтверждение правильности выбора химико-технологических параметров отмывки и дезактивации оборудования АЭС [147].

Единого подхода к проведению коррозионного мониторинга на среднем уровне на настоящий момент времени не существует. Разработка схемы его проведения требует учёта специфики построения контуров ЯЭУ, используемых в них конструкционных материалов и водно-химических режимов. Поэтому на среднем уровне коррозионного мониторинга для каждой конкретной ЯЭУ требуется своя схема. Примером могут служить результаты проведения коррозионного мониторинга за период с 1998 по 1999 годы на энергоблоках №№ 1 и 2 Кольской АЭС [145].

На среднем уровне коррозионного мониторинга производится анализ коррозионной обстановки в контурах ЯЭУ по всем вероятным механизмам коррозии с использованием адекватных им расчетных моделей коррозионных процессов. Подобные расчетные модели для основных видов коррозии приведены в табл. 3.25, как результаты обобщения информации, полученной разными авторами на средней стадии коррозионного мониторинга [127, 149, 150].

Таблица 3.35. Расчетные модели коррозионных процессов

| Тип коррозионного процесса | Вид аналитической зависимости |
|--|--|
| Коррозионное растрескивание под напряжением аустенитных сталей | $\lg t = K - 0,5 \lg [O_2] - 1,5 \lg [Cl^-],$ <p>где t — экспозиция наработки на отказ; $[O_2]$, $[Cl^-]$ — концентрации кислорода и хлорид-ионов; K — константа, зависящая от температуры</p> |

| | |
|--|--|
| <p>Коррозионное растрескивание перлитной стали коллекторов парогенератора ПГВ-1000</p> | $\tau_{oc} = \left[\frac{1}{K^2} - \tau_{\phi} \exp(2qpH_s) \right] \exp(-2qpH_{oc}) R_y,$ <p>где τ_{oc} — остаточное время эксплуатации до повреждения; τ_{ϕ} — фактическое время эксплуатации ПГ; K, q — эмпирические константы; pH_s, pH_{oc} — среднее эффективное значение водородного показателя за время эксплуатации и в остаточный период; R_y — коэффициент учета усталостных повреждений, зависящий от эксплуатационных факторов (ЭФ) и технологической наследственности</p> |
| <p>Общая коррозия</p> | $\lg K = A_1 + \sum_i^n (B_i \lg C_i) - A_2 \lg \tau,$ <p>где K — скорость коррозии; τ — время; C_i — концентрации ионов примесей, определяющих коррозивность среды (O_2, Cl и др.); A_1, A_2, B_i — константы, зависящие от температуры, физических свойств, коррозионного потенциала металла, качества коррозионной среды</p> |
| <p>Питтинговая коррозия</p> | $\sigma = A_1 T^{0.5},$ <p>где σ — глубина питтинга; A_1 — константа, зависящая от температуры, физических свойств и коррозионного потенциала металла, качества коррозионной среды</p> |
| <p>Щелевая коррозия</p> | $t = A_1 / [10^{-pH} + 10^{a(1-bpH)}] / i,$ <p>где t — длительность инкубационного периода до начала коррозии в щели; i — скорость анодного процесса в пассивном состоянии; A_1, a, b — константы</p> |

На верхнем уровне коррозионного мониторинга, как следует из схемы, приведённой на рис. 3.32, осуществляется прогноз коррозионной обстановки, оценка остаточного ресурса, оказывается поддержка эксплуатационному персоналу при принятии решения о дальнейшей эксплуатации объекта. Обеспечение этих функций предполагает широкое использование вычислительной техники и соответствующего программного обеспечения. Сложность создания последнего заключается в том, что существующие в настоящее время расчетные модели коррозии (например, приведенные в табл. 3.35) носят эмпирический характер, поэтому могут быть использованы для ориентировочных расчетов показателей наиболее опасных коррозионных повреждений металла для конкретных коррозионных систем, учитывающих влияние на коррозию химического состава коррозионной среды [210]. Все это делает пока практически невозможным создание какого-либо универсального расчетного кода, в полной мере учитывающего полноту влияния коррозионных факторов на прогнозирование коррозионной

обстановки и остаточного ресурса в контурах новых перспективных ЯЭУ, но позволяет это успешно сделать индивидуально для конкретной установки или для группы ЯЭУ, однотипных по конструкциям, применяемым материалам и водно-химическим режимам. Например, в НИТИ им. А. П. Александрова еще в 1998 году была разработана, введена в действие и проработала 10 лет автоматизированная система эксплуатационного контроля и диагностики состояния технологических сред и оборудования ЯЭУ стенда КВ-1 с условным обозначением «Дуэт» [148]. Система обеспечила в автоматизированном режиме обработку, архивирование и представление результатов химического, радиохимического коррозионного мониторинга в III кампании стенда. В дальнейшем в развитие системы «Дуэт» была разработана автоматизированная система химического и радиохимического контроля состояния активных зон (система контроля САЗ) транспортных ЯЭУ [131]. В совокупности гибридная система контроля «Дуэт» и САЗ обеспечили проведение коррозионного мониторинга ЯЭУ стендов КВ-1 и КВ-2 и способствовали успешному проведению испытаний в III-ей кампании КВ-1 и I-ой кампании КВ-2 [131, 133, 150].

Литература к Разделу 3 2 тома

1. Связанные с безопасностью термины для усовершенствованных ядерных энергетических установок, IAEA-TEC-DOC-626/R. МАГАТЭ, Австрия, Вена, 1994.
2. Герасимов В. В. Коррозия реакторных материалов. М.: Атомиздат, 1980.— 256 с.
3. Колотыркин Я. М., Фрейман Л. И. // Итоги науки и техники. Сер. коррозия и защита от коррозии. М.: ВИНТИ. 1978. Т. 6. С. 5–10.
4. Томашов Н. Д., Чернова Г. П. Теория коррозии и коррозионно-стойкие конструкционные сплавы. М., 1993, С. 73–127.
5. Чемоданов А. Н., Колотыркин Я. М. // Итоги науки и техники. Сер. коррозия и защита от коррозии. М.: ВИНТИ. 1981. С. 102–104.
6. Акользин П. А., Маргулова Т. Х. / Проблемы общей коррозии теплоэнергетического оборудования // Теплоэнергетика. 1980. № 6. С. 13–14.
7. Герасимов В. В., Монахов А. С. Материалы ядерной техники. М.: Энергоиздат, 1982.
8. Нормы радиационной безопасности: Гигиенические нормативы (НРБ-96). М.: Госсанэпиднадзор России, 1996.
9. Фомин С. С. Коррозия и защита от коррозии. Энциклопедия международных стандартов. М.: Изд-во стандартов, 1994.
10. О применении сталей перлитного класса в АЭС с кипящими реакторами / В. В. Герасимов, А. И. Громова, В. Н. Белоус, В. Г. Денисов // Атомная энергия. 1979. Т. 47, № 5. С. 300–305.
11. О применимости перлитных сталей в реакторных установках одноконтурных АЭС / Т. Х. Маргулова, Л. Н. Москвин, А. А. Ефимов, Л. Н. Караханьян // Теплоэнергетика. 1990. № 7. С. 33–36.
12. Все о коррозии: Терминологический справочник / Н. С. Мамулова, А. М. Сухотин, Л. П. Сухотина, Г. М. Флорианович, А. Д. Яковлев; Под ред. А. М. Сухотина.—СПб.: Химиздат, 2000.— 520 с.
13. Степанов И. А. Мониторинг остаточного ресурса оборудования АЭС по показателям коррозионно-механической прочно-

- сти конструкционных материалов // Защита металлов. 1993. Т. 29, № 4. С. 531–537.
14. Химические технологии ядерных энергетических установок / В. М. Седов, А. Ф. Нечаев, В. А. Доильницын, П. Г. Крутиков. М.: Энергоатомиздат. 1985.
 15. Колотыркин Я. М. Современное состояние теории электрохимической коррозии // Журн. Всесоюзного химического общества им. Д. И. Менделеева. 1971. Т. 16, № 6. С. 627–633.
 16. Новаковский В. М. Обоснование и начальные элементы электрохимической теории растворения окислов и пассивных металлов // Итоги науки и техники. Сер. Коррозия и защита от коррозии. М.: ВИНТИ. 1973. Т. 2. С. 6–26.
 17. Флорианович Г. М. Механизмы активного анодного растворения металлов группы железа // Итоги науки и техники. Сер. Коррозия и защита от коррозии. М.: ВИНТИ. 1978. Т. 6. С. 14–25.
 18. Сухотин А. М. Физическая химия пассивирующих пленок на железе. Л.: Химия. 1989. — 320 с.
 19. Методы химического и радиохимического контроля в ядерной энергетике / Л. Н. Москвин, М. Ф. Гумеров, А. А. Ефимов и др.: под ред. Л. Н. Москвина. — М.: Энергоатомиздат, 1989. — 264 с.
 20. Продукты коррозии в контурах атомных станций / К. Н. Брусов, П. Г. Крутиков, В. С. Осьминин, А. М. Чекмарев. — М.: Энергоатомиздат. 1989.
 21. Efimov A. A., Moskvina L. N., Pykhteev O. Yu. Oxidation of Steels Surfaces in Water Solutions // Corrosion. 2005. V.61, № 4, С. 317–325.
 22. Pourbaix M. Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solution N-4: Pergamon Press and Ceblicor. 1966.
 23. Фрумкин А. Н., Багоцкий В. С., Иофа З. А., Кабинов Б. Н. Кинетика электродных процессов. М. 1952.
 24. Колотыркин Я. М., Флорианович Г. М. Аномальное растворение металлов. Экспериментальные факты и их теоретическое толкование // Защита металлов. 1984. Т. 20, № , С. 14–24.
 25. Акользин П. А. Некоторые проблемы коррозии металла теплоэнергетических установок. М.: Энергия. 1973. С. 52.
 26. Corrosion Mechanism in Theory and Practice (Third Edition) Ed by Philippe Marcus. N.—Y.: Taylor and Francis Group. 2012.

- Р. 777–824.
27. Чудновская И.И. Структура и фазовый состав внутриконтурных внутритрубных образований в НРИ // Теплоэнергетика. 1979. № 11. С. 68–70.
 28. Ефимов А.А., Семенов В.Г., Гусев Б.А. и др. Анализ фазового состава отложений продуктов коррозии на поверхностях трубного пучка парогенератора ПГ-440 методом мессбауэровской спектроскопии // Теплоэнергетика. 2009. № 2. С. 64–65.
 29. Седов В.М., Крутиков П.Г., Лошкова Л.И. и др. Исследование химико-технологических режимов некоторых контуров АЭС с помощью образцов-свидетелей // Атомная энергия. 1980. Т. 49, № 4, С. 211–216.
 30. Тевлин С.А. Расчет количеств отложений на твэлах продуктов коррозии и радионуклидов в реакторном контуре АС с ВВЭР // Теплоэнергетика. 1991. № 1. С. 35–38.
 31. Тяпков В.Ф., Андропова Г.А. Определение концентраций железа в конденсате АЭС с РБМК методом накопления // Теплоэнергетика. 1983. № 7. С. 71–72.
 32. Ефимов А.А., Москвин Л.Н., Бредихин В.Я. и др. Анализ продуктов коррозии в тракте циркуляции теплоносителя АЭС с РБМК // Теплоэнергетика. 1984. № 11. С. 8–10.
 33. Фрейман Л.И., Макаров В.А., Брыксин И.Е. Потенциостатические методы в коррозионных исследованиях и электрохимической защите. Л.: Химия. 1972.
 34. D. Kuhunka, K. Mudra, M. Simkova. Activation Analysis in Evaluation of Corrosion Properties of Steels // Radiochem. Radioanal. Letters. 1978. V.32, № 3–4. P. 169–172.
 35. Применение ЯГР-спектроскопии для исследования фазового состава продуктов коррозии конструкционных материалов основного контура АЭС / Л.Н. Москвин, А.А. Ефимов, Г.А. Усачева, С.Б. Томилов // Сборник докладов I межотраслевой конференции по водно-химическим режимам теплоносителя АЭС. Л.: Изд. ВНИПИЭТ. 1971. Т. 2. С. 284–298.
 36. Москвин Л.Н., Ефимов А.А., Варовин И.А. и др. Определение фазового состава продуктов коррозии конструкционных материалов основного контура РБМК-1000 с нейтральным водным режимом с помощью ЯГР-спектроскопии // Атомная энергия.

1979. Т. 46, № 1, С. 28–31.
37. Москвин Л. Н., Ефимов А. А., Сосновская Е. В. и др. Применение ЯГР-спектроскопии для определения фазового состава мелкодисперсных продуктов коррозии реакторных материалов в водном теплоносителе // Атомная энергия. 1981. Т. 51, № 6. С. 383–385.
 38. Ефимов А. А., Москвин Л. Н., Белозерский Г. Н. и др. Фазовый анализ диспергированных в теплоносителе АЭС продуктов коррозии методом мессбауэровской спектроскопии // Атомная энергия. 1989. Т. 67, № 6, С. 389–392.
 39. Ефимов А. А., Семенов В. Г., Москвин Л. Н., Гусев Б. А. Расширение возможностей мессбауэровской спектроскопии в исследовании коррозии сталей на объектах атомной энергетики // Радиохимия. 2011. Т. 53, № 1. С. 26–33.
 40. Ефимов А. А., Вилкова З. Н. Совершенствование рентгенографического анализа продуктов коррозии в пароводяном контуре электростанций // Теплоэнергетика. 1992. № 7. С. 20–22.
 41. Методология вещественного анализа для определения форм существования железа в водных средах / А. А. Ефимов, Л. Н. Москвин, О. Ю. Пыхтеев, В. Г. Семенов // Технологии и системы обеспечения жизненного цикла ядерных энергетических установок. Сборник научных трудов. Вып. 1 «Водно-химический контроль в атомной энергетике». СПб.: Изд. «Менделеев». 2004. С. 13–21.
 42. Москвин Л. Н., Ефимов А. А., Пыхтеев О. Ю., Семенов В. Г. Вещественный анализ продуктов коррозии сталей в водных теплоносителях тепловых и ядерных энергетических установок // Журн. аналит. химии. 2005. Т. 60, № 12. С. 1308–1315.
 43. Обработка методологии вещественного анализа твердых фаз продуктов совместного гидролиза Fe(III) + Al(III) + Co(II) // Т. В. Епимахов, О. Ю. Пыхтеев, А. А. Ефимов, Л. Н. Москвин // Технологии и системы обеспечения жизненного цикла ядерных энергетических установок. Сборник научных трудов. Вып. 4 «Материалы III Научно-технического совещания «Атомэнергоаналитика-2005». СПб.: Изд. «Менделеев». 2006. С. 32–40.
 44. Гель-хроматографическое определение молекулярно-массового состава предшественников твердофазных продуктов

- гидролиза в частично нейтрализованных нитратных водных системах Fe(III) + Me [Al(III) и/или Co(II)] / Т.В. Епимахов, О.Ю. Пыхтеев, А.А. Ефимов, Л.Н. Москвин // Технологии и системы обеспечения жизненного цикла ядерных энергетических установок. Сборник научных трудов. Вып. 6 «Материалы IV Научно-технического совещания «Атомэнергоаналитика-2007». СПб.: Изд. «Менделеев». 2007. С. 182–189.
45. *Ефимов А. А., Москвин Л. Н., Пыхтеев О. Ю., Епимахов Т. В.* Моделирование процессов коррозии в замкнутой системе сталь — водный теплоноситель // *Радиохимия*. 2011. Т. 53, № 1, С. 20–25.
 46. *Пыхтеев О. Ю., Ефимов А. А.* Гидролитическая полимеризация гексакваионов железа (III) в процессе частичной нейтрализации растворов // *Журн. неорг. химии*. 1998. Т. 43, № 7. С. 1113–1119.
 47. *Ливер Э.* Электронная спектроскопия неорганических соединений. М.: Мир. 1987.
 48. *Baes C. F., Mesmer R. F.* The Hydrolysis of Cations. New York, London, Sidney: Willey, 1976.
 49. *Пыхтеев О. Ю., Ефимов А. А., Москвин Л. Н.* Гидролиз аквакомплексов железа (III) // *Журн. прикл. химии*. 1999. Т. 72, № 1. С. 11–21.
 50. *Белозерский Г. Н., Ефимов А. А., Калямин А. В.* и др. Образование гидролитических осадков в растворе нитрата железа (III) // *Журн. общ. химии*. 1980. Т. 50, № 6. С. 1209–1213.
 51. *Пыхтеев О. Ю., Ефимов А. А., Москвин Л. Н.* Химические превращения полиядерных продуктов гидролиза железа (III) в частично нейтрализованных растворах // *Журн. общ. химии*. 1998. Т. 43, № 6. С. 905–912.
 52. *Пыхтеев О. Ю., Ефимов А. А.* Гетерополиядерное комплексобразование при совместном гидролизе Fe(III) и Cr(III) в нитратных растворах // *Журн. неорг. химии*. 1992. Т. 37, № 4. С. 845–852.
 53. *Пыхтеев О. Ю., Ефимов А. А., Москвин Л. Н.* Состав гетерополиядерных гидроксокомплексов [Fe(III), Cr(III) и Fe(III), Ni(III)] // Тез. докл. Межгосуд. конф. «Химия радионуклидов и металл-ионов в природных объектах: Минск. 1992. С. 35.

54. *Пыхтеев О. Ю., Ефимов А. А., Москвин Л. Н.* Изучение состояния гексаакваионов Cr(II), Ni(II), Co(II) в водных растворах при температурах 20–175°C // Тез. докл. Межгосуд. конф. «Химия радионуклидов и металл-ионов в природных объектах: Минск. 1992. С. 34.
55. *Пыхтеев О. Ю., Катрузов А. Н., Москвин Л. Н., Ефимов А. А.* Кювета для высокотемпературных измерений электронных спектров поглощения растворов // Журн. прикл. спектроскопии. 1992. Т. 56, № 2. С. 335–337.
56. *Ефимов А. А., Москвин Л. Н., Харитонова Е. Ю., Тетерин В. Ф., Тофтул В. И.* Измерение начальной скорости коррозии сталей в высокочистой воде // Защита металлов. 1992. Т. 28, № 2. С. 227–230.
57. *Ефимов А. А., Москвин Л. Н., Томилов С. Б., Бредихина Э. П.* Изучение механизма образования защитных оксидных пленок на поверхности сталей при разложении этилендиаминтетраацетатов железа в статических условиях // Теплоэнергетика. 1977. № 12. С. 14–19.
58. *Ефимов А. А., Крицкий В. Г., Москвин Л. Н.* и др. Влияние концентрации растворенного кислорода на поведение диспергированных в теплоносителе кипящего реактора продуктов коррозии // Теплоэнергетика. 1988. № 4. С. 37–39.
59. *Калямин А. В., Томилов С. Б.* // Журн. общ. химии. 1981. Т. 51, № 3. С. 584–593.
60. *Буянов Р. А., Криворучко О. П., Останькович А. А.* // Кинетика и катализ. 1972. Т. 13, № 4. С. 1094–1095.
61. *Гончаров Г. Н., Ефимов А. А., Калямин А. В., Томилов С. Б.* Исследование механизма гидролитического осадкообразования при гидролизе Fe(III) в нитратных растворах // Журн. общ. химии. 1978. Т. 48, № 11. С. 2398–2408.
62. *Булатов М. И., Калинин И. П.* Практическое руководство по фотометрическим методам анализа. Л.: Химия. 1986.
63. *Брицке М. Э.* Атомно-абсорбционный спектрохимический анализ. М.: Химия. 1982.
64. *Агосян П. К., Николаева Е. Р.* Основы электрохимических методов анализа. Потенциометрический метод. М.: Изд. МГУ. 1986.

65. *Калямин А. В., Москвин Л. Н.* Гель-фильтрационная хроматография в неорганическом анализе // Журн. анал. химии. 1990. Т. 45, № 2. С. 213–221.
66. *Пыхтеев О. Ю., Ефимов А. А., Москвин Л. Н.* Двойные синхронные d-d-переходы в полядных гидроксокомплексах железа (III) // Журн. неорг. химии. 1990. Т. 35, № 7. С. 1734–1736.
67. *Пыхтеев О. Ю., Ефимов А. А., Москвин Л. Н.* Влияние способов приготовления растворов на состав аквагидроксокомплексов железа (III) // Журн. неорг. химии. 1998. Т. 43, № 1, С. 67–70.
68. *Сирота А. М., Донников В. Е.* Экспериментально исследование типа пассивации углеродистой стали в разбавленных растворах нитратов при комнатных температурах // Труды ВТИ. Вып. 23. М.: «Энергия». 1979. С. 66–109.
69. *Коэн П.* Технология воды энергетических реакторов. М.: Атомиздат. 1973. — 328 с.
70. *Маргулова Т. Х., Мартынова О. И.* Водные режимы тепловых и атомных станций. М.: высшая школа. 1987. — 387 с.
71. Технологии обеспечения радиационной безопасности на объектах с ЯЭУ / В. А. Василенко, А. А. Ефимов, И. К. Константинов, В. А. Доильницын, М. А. Гальцева, А. И. Степанов. — Под ред. В. А. Василенко. СПб.: ООО «НИЦ «Моринтех». 2010. — 576 с.
72. *Липкин А. Г., Гусев Б. А., Ефимов А. А.* Электрохимическая ячейка для коррозионных испытаний при повышенных температурах // Защита металлов. 1992. Т. 28, № 4. С. 692–694.
73. *Липкин А. Г., Пыхтеев О. Ю., Ефимов А. А., Москвин Л. Н.* Влияние внешней поляризации стали-20 на механизмы оксидирования ее поверхностей в слабокислых нитратных растворах // Защита металлов. 1992. Т. 28, № 4. С. 581–585.
74. *Пыхтеев О. Ю., Ефимов А. А., Москвин Л. Н.* Влияние температуры на координацию ионов переходных металлов // Журн. общ. химии. 1997. Т. 67, № 3. С. 363–366.
75. Вещественный анализ продуктов совместного гидролиза ионов Fe(III) + Al(III) + Co(II) в водных растворах / Л. Н. Москвин, Т. В. Епимахов, А. А. Ефимов, О. Ю. Пыхтеев // V межотраслевое научно-техническое совещание «Проблемы и перспективы

- развития химического и радиохимического контроля в атомной энергетике». Сб. докладов пятого научно-технического совещания «Атомэнергоаналитика-2009». г. Сосновый Бор, 22–24 сентября 2009 г. СПб.: Изд-во «ВВМ». 2009. С. 193–200.
76. Обоснование целесообразности добавок солей алюминия в теплоносители первых контуров ядерных энергетических установок / Т.В. Епимахов, Л.Н. Москвин, А.А. Ефимов, О.Ю. Пыхтеев // Радиохимия. 2010. Т. 52, № 6. С. 487–490.
77. Гель-хроматографическое определение молекулярно-массового состава предшественников твердофазных продуктов гидролиза в частично нейтрализованных нитратных водных системах Fe(III) + Me [Al(III) и/или Co(II)] / Т.В. Епимахов, О.Ю. Пыхтеев, А.А. Ефимов, Л.Н. Москвин // Технологии и системы обеспечения жизненного цикла ядерных энергетических установок. Сборник научных трудов. Вып. 6 «Материалы IV Научно-технического совещания «Атомэнергоаналитика-2007». СПб.: Изд. «Менделеев». 2007. С. 182–189.
78. *Bonsack G.* Zum Verstandnis der Schikorr-Reaktion (eine kritische Literatur-Studie) // Mitt. VGB. 1971. Bd.51. S. 61–70.
79. *Йовчев М.* Коррозия теплоэнергетического и ядерно-энергетического оборудования. М.: Энергоатомиздат. 1988. — 222с.
80. *Брусаков В. П.* Закономерность выделения веществ на теплопередающих поверхностях под действием термоэлектрических эффектов // Атомная энергия. 1971. Т. 30, № 1. С. 10–14.
81. *Пыхтеев О. Ю., Ефимов А. А., Москвин Л. Н.* Гидролиз аквакомплексов железа (III) // Журн. Прикл. Химии. 1999. Т. 12, № 1. С. 11–21.
82. *Москвин Л. Н., Ефимов А. А., Бредихина Э. П.* Механизм сорбции железа (III) из нейтральных водных растворов на ионообменных смолах // Журн. прикл. химии. 1987. Т. 60, № 12. С. 2625–2629.
83. *Ефимов А. А., Пыхтеев О. Ю., Москвин Л. Н.* Роль ультрадисперсных частиц продуктов гидролиза Fe(III) в формировании оксидных пленок на поверхности сталей // Физико-химия ультрадисперсных систем: С. научн. Трудов V Всерос. Конф. Ч. II. Екатеринбург. УРО РАН. 2001. С. 170–174.
84. *Ефимов А. А., Москвин Л. Н.* Совершенствование технологий

- химических промывок и оксидирования внутренних поверхностей контуров энергоблоков // Теплоэнергетика. 2009. № 7. С. 7–12.
85. *Маргулова Т. Х., Мартынова О. И., Еперин А. П., Шавлова Т. С.* и др. Исследование поведения перекиси водорода и соединений железа в процессах пусков и остановов РБМК-1000 // Теплоэнергетика. 1977. № 12. С. 2–6.
86. *Ефимов А. А., Москвин Л. Н., Шматко Г. Р.* Термическая устойчивость соединений железа (III) с пероксидом водорода в водных растворах // Теплоэнергетика. 1991. № 7. С. 26–28.
87. *Пальчевский В. В., Якубов Х. М.* Оксредметрия и изучение взаимодействий в растворах // Успехи химии. 1980. Т. 49, № 10. С. 1859–1879.
88. *Лавров А. В., Ефимов А. А., Москвин Л. Н., Гусев Б. А.* Механизм термохимического оксидирования перлитных сталей в условиях комплексонного режима // Теплоэнергетика. 1994. № 7. С. 14–19.
89. *Holten C. H.* Properties and Chemistry of lactic acid and derivates. Berlin: Verlag Chemie. 1971.
90. *Журавлева Е. Ю., Ефимов А. А., Гусев Б. А., Москвин Л. Н.* Экологически безопасная технология химической обработки внутренних поверхностей котельного оборудования молочной кислотой // Промышленная энергетика. 1991. № 7. С. 33–35.
91. *Ефимов А. А., Москвин Л. Н., Пыхтеев О. Ю.* Направленное оксидирование сталей как основа экологически сбалансированных технологий защиты энергетического оборудования от коррозии // Экология и атомная энергетика. научно-техн. сборник. 2000. № 2. С. 57–61.
92. *Маргулова Т. Х.* Применение комплексонов в теплоэнергетике. М.: Энергоатомиздат. 1986.
93. *Дятлова Н. М., Темкина В. Я., Попов К. И.* Комплексоны и комплексоны металлов. М.: Химия. 1988.
94. *Журавлева Е. Ю., Ефимов А. А., Гусев Б. А., Москвин Л. Н.* Экологически безопасная технология химической обработки внутренних поверхностей котельного оборудования молочной кислотой // Промышленная энергетика. 1991. № 7. С. 33–35.
95. *Маргулова Т. Х., Москвин Л. Н., Ефимов А. А., Вайнман А. Б.,*

- Калинина А. Г.* Обоснование и результаты внедрения комплексно-щелочного водного режима // Теплоэнергетика. 1983. № 8. С. 39–44.
96. *Freier R. K.* Korrosionsschutz von Dampfkraftanlagen mit Wasserstoffperoxyd // *Energie*. 1977. Bd. 29. № 9. S. 294–300.
97. *Пыхтеев О. Ю., Ефимов А. А., Москвин Л. Н.* Направленное регулирование структуры и защитных свойств оксидных пленок, образующихся на поверхности сталей при контакте с водными средами // Технологии обеспечения жизненного цикла ядерных энергетических установок. Научно-технический сборник. — ФГУП «НИТИ им. А. П. Александрова». 2017, № 3 (9). С. 26–43.
98. *Новаковский В. М.* Обоснование и начальные элементы электрохимической теории растворения окислов и пассивных металлов // Итоги науки и техники. Сер. Коррозия и защита от коррозии. М.: ВИНТИ. 1973. Т.». С. 6–26.
99. *Улиг Г. Г., Ревя Р. У.* Коррозия и борьба с ней. Введение в коррозионную науку и технику: пер. с англ. / под ред. А. М. Сухотина. — Л.: Химия, 1989.
100. *Алцыбеева А. И., Левин С. З.* Ингибиторы коррозии металлов. Л.: Химия, 1968.
101. *Ефимов А. А., Москвин Л. Н., Пыхтеев О. Ю.* Химический механизм общей коррозии и оксидирования сталей в контурах энергоблоков // Журнал прикладной химии. 1997. Т. 70. № 10. С. 1649–1654.
102. *Данков П. Д., Игнатов Д. В., Шишаков Н. А.* Электронографические исследования оксидных и гидроксидных пленок на металлах. М.: Изд. АН СССР. 1953.
103. *Лавров А. В., Москвин Л. Н., Ефимов А. А.* / Пассивирование перлитных сталей при оксидировании в ацетатных растворах // Теплоэнергетика. 1989. № 5. С. 71–73.
104. Нейтральный водно-химический режим с дозированием перекиси водорода на блоке АМБ-200 / *Цех А. Р., Данилов В. И., Дроздов М. В., Петухов Ю. И.* // Теплоэнергетика. 1985, № 12. С. 32–34.
105. *Москвин Л. Н., Белозерский Г. Н., Ефимов А. А., Томилов С. Б., Тетерин В. Ф., Бредихина Э. П.* Изучение механизма образо-

- вания защитных оксидных пленок на поверхности перлитных сталей при их контакте с водными растворами перекиси водорода // Теплоэнергетика. 1981. № 3. С. 52–55.
106. *Несмеянова К. А., Касаткин В. И., Гащенко В. А., Касаткина В. Г.* Влияние концентрации кислорода и скорости движения обессоленной воды на коррозию перлитной стали // Теплоэнергетика. 1973. № 11. С. 79,80.
 107. *Москвин Л. Н., Ефимов А. А., Пыхтеев О. Ю.*, Новые представления о внутриконтурных коррозионных процессах в тепловой и атомной энергетике и их следствия. Монография.— Chisinan (Rep. Moldova); Изд-во Lap Lambert Academie Publishing». 2021. 228с.
 108. *Kurosawa K., LiH.-L., UjihiraY., Nomura K.* Characterization of Carbonitrided and Oxidized Layerson Low Carbon Steel by Conversion Electron Mossbauer Spectrometry, X-Ray Diffractometry, and X-Ray Photoelectron Spectrometry // Corrosion. 1999. V.55, № 3, P. 238–247.
 109. *Ефимов А. А., Москвин Л. Н., Журавлева Е. Ю.* Химические превращения Трилона Б в процессе термолиза // Теплоэнергетика. 1989. № 7. С. 51–54.
 110. *Маргулова Т. Х., Бурсук Л. М., Богатырева С. В.* Подбор комплексонов для обработки конструкционных материалов с целью повышения их коррозионной стойкости // Теплоэнергетика. 1971, № 5. С. 137–145.
 111. *Прозоров В. В., Сергиенко М. А., Гусаров В. И.* и др. Особенности пассивации перлитных сталей в растворах, содержащих ионы алюминия // Защита металлов. 2003. Т. 39. № 5. С. 552–554.
 112. *Манькина Н. Н.* Физико-химические процессы в пароводяном цикле электростанций. М.: Энергия, 1977.
 113. Механизм термохимического оксидирования перлитных сталей в условиях комплексонного режима / А. В. Лавров, А. А. Ефимов, Л. Н. Москвин, Б. А. Гусев // Теплоэнергетика. 1994. № 7. С. 14–19.
 114. *Маргулова Т. Х., Зубков И. В.* Исследование режимов дозировки кислорода в конденсате энергоблоков сверхкритических параметров // Теплоэнергетика. 1977. № 6. С. 55–59.

115. *Freier R. K.* Neue Erfahrungen mit neutraler Fahrweise // Sonderheft VGB-Speisewassertagung. 1970. Bd.6, № 1. S. 8–10...
116. *Efimov A. A., Moskvina L. N., Pykhteev O. Yu.* Steels in water Coolants of Thermal and Nuclear Power Plants: Chemical Corrosion Mechanism // Encyclopedia of Iron? Steel and Their Alloys / Ed. By Taylor and Francis. London, N.—Y. 2015. Chapter № 53. DOI 610.1081/E—EISA—120049729.
117. *Ефимов А. А., Москвин Л. Н., Томилов С. Б.* Влияние температуры на поведение железа, кобальта и хрома в системе «перлитная сталь — водный раствор комплексона» // Теплоэнергетика. 1979. № 4. С. 55–58.
118. *Маргулова Т. Х.* О механизме защиты от общей коррозии в водных системах высокой чистоты // Теплоэнергетика. 1980. № 5. С. 47–50.
119. *Акользин П. А.* Коррозия и защита металлов теплоэнергетического оборудования. М.: Энергоиздат. 1982.— 304с.
120. *Ефимов А. А., Москвин Л. Н.* Диффузионная модель массообмена железа в системе «перлитная сталь — водный теплоноситель» // Теплоэнергетика. 1985. № 6. С. 7–9.
121. *Франк-Каменецкий Д. А.* Диффузия и теплопередача в химической кинетике. —М.: Наука. 1987.— 502с.
122. *Крицкий В. Г.* Проблемы коррозии и водно-химических режимов АЭС СПб.: СИНТО. 1996.
123. *Ефимов А. А., Москвин Л. Н., Шматко Г. Р.* Термическая устойчивость комплексных соединений железа с пероксидом водорода в водных растворах // Теплоэнергетика. 1991. № 4. С. 26–28.
124. *Москвин Л. Н., Ефимов А. А., Томилов С. Б., Бредихина Э. П., Горшков А. И.* Влияние перекиси водорода на формы существования железа в водных растворах // Теплоэнергетика. 1979. № 5. С. 46–50.
125. *Москвин Л. Н., Ефимов А. А.,* О нейтральном кислородном режиме на АЭС // Теплоэнергетика. 1985. № 11. С. 60,61.
126. *Скорчелетти В. В.* Теоретические основы коррозии металлов. 0 Л.: Химия. 1973.— 265с.
127. *Зленко В. Ф.* Задачи повышения надежности и долговечности металла теплосилового оборудования // Теплоэнергетика. 1996. № 7. С. 531–537.

128. Ядерная технология / В. П. Шведов, И. А. Рыбальченко, И. Н. Власов. — М.: Атомиздат. 1979. — 336 с.
129. Коррозионный мониторинг контуров ЯЭУ транспортного назначения / А. А. Ефимов, О. Ю. Пыхтеев, Б. А. Гусев, Л. Н. Москвин, И. С. Орленков // Технологии обеспечения жизненного цикла ядерных энергетических установок. Научно-технический сборник. — ФГУП «НИТИ им. А. П. Александрова». 2017, № 4 (6). С. 45–58.
130. Достижения науки о коррозии и технологии защиты от нее. Т. 6. / Ред. М. Фонтана, Р. Стейл. Пер. с англ. под ред. В. А. Синявского. М.: Металлургия. 1980. — 271 с.
131. *Ефимов А. А.* Коррозионный мониторинг на объектах ядерной энергетики // «Проблемы и перспективы развития химического и радиохимического контроля в атомной энергетике». Научно-техническое совещание. 16–18 октября 2001 г.г. Сосновый Бор Ленинградской обл. Тезисы докладов. СПб.: Изд-во «НИТИ им. А. П. Александрова». 2001. С. 32.
132. *Ефимов А. А., Вилков Н. Я., Пыхтеев О. Ю.* Системный подход к организации коррозионно-эрозионного мониторинга и контроля водно-химических режимов АЭС// Теплоэнергетика. 1998. № 12. С. 11–14.
133. Система высокотемпературного коррозионного мониторинга АЭС с РБМК, контролируемые параметры, алгоритмы и методы их определения / В. Г. Крицкий, М. В. Софьин, П. С. Стяжкин, Ф. В. Николаев, С. О. Пинежский, И. С. Мелкумов // Материалы 6-го научно-технического совещания «Проблемы и перспективы развития химического и радиохимического контроля в атомной энергетике» («Атомэнергоаналитика-2011») 13–15 сентября 2011 г.г. Сосновый Бор Ленинградской обл. Сборник докладов. СПб.: Изд-во «ВВМ». 2011. С. 76–84.
134. Химические проблемы атомной энергетики. Т. 1. Химико-технологический контроль / Л. Н. Москвин, В. С. Гурский, А. А. Ефимов, И. В. Мирошниченко, О. В. Родинков, В. Г. Семенов. Под ред. Л. Н. Москвина. — СПб.: Изд-во «ВВМ». 2012. — 152 с.
135. *Денисова Л. Г.* Роль химико-аналитического контроля показателей качества водно-химического режима конденсат-

- но-питательного тракта энергоблоков, как исходных данных матрицы программных средств для расчетного моделирования процессов эрозии—коррозии элементов трубопроводов конденсатно-питательного тракта блоков АЭС // «Проблемы и перспективы развития химического и радиохимического контроля в атомной энергетике» («Атомэнергоаналитика-2011») 13–15 сентября 2011 г.г. Сосновый Бор Ленинградской обл. Сборник докладов. СПб.: Изд-во «ВВМ». 2011. С. 142–147.
136. Экологически сбалансированные химические и радиохимические технологии в атомной энергетике / Л.Н. Москвин, А.А. Ефимов, Е.Б. Панкина, В.Н. Епимахов // Технологии обеспечения жизненного цикла ядерных энергетических установок. Научно-технический сборник ФГУП «НИТИ им. А.П. Александрова»—2017. № 2 (8). С. 49–63.
137. Семенов В.Г., Москвин Л.Н., Ефимов А.А. // Аналитические возможности мессбауэровской спектроскопии. Успехи химии. 2006. Т. 75. № 4. С. 354–365.
138. Химические проблемы атомной энергетике. Т. 2. Радиохимический анализ и радиохимические технологии / Л.Н. Москвин, Б.А. Гусев, В.Н. Епимахов, В.В. Кривобоков, Г.Г. Леонтьев, И.В. Мирошниченко, И.С. Орленков. Под ред. Л.Н. Москвина.—СПб.: Изд-во «ВВМ». 2013.— 283 с.
139. Мирошниченко И.В. Сборник методик выполнения измерений показателей качества технологических сред транспортных ЯЭУ // НИТИ им. А.П. Александрова. Годовой отчет. 2005 г.—СПб: ООО «НИЦ «Моринтех». 2006. С. 57–58.
140. A study on a formation mechanism of protective oxide films on the surface of perlite steels / Beloserskii G. N., L. N. Moskvin, A. A. Efimov, S. B. Tomilov // Proceeding of the Int. Meet. on hing by dispersed Iron Oxides and Coorrosion, Stocholm. Sweden. 1981/P/103–106.
141. Определение дисперсного и фазового состава продуктов коррозии в теплоносителе и на поверхностях оборудования реакторных установок / А.А. Ефимов, Б.А. Гусев, Д.А. Кирпиков, В.М. Красноперов // Новые технологии и их применение (Научно-практический журнал). СПб.: Изд-во «НИТИ им. А.П. Александрова, СПбГТИ (ТУ) ». 2010. № 3. С. 25–31.

142. *Динов К. А., Колев С. Т.* Поведение продуктов коррозии в первом контуре АЭС с ВВЭР во время переходных режимов // Теплоэнергетика. 1985. № 12. С. 72–74.
143. Морфология и фазовый состав оксидных пленок и отложений продуктов коррозии в парогенераторе реакторной установки БН-800 / Б. А. Гусев, А. А. Ефимов, А. М. Алешин, В. Г. Семенов, В. В. Панчук, В. В. Мартынов, А. Н. Максимова // Теплоэнергетика. 2022, № 3. С. 92–99.
144. Анализ результатов коррозионного мониторинга состояния оборудования стандов-прототипов ЯЭУ транспортного назначения / Б. А. Гусев, А. А. Ефимов, А. М. Алешин, Л. Н. Москвин, И. С. Орленков // Материалы 8-го научно-технического совещания «Проблемы и перспективы развития химического и радиохимического контроля в атомной энергетике» («Атомэнергоаналитика-2017») 30мая-1 июня 2017 г.г. Сосновый Бор Ленинградской обл. Сборник докладов. СПб.: Изд-во «ВВМ». 2017. С. 305–316.
145. *Бармин Л. Ф., Гусев Б. А., Ефимов А. А.* Оценка «возраста» взвесей и отложений активированных продуктов коррозии в первом контуре ВВЭР // «Проблемы и перспективы развития химического и радиохимического контроля в атомной энергетике». Научно-техническое совещание. 16–18 октября 2001 г.г. Сосновый Бор Ленинградской обл. Тезисы докладов. СПб.: Изд-во «НИТИ им. А. П. Александрова». 2001. С. 38–40.
146. Количественный анализ. Сборник методик выполнения измерений в пробах технологических водных сред АЭС с реактором ВВЭР // НИТИ им. А. П. Александрова. Часть I, 2000. Часть II, 2002.
147. Моделирование процессов образования продуктов коррозии железа в водном теплоносителе АЭС / А. А. Ефимов, С. Б. Томилов, Э. П. Бредихина, Л. Н. Москвин // Сборник докладов I Межотраслевой конференции по водно-химическим режимам теплоносителей АЭС. *Том I. Л.*: Изд. ВНИПИЭТ. 1979. С. 26–30.
148. Коррозионная стойкость реакторных материалов. Справочник / Под ред. В. В. Герасимова. М.: Атомиздат, 1976.
149. *Герасимов В. В.* Прогнозирование коррозии металлов. М.: Металлургия, 1989.
150. *Горбатов В. П.* Коррозионный ресурс металла // Теплоэнергетика. 1993, № 7. С. 30–33.

Раздел 4. Химические технологии предотвращения и нивелирования негативных последствий процесса общей коррозии в контурах ЯЭУ

4.1. Направленное окислирование в химических технологиях послемонтажных и послеремонтных промывок контуров ЯЭУ и ТЭУ

4.1.1. Послемонтажные и послеремонтные промывки внутриконтурного оборудования и способы повышения их эффективности

В повышении надежности и работоспособности энергетических установок, работающих как на ядерном (ЯЭУ), так и на органическом топливе (ТЭУ), важное место занимают химические технологии послемонтажных и послеремонтных предпусковых промывок контуров. До открытия механизма образования защитных оксидных пленок на поверхности сталей считалось достаточным удалить из контура механические и химические загрязнения, что достигалось длительными водными промывками водой или водными растворами химических реагентов [1]. Критериями завершения промывок являются такие показатели воды на выходе из промываемого контура, как общее солесодержание, концентрация хлорид-ионов и наличие взвешенных частиц. При этом принималось, что защитные оксидные пленки, предохраняющие металл от коррозии, образуются самопроизвольно в процессе последующего контакта с теплоносителем, содержащим добавки реагентов, обеспечивающих поддержание заданного водно-химического режима [2, 3].

Подобные промывки требуют больших затрат времени и средств, как на саму операцию промывки контура, так и на предварительную операцию приготовления больших объемов воды высокой чистоты. При этом если возникает временной разрыв между окончанием промывки и началом пуска энергоблока, внутриконтурные поверхности успевают покрыться слоем рыхлых продуктов коррозии, не обладающих защитными свойствами по отношению к покрытому ими металлу [4].

В части 3 было показано, что эффективным способом защиты поверхности сталей от коррозии является её оксидирование. Соответственно, для повышения эффективности химических промывок внутриконтурных поверхностей на завершающих стадиях промывки целесообразно проводить операции направленного оксидирования отмытых поверхностей для снижения скорости коррозии сталей в дальнейшем. При этом под оксидированием понимается создание на поверхности металла пленки из его оксида, защищающей металл от прямого контакта с коррозионной средой и, тем самым, снижающей скорость его коррозии. Как было показано в части 3, для направленного оксидирования в системе «сталь—водные растворы» необходимо создать специальные условия, подробно рассмотренные в разделе 3.6. Главным из которых является образование в растворах, контактирующих с металлом, наноразмерных комплексных соединений железа (III) с оксигигандами, начиная с аквагидроксикомплексов, взаимодействующих с атомами железа в поверхностном слое сталей с образованием ассоциатов, являющихся прекурсорами зародышей магнетита. Подобные условия на практике могут создаваться при отмывке стальных поверхностей растворами, обеспечивающими растворение продуктов атмосферной коррозии на поверхности и собственно металла с образованием в растворе необходимых для оксидирования соединений. Вторым способом создания условий для образования оксидных пленок является специальное введение в промывные воды последних. Образование зародышей магнетита и одновременное блокирование активных центров растворения металла происходит в этих условиях в результате гетерогенной реакции взаимодействия металлического железа с его растворенными формами с последующим термолизом образовавшихся ассоциатов. Сам факт образования оксидных защитных плёнок на поверхности сталей из растворённых форм железа III, находящихся в контактирующих с ней водных средах, однозначно доказан с использованием метода меченых атомов. Материалы соответствующих исследований приведены в предыдущей части этого тома.

Направленное оксидирование стальных поверхностей, как заключительная стадия химических промывок и дезактивации внутриконтурных поверхностей реакторного оборудования является важнейшим этапом подобных технологий, что связано с тем, что для ЯЭУ

наиболее опасными, с точки зрения развития коррозии, являются периоды после химических промывок контуров, а также после завершения дезактивации оборудования первых контуров. В обоих случаях стальные поверхности лишаются ранее образовавшихся защитных оксидных пленок, а поэтому перед началом очередной эксплуатационной кампании требуется их воссоздание за счет направленного оксидирования внутриконтурных поверхностей [1]. Первые попытки оксидирования стальных поверхностей перед началом эксплуатации энергетического оборудования предпринимались в тепловой энергетике ещё до открытия рассмотренного в предыдущем разделе механизма образования оксидных плёнок на поверхности сталей, но только после его открытия необходимость оксидирования и подходы к его осуществлению стали очевидными».

4.1.2. Опыт промышленного применения направленного оксидирования внутриконтурных поверхностей растворами комплексонов [5, 6]

Впервые эффект оксидирования стальных поверхностей был обнаружен в тепловой энергетике при добавке в теплоносители Трилона Б, который изначально в энергетике применялся для умягчения воды при относительно низких температурах (менее 20 °С). Следующим шагом стало применение комплексонов для коррекции водного режима котлов низкого давления (менее 0.5 МПа), в которых температура парообразования ниже температуры начала термического разложения комплексонов железа. Известен опыт применения растворов комплексонов и в атомной энергетике при эксплуатации парогенераторов двухконтурной АЭС низкого давления (0.2 МПа), работающей также при температурах, далеких от условий начала термического разложения комплексонов. В соответствии с результатами лабораторных и автоклавных исследований (см. раздел 3.4), в этих условиях осуществляется только растворение шлама в теплоносителе и очистка поверхностей конструкционных сталей без оксидирования их поверхности. По итогам промышленного применения комплексонов для химических отмывок (очисток) объектов теплоэнергетики и парогенераторов АЭС низкого давления Т. Х. Маргулова сделала следующий вывод ([5], стр. 77): «При низких температурах парообразования невозможно

создание оксидной пленки на перлитных сталях. Поэтому применение этих сталей для теплообменных поверхностей парогенераторов АЭС недопустимо, необходимо использование только аустенитной нержавеющей стали».

Образование оксидных пленок при термоллизе комплексонатов железа Т.Х. Маргулова с сотрудниками на эмпирическом уровне наблюдала в процессе обработки растворами трилона Б внутриконтурных поверхностей котлов сверхкритических параметров [5, 9]. В этих условиях достигались температуры, величина которых превышала температуру разложения вторичных комплексонатов железа и, соответственно, на поверхности перлитных сталей образовывались магнетитные пленки. К концу 70-х годов прошлого столетия параллельно с разработкой технологических решений по внедрению комплексонных режимов в теплоэнергетику и, отчасти, в атомную энергетику, были выполнены специальные экспериментальные исследования в обоснование комплексных технологий отмывки и термохимического оксидирования сталей одновременно с целью очистки поверхностей оборудования и снижения скорости их коррозии [5, 9].

В конечном итоге, результаты этих исследований и опытно-промышленных испытаний комплексонной обработки подтвердили возможность использования комплексонатов для создания оксидной пленки очень высокого качества в контурах котлов сверхкритических параметров.

Промышленные испытания направленного оксидирования внутриконтурных поверхностей котлов сверхкритических параметров, в частности, на ТЭЦ-11 Мосэнерго [5] подтвердили высокое качество защитных пленок, но при этом выявили ряд отрицательных моментов. В частности, ввод растворов комплексона в низкотемпературную часть пароводяного тракта привел к непрерывной отмывке «старых» оксидных отложений ПК и увеличенному выносу оксидов железа в котел. Кроме того, помимо комплексонатов железа, на низкотемпературных участках тракта образовывались комплексонаты солей жесткости (Ca^{2+} , Mg^{2+}), которые при $\text{pH} = 4.5\text{--}8.0$ (значения pH при осуществлении комплексонной обработки трилоном Б) разлагаются в водяном объеме котла с образованием шлама.

Более устойчивые к термоллизу комплексонаты кальция образуются при повышенных значениях pH . В этой связи, был разработан и вне-

дрен на ряде котлов сверхкритических параметров так называемый «комплексонно-щелочной водный режим», суть которого заключается в поддержании значения рН котловой воды чистого отсека в пределах 10.0–10.3 [6]. На практике данные значения рН создавались и поддерживались за счет совместного растворения в баке трилона Б и NaOH с дозированием раствора последнего в узел питания и дополнительной подачей раствора NaOH в добавочную обессоленную воду. Таким образом, в питательную воду вводили бинарный раствор четырехзамещенной соди ЭДТА и едкого натра. В связи с этим, такой коррекционный режим и был назван комплексонно-щелочным.

Освоение комплексонно-щелочного режима позволило значительно удлинить межпромысловый период для удаления железооксидных отложений с доведением его до периода между капитальными ремонтами. Осмотры испытанных котлов свидетельствовали о полном отсутствии шлама и об образовании равномерных железооксидных слоев по всем поверхностям котла, как обогреваемым, так и необогреваемым. Образование таких защитных пленок черного цвета позволило не проводить каких-либо специальных мер по консервации исследуемых котлов в стояночных режимах [5, 6].

С учётом успешного опыта применения комплексного водного режима в тепловой энергетике были предприняты попытки его адаптации и в атомной. Для первых контуров ВВЭР были рекомендованы два варианта обработки — периодическая и непрерывная [5]. В первом случае было рекомендовано применять растворы Трилона Б с концентрацией 200–300 мг/кг, в во втором — микроконцентрации 0.5–1.0 мг/кг комплексона. Для периодической обработки была рекомендована следующая технология:

- ввод комплексона в воду контура для обеспечения в ней его начальной концентрации 200–300 мг/кг;
- циркуляция раствора в течение 2.0–2.5 ч при температуре ~ 150 °С;
- последующий подъем температуры до рабочей (260–300 °С).

В процессе опытной реализации описанной выше технологии возник целый ряд непредвиденных обстоятельств. Во-первых, в условиях реакторного излучения невозможно было определить время перехода от первого этапа циркуляции при $t = 150\text{ °С}$ ко второму. В отсутствии радиации (в теплоэнергетике) переход ко второму

этапу должен начинаться при концентрации комплексона 25–30 мг/кг. В условиях радиации предохранить комплексон от радиолитического разложения невозможно уже при относительно низких температурах. На практике при проведении первых опытно-полупромышленных испытаний комплексонного режима на петле реактора МР ИАЭ им. И. В. Курчатова было зафиксировано полное разложение комплексона (радиолиз) уже на первом этапе обработки. Однако вторичные продукты радиолиза трилона Б в этот период продолжали ускорять скорость коррозии стали, вызывая дальнейший рост концентрации железа даже на первом этапе. Лишь при достижении постоянной температуры 280 °С на втором этапе произошло осветление проб воды и снижение концентрации железа до 2–5 мг/кг за счет его перехода в образовавшуюся магнетитную пленку [5]. При испытаниях на петлях реактора МР было выявлено три причины неприемлемости комплексонного ВХР в 1-х контурах ЯЭУ:

Во-первых, ускоренное радиационное разложение комплексона.

Во-вторых, при вводе Трилона Б в первые контура АЭС резко возросла активность теплоносителя за счет генерации ^{24}Na , имеющего «жесткое» γ -излучение.

В-третьих, в первых контурах ВВЭР происходило образование большого количества газообразных продуктов термолиза, для удаления которых было необходимо проведение дополнительных мероприятий.

В силу вышеизложенного, комплексонная обработка, как средство направленного оксидирования, в атомной энергетике не нашла практического применения. В теплоэнергетике на органическом топливе, где перечисленные выше проблемы или отсутствуют, или легче преодолеваются, на ряде ТЭС с котлами сверхкритических параметров в качестве штатных внедрены комплексонные и комплексонно-щелочные водные режимы [5, 6].

4.1.3. Направленное оксидирование внутриконтурных стальных поверхностей растворами комплексов железа (III) с оксигандами и опыт его практического применения

Как уже отмечалось в части 3, для термохимического образования на поверхности сталей оксидных пленок, но при существенно более

низких (по сравнению с обработкой комплексонами) температурах, необходимо создание условий для образования в водных средах, контактирующих с поверхностью сталей комплексов железа (III) с оксигигандами, обладающими меньшей термической устойчивостью. С точки зрения доступности и рабочего диапазона температур наибольший интерес представляют ацетатные и лактатные комплексы железа (III) [7, 11]. Железо(III) в продуктах растворения стали в кислородсодержащих ацетатных растворах существует преимущественно в виде трехядерного комплекса (см. раздел 3.4.5.2). Этот комплекс, доминирующий в широком диапазоне $pH > 4$ является практически единственным соединением, термохимические превращения которого при взаимодействии с перлитной сталью приводят к формированию на ее поверхности эпитаксического и топотаксического слоев Fe_3O_4 , в совокупности составляющих защитную оксидную пленку (в отличие от комплексонной обработки, при которой формируется только прочносцепленный с металлом топотаксический монослой).

Применение в качестве оксидирующего реагента ацетатов позволяет регулировать толщину топотоксического слоя изменением температуры (рис. 4.1).

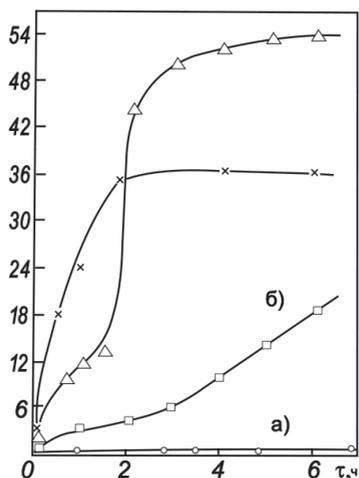
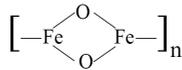


Рис. 4.1. Влияние температуры и продолжительности контакта образца стали 20 с раствором ацетата аммония на содержание железа в топотаксическом слое оксидной пленки T_{Fe} : а — 100 °С; б — 120 °С; в — 150 °С; г — 180 °С.

При 100 °С в исследованном интервале времени образования топотаксического слоя оксидной пленки не происходит (а), при 120 °С наблюдается медленный рост этого слоя во времени (б), при более высоких температурах топотаксический слой формируется через 1.5–3.0 ч обработки (в, г). Количество железа, оказавшегося в составе топотаксического слоя после завершения его формирования, достигает максимума при 180 °С. Таким образом, увеличение температуры резко снижает время, необходимое для образования топотаксического слоя.

Приведенные зависимости подтверждают ранее установленную схему формирования защитных оксидных пленок на поверхности сталей, включающую последовательные стадии: окисление образовавшихся ионов до трехвалентного состояния, растворение (ионизация) металла; образование комплексных соединений железа (III) с комплексообразователями в растворе; образование их ассоциатов с атомами железа в поверхностном слое стали; термолиз комплексов железа в составе ассоциатов с ростом температуры; образование оксидных пленок, на поверхности растворяющегося металла при температурах выше начала термического разложения комплексов железа в контактирующих со сталью растворах (в случае ацетатных комплексов ≥ 120 °С). В отличие от комплексонатов Fe(III) в процессе термолиза ацетатных комплексов железа (III) не происходит образования вторичных комплексообразующих агентов, увеличивающих на определенном этапе растворимость сталей. Образование оксидной пленки здесь начинается сразу же с момента термического разложения ацетатных комплексов Fe(III).

Гипотетически механизм такого участия может быть представлен следующим образом. Высвобождающееся в процессе термолиза ацетатных комплексов железо (III) при температурах свыше 120 °С практически мгновенно гидролизует с образованием полимерных продуктов гидролиза. Косвенным подтверждением этого предположения является наличие в электронных спектрах поглощения термолизированных при 180 °С в течение 2 ч растворов ацетата железа пиков $\lambda = 385$ нм, характерных для полимерных продуктов гидролиза Fe(III) [5, 6]. Образование зародышей Fe₃O₄ и дальнейший рост топотаксического и эпитаксического слоев оксидной пленки происходят уже в контакте с полимерными продуктами гидролиза по механизму, описанному в разделе 3.4.



Результатом такого взаимодействия является образование топотаксического слоя, выполняющего в составе оксидной пленки основную защитную функцию. Идеальный защитный слой, как известно [16], должен удовлетворять условию сплошности $2,5 > V_{\text{ок}} / V_{\text{Ме}} \geq 1$, где $V_{\text{ок}}$ — молекулярный объем оксида, из которого построена пленка, $V_{\text{Ме}}$ — молекулярный (атомный) объем металла, израсходованного на образование оксида.

В рассматриваемом случае топотаксический слой состоит из Fe_3O_4 [10], для которого отношение $V_{\text{ок}}/V_{\text{Ме}} = 0,92$, свидетельствует о наличии в топотаксическом слое некоторых отклонений от идеальной структуры, в результате чего формирование этого слоя сопровождается растворением металла и диффузией ионов Fe^{2+} по порам топотаксического слоя в раствор. Благодаря процессам гидролиза протифундировавшие из металла ионы Fe^{2+} при температурах выше 120°C могут образовывать на границе раздела фаз насыщенный раствор $\text{Fe}(\text{OH})_2$, который по реакции Шикорра превращается в эпитаксический слой Fe_3O_4 . По мере завершения формирования топотаксического слоя вынос ионов Fe^{2+} снижается, соответственно, уменьшается скорость роста эпитаксического слоя, и формирование обоих слоев оксидной пленки завершается практически одновременно, о чем свидетельствует выход на «плато» кривых в и г на рис. 4.1.

Ацетатные растворы с точки зрения оксидирования стальных поверхностей оказались привлекательны в двух аспектах. Помимо оксидирования поверхности стали при контакте с водными растворами представляет интерес эффект уноса ацетат-ионов с паром и открывающаяся при этом возможность оксидирования паром, что экспериментально подтверждено следующими экспериментальными данными. Методом ионной хроматографии достоверно установлено присутствие ацетат-ионов в конденсате пара кипящего раствора ацетата натрия [11]. Для проверки открывающихся при этом возможностей был выполнен специальный эксперимент. Над кипящим водным раствором CH_3COONa (8 г/кг) были подвешены образцы стали 20, покрытые слоем продуктов атмосферной коррозии (смесь

Fe_3O_4 , $\alpha\text{-Fe}_3\text{O}_4$, $\gamma\text{-FeOOH}$, рис. 4.2а). Через 6 ч обработки ацетатсодержащим паром на металлической поверхности происходит полное преобразование продуктов атмосферной коррозии в магнетит (Fe_3O_4) (рис. 4.2б). Полученные данные явились предпосылкой разработки технологии аэрозольного удаления эксплуатационных отложений с теплопередающих стальных поверхностей с одновременным оксидированием очищенного металла. Эта технология, с одной стороны, основана на различиях коэффициентов объемного расширения металла и находящихся на его поверхности отложений ПК при изменении температуры.

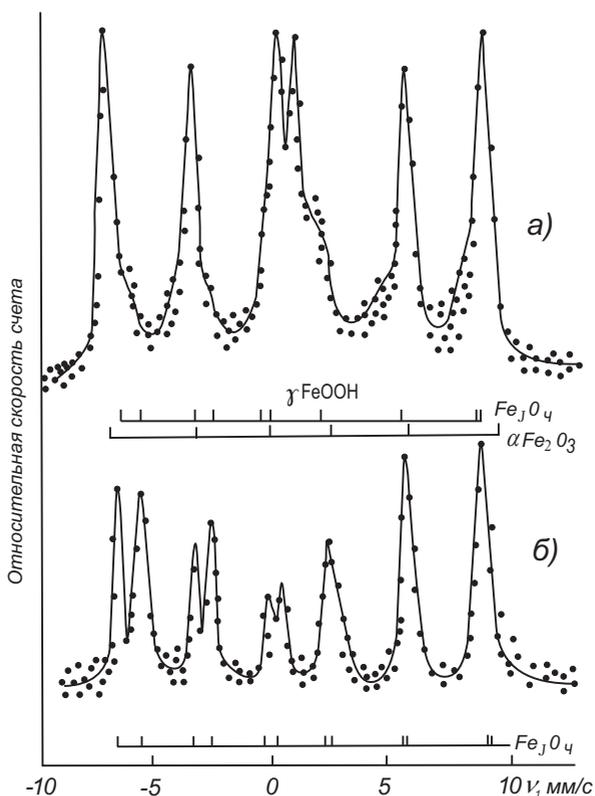


Рис.4.2. Мессбауэровские спектры на электронах конверсии поверхности образцов стали 20с продуктами атмосферной коррозии до (а) и после (б) 6 ч обработки ацетатсодержащим паром

В результате орошения поверхности металла, покрытой отложениями, водными растворами происходит ослабление адгезионных связей отложений с металлом и они удаляются с потоком раствора, применяемого для орошения [17, 18]. С другой стороны, при этом, исходя из описанного выше механизма образования защитных оксидных пленок на поверхности металла при ее контакте с ацетат-содержащим паром проводимое орошение поверхности сталей помимо эффекта удаления золовых отложений обеспечивает оксидирование отмытых поверхностей [13]. Высказанные соображения подтвердили результаты исследований, проведенных на реальных образцах труб конвективного пучка котла типа ДКВР с реальными эксплуатационными отложениями. Исследования фазового состава коррозионной составляющей отложений по методике, описанной ранее [15], показали, что она соответствует структуре магнетита (Fe_3O_4), в которой обнаружено присутствие в незначительных количествах [(5–10)%_{мас.}] соединений серы, образующихся за счет конденсации из пламени и дымовых газов капель смолистых продуктов неполного сгорания мазутов. Очистку внешней поверхности исследуемых образцов труб конвективного пучка проводили по следующей схеме. Поверхность с золовыми отложениями нагревали с внутренней стороны трубок до (200–220)°С. После нагрева на поверхность аэрозольным орошением с помощью пульверизатора наносили водный раствор ацетата аммония ($\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$).

После каждого орошения образцы повторно нагревали до 200 °С, после чего орошение повторяли.

Результаты лабораторных экспериментов показали, что оптимальными условиями аэрозольного удаления эксплуатационных золовых отложений с одновременным оксидированием очищенных поверхностей перлитных сталей являются: температура циклического нагрева (180–220)°С. Время одного цикла орошения очищаемой поверхности составляет не более 0.1 часа. Расход ацетата аммония для образования защитной оксидной пленки составляет ~0.1–0.25 г на 1 м² обрабатываемой поверхности. Гарантированное удаление золовых отложений обеспечивается за 3–5 циклов орошения очищаемой поверхности.

Экспериментальную проверку предложенного способа в промышленных условиях провели на низкотемпературном участке

конвективного пучка труб котла ДКВР. Нагрев труб до ~ 200 °С осуществляли пропуская через трубы теплоноситель от постороннего источника. Раствор с концентрацией ацетата аммония 0.1 г/дм³ периодически (5-кратное орошение) разбрызгивали в виде аэрозолей на очищаемые поверхности. На основании результатов визуального осмотра и анализа состояния поверхности вырезанных образцов труб конвективного пучка было зафиксировано отсутствие каких-либо остатков золовых отложений и наличие однородной по толщине оксидной пленки, что подтвердило исходные предпосылки, положенные в основу предлагаемой технологии, и результаты предварительных лабораторных исследований [13].

В результате проведенных промышленных испытаний установлено, что при обработке труб конвективного пучка орошением раствором ацетата аммония (10 – 20 кг раствора с концентрацией 100 мг/кг на 1 м² поверхности) при перепаде температур металла и раствора (180 – 200) °С происходит полное удаление золовых отложений с одновременным окислением очищенных поверхностей. Такая обработка не вызывает изменения балла зерна металла и не приводит к образованию термоусталостных трещин. Формирование защитной оксидной пленки на обработанных поверхностях позволяет продлить срок непрерывной эксплуатации котельного оборудования за счет сокращения плановых остановов на удаление золовых отложений и снижения вероятности развития местной коррозии под слоем таких отложений [13]. Ацетаты привлекательны еще и тем, что в процессе обработки происходит полное разложение ацетата аммония с образованием только газообразных продуктов— аммиака и углекислого газа [1].

Результаты, аналогичные полученным при проведении окисления по выше описанным технологиями комплексной и ацетатной обработки сталей наблюдаются и при использовании в качестве комплексобразователя молочной кислоты (HLact) (табл. 4.1) [19].

В табл. 4.1 приведена принципиальная схема промывки котельного оборудования растворами молочной кислоты с одновременным окислением промываемых поверхностей. Данная технология нашла применение на промышленных котлах типа ДЕ-10.

Таблица 4.1. Регламент внутриконтурной промывки с одновременным оксидированием поверхностей сталей энергетического оборудования композициями на основе молочной кислоты [19]

| Номер операции | Содержание операций | Контролируемые параметры |
|----------------|--|---|
| 1 | Разогрев до 80 °С заполненной водой оксидируемой полости энергетического оборудования | $pH_{\text{исх}} > [Fe]_{\text{исх}}^*$, температура |
| 2 | Подача в объем оксидируемой полости рабочего раствора молочной кислоты HЛact | $[Fe], [H\text{Lact}]_{\text{исх}}$ |
| 3 | Подъем температуры в объеме оксидируемой полости до 140 °С | Температура |
| 4 | Обработка внутренних поверхностей оксидируемой полости с циркуляцией раствора HЛact | $[Fe], [H\text{Lact}]$, температура |
| 5 | Снижение температуры в обрабатываемой полости до 90 °С | Температура |
| 6 | Подача в объем оксидируемой полости рабочего, раствора пероксида водорода H_2O_2 | $[H_2O_2]$, температура |
| 7 | Оксидирование внутренних поверхностей обрабатываемой полости раствором HЛact + H_2O_2 | $[Fe], [H_2O_2], [H\text{Lact}]$ |
| 8 | Слив отработанных растворов и промывка оксидированной полости энергетического оборудования водой высокой чистоты | – |
| 9 | Визуальный осмотр доступных участков оксидированных поверхностей после вскрытия обработанных полостей энергетического оборудования | Сплошность оксидных пленок, наличие (отсутствие) следов язвенной коррозии и др. |

* $[Fe], [H\text{Lact}], [H_2O_2], [Fe]_{\text{исх}}, [H\text{Lact}]_{\text{исх}}$ — текущие и исходные значения концентраций

Подача рабочих растворов из бака приготовления в котел осуществлялось по временной схеме циркуляционным насосом. Этим же насосом осуществлялась циркуляция промывных растворов по схеме: нижний барабан → насос → верхний барабан → опускные трубы → нижний барабан. Ход процесса промывки и оксидирования контролировался по результатам химического анализа промывных растворов на содержание Fe, HЛact, H_2O_2 . Общее время проведения отмытки и оксидирования внутренних поверхностей котла ДЕ-10 составило около 10 часов. В процессе обработки раствором молочной кислоты растворенное на начальных стадиях взаимодействия железо после добавления пероксида водорода переходит из раствора в образующуюся на поверхности сталей оксидную пленку. Добавляемые

в котел реагенты HCl и H_2O_2 в процессе обработки поверхностей стали практически полностью разлагаются, поэтому в отработанных растворах основным компонентом остаются продукты коррозии железа (взвеси твердых оксидов и гидроксидов). Это позволяет проводить слив отработанных растворов без обработки на шламовые поля. Визуальный осмотр внутренних поверхностей барабанов после осушения, как правило, показывает полное отсутствие коррозионных отложений. Наблюдается только плотно сцепленная с металлом оксидная пленка черного цвета. В воде заполнения обработанного по схеме, приведенной в табл. 4.1, котла ДЕ-10 в течение 3–5 наблюдений, заметного прироста концентрации железа в воде не наблюдалось, что свидетельствует о крайне низкой скорости коррозии оборудования такого котла после оксидирования даже в стояночных условиях [19].

В целом, результаты полупромышленных и промышленных испытаний комплексной обработки и обработки комплексобразующими реагентами свидетельствует об адекватности обоснования этих технологий на стадии предварительных исследований и возможности использования их результатов на других объектах тепловой энергетики.

4.1.4. Опыт промышленного применения направленного оксидирования внутриконтурных поверхностей растворами окислителей (O_2 , H_2O_2 , HNO_3)

4.1.4.1. Нейтральный кислородный водно-химический режим (НКВР)

Еще в 70-х годах прошлого века было неопровержимо доказано, что присутствие кислорода в воде высокой чистоты приводит к резкому снижению скорости коррозии перлитных сталей [20–25]. На тот период было установлено наличие порогового значения концентрации кислорода, начиная с которого проявляются его пассивирующие свойства. Для 80°C это значение составляет (0.4–0.6) мг/кг. С ростом температуры нижний предел концентрации O_2 уменьшается до еще более низких значений (0.03–0.05) мг/кг [20, 25, 26]. Верхняя граница допустимых «защитных» концентраций кислорода зависит от «чистоты» водного теплоносителя. Так для воды

с электропроводностью $\chi = 100$ мкСм верхняя граница допустимых концентраций O_2 составляет (5–6) мг/кг, а для $\chi = 0,1$ мкСм/см — (1–2) мг/кг [27]. В промышленности идея направленного окислорования обработкой стальных поверхностей растворами кислорода была реализована на прямоточных котлах сверхкритических параметров в виде нейтрального кислородного водного режима (НКВР) [28]. На энергоблоках, работающих с дозированием в контур газообразного кислорода (или воздуха), наблюдается (по сравнению с традиционным гидразин-аммиачным водным режимом) снижение количества рыхлых отложений в котлах и турбине, рост длительности фильтроциклов, снижение скорости коррозии углеродистых сталей в конденсатно-питательном тракте (КПТ) [26, 28]. Вопрос о необходимости и целесообразности внедрения НКВР в отечественную атомную энергетику долгое время дискутировался [29–32], несмотря на положительный опыт применения дозирования кислорода в контурах зарубежных АЭС с кипящими реакторами [34]. Это было связано с имеющимися отличиями в тепловых схемах РБМК и ВWR (отечественного и зарубежных реакторов кипящего типа). Прежде всего, это касается отношения площадей внутренних поверхностей различных конструкционных материалов в КПТ. В первую очередь речь идет об относительной площади поверхности перлитных сталей по отношению к площади аустенитных. Это соотношение в РБМК составляет около 0,5, а в ВWR – до 0,9. Поэтому при введении O_2 в конденсатно-питательный тракт РБМК снижение массового выноса продуктов коррозии в реактор меньше, чем в случае ВWR. Кроме того, не до конца было выяснено влияние кислорода на скорость коррозии циркониевых сплавов, нержавеющей сталей, прочности сварных соединений. Отрицательная роль избыточных концентраций кислорода на коррозию циркония и его сплавов к тому времени была уже хорошо известна [35]. Образующийся при этом на поверхности металла слой оксида циркония ZrO_2 белого цвета, в отличие от нестехиометрического ZrO_{2-x} черного цвета не обладает защитными свойствами против дальнейшей коррозии металла. Это явление известно под названием «побеление твэлов», приводящего к постепенному осыпанию ZrO_2 и его накоплению в «калачах» подреакторного пространства РБМК, что ухудшает гидродинамику

потоков теплоносителя КМПЦ и приводит к росту мощности радиационных полей в посещаемых помещениях.

Определенную настороженность вызывали отмеченные в литературе случаи язвенной коррозии углеродистых сталей при низких температурах (< 100 °С) и высоких концентрациях кислорода (>1 мг/кг) [33]. Оказалось также, что «кислородные» оксидные пленки, проявляя свои достаточно хорошие защитные свойства при высоких температурах [(100–300) °С] в движущихся потоках, имеют низкую эффективность защитного действия против стояночной коррозии [22, 33, 36]. Эффективным решением в этом случае оказалось предложение авторов [33] сочетать оксидирование с последующим ингибированием оксидированных поверхностей металла, что позволило снизить скорость общей коррозии углеродистых сталей в обессоленной кислородосодержащей воде даже при низких температурах на порядки.

В итоге дискуссии для промышленных испытаний НКВР в КМПЦ РБМК были обоснованы оптимальные концентрации O_2 на уровне (50–300) мкг/кг при электропроводимости обессоленной воды $\chi \leq 0,5$ мкСм/см [27, 29, 30, 31].

Проведенные по хроматографической методике [38] экспериментальные определения концентраций растворенного кислорода в основных потоках теплоносителя на нескольких работающих в стационарных режимах энергоблоках РБМК показали (табл. 4.2), что его содержание в конденсате до деаэратора в случае РБМК-1500 примерно в 5 раз выше, чем в РБМК-1000.

Таблица 4.2. Концентрации растворенного кислорода в основных потоках теплоносителя РБМК-1000 и РБМК-1500

| Точка отбора пробы | РБМК-1000 | РБМК-1500 |
|--|------------|--------------|
| Конденсат на входе в конденсатоочистку | 40 ± 5 | 170 ± 30 |
| Конденсат на выходе из конденсатоочистки | 40 ± 5 | 170 ± 30 |
| Конденсат до деаэратора | 40 ± 5 | 180 ± 30 |
| Питательная вода | 20 ± 5 | 20 ± 5 |
| Вода КМПЦ | 40 ± 5 | 20 ± 5 |

В питательной воде за деаэратором и в воде КМПЦ (вода барабан-сепаратора) содержание кислорода для обоих типов канальных

реакторов находится на уровне 0.2–0.4. Иными словами, на участке конденсатно-питательного тракта от конденсаторов до деаэратора в РБМК-1500 естественным образом реализуется НКВР. А на аналогичных участках конденсатно-питательного тракта РБМК-1000 нормы НКВР достигаются только путем специального дозирования необходимых количеств O_2 из баллонов на всас конденсатных насосов.

Дозирование газообразного кислорода в контура АЭС с реакторами кипящего типа (ВВР) и с реакторами канального типа (РБМК) было внедрено на ряде зарубежных и отечественных станций [24, 29, 34, 39, 40]. Как технологически более удобный способ введения кислорода было предложено в контур энергетической установки осуществлять дозирование растворов пероксида водорода (H_2O_2) [39]. На тот период времени считалось, что пероксид водорода сам не участвует в формировании оксидных пленок, а является только источником кислорода, высвобождающегося при его разложении при повышенной температуре:



Результаты исследований, приведенных в разд. 3.4, свидетельствуют о том, что при наличии сходства последствий дозирования кислорода и пероксида водорода существуют и различия. Оба реагента проявляют свои защитные свойства по отношению к перлитным сталям только в воде высокой чистоты, их пассивирующее действие проявляется, начиная с некоторых «пороговых» концентраций. При обработке поверхности перлитных сталей растворенным кислородом и пероксидом водорода количество образующейся на поверхности стали оксидной защитной пленки во времени увеличивается по параболическому закону

$$m(\tau) = k\sqrt{\tau}, \quad (4.2)$$

где $m(\tau)$ —масса или толщина оксидной пленки; k —соответствующий коэффициент пропорциональности; τ —время.

Качество оксидных пленок на перлитных сталях как при обработке кислородсодержащей водой, так и растворами H_2O_2 зависит от скорости движения (перемешивания) контактирующей со сталью среды: в застойной воде пленки получаются с наихудшими защитными свойствами. Для кислорода и пероксида водорода характерно, что образующиеся в их присутствии оксидные пленки на перлитных сталях

хорошо защищают металл от дальнейшей коррозии только в той среде, в которой они образовались. Как следствие, после формирования оксидных пленок необходимо постоянное дозирование O_2 и (или) H_2O_2 для поддержания защитных свойств этих пленок. Резкое изменение внешних условий вызывает перестройку «кислородных» и «пероксидных» пленок, часто приводящую к потере ими защитных свойств. И наконец, увеличение температуры способствует улучшению качества оксидных пленок. Наряду с отмеченными аналогиями, проявляются и отличия, на которые впервые обратила внимание Т. Х. Маргулова [28, 41]. Она заметила значительное превышение концентрации растворенных форм железа в контактирующих с перлитными сталями растворах H_2O_2 по сравнению с кислородсодержащей водой и предположила возможность образования в этих условиях пероксокомплекса Fe(III), термическое разложение которого в контакте с перлитными сталями и приводит к формированию оксидных пленок. Этот процесс Т. Х. Маргулова назвала, «как процесс принудительного образования оксидных слоев, происходящий в результате термического и радиационно-химического разложения (радиолиза) комплексов и комплексонатов железа при обязательном контакте с исходным конструкционным материалом» [41]. В конкретном случае растворов H_2O_2 речь шла [28, 41] о возможности образования в этих условиях пероксокомплекса Fe(III), термическое разложение которого в контакте со сталями и приводит к формированию оксидных пленок.

Более детальные автоклавные исследования механизмов образования оксидных пленок (см. раздел 3.4) в целом подтвердили предположение Т. Х. Маргуловой. Одновременно они позволили доказать существование аквагидропероксокомплексов Fe(III) и показать, что роль пероксида водорода проявляется в стабилизации железа (III) в виде более однородных по размерам полимерных акваперекиснооксигидропероксокомплексов, термолиз которых в контакте с поверхностью сталей приводит к формированию прочно сцепленных оксидных пленок, обладающих лучшими защитными свойствами, по сравнению с «кислородными».

Как было показано в разделе 3.4, добавление пероксида водорода в начальные моменты времени вызывает ускоренное растворение перлитных сталей (например, в присутствии H_2O_2 скорость растворения стали 20 в 1.5–2 раза выше, чем в кислородсодержащей

воде [12]). Но во времени скорость растворения стали 20 в контакте с растворами H_2O_2 падает быстрее, чем в кислородсодержащей воде, так что уже через один час контакта скорости растворения сравниваются, а через 100–200 часов контакта скорость растворения перлитной стали в контакте с растворами пероксида водорода в 2–3 раза ниже скорости растворения в обессоленной кислородсодержащей воде [42].

Поскольку защитные свойства пленки определяются, в первую очередь, ее топотактическим подслоем, примыкающим непосредственно к металлу, из диффузионной модели процесса следует необходимость того, чтобы в первый момент контакта растворов с металлом концентрация окислителей (O_2 , H_2O_2) в них была достаточной для создания встречного диффузионного потока окислителей потоку ионов Fe^{2+} от поверхности металла с тем, чтобы создать максимально однородные первые слои оксидной пленки для блокирования активных центров растворения. В дальнейшем при эксплуатации ЯЭУ концентрации окислителей могут быть снижены с учетом уменьшения потока растворяющегося металла в объем теплоносителя.

Так, во время испытаний НКВР в условиях конденсатно-питательного тракта 4-го энергоблока ЛАЭС (1982 г.) в низкотемпературный участок (от конденсатоочистки до деаэрата) на всас конденсатного насоса II ступени (КН-II) кислород дозировался из баллонов из расчёта поддержания его концентрации на уровне (50–360) мкг O_2 /кг. На высокотемпературном участке КПП газообразный кислород подавался из баллонной рампы в общий всасывающий коллектор питательного насоса до создания концентрации кислорода в питательной воде на уровне (50–80) мкг O_2 /кг. Анализ результатов испытаний НКВР на ЛАЭС выявил тенденцию к незначительному снижению выноса продуктов коррозии железа из конденсатного тракта в деаэратор после организации дозирования газообразного кислорода на всас насоса КН-III [27]. При этом фазовый состав взвешенных твердофазных продуктов коррозии до и после точки ввода газообразного кислорода практически не изменился. Ввиду незначительности полезного эффекта от дозирования газообразного кислорода и значительных финансово-экономических и трудовых затрат на ведение НКВР этот режим на ЛАЭС не получил развития. В то время как на двух энергоблоках Игналинской АЭС с реакторами РБМК-1500, где, как

указано выше, НКВР реализуется естественным образом и не требует каких-либо дополнительных затрат для его ведения, вынос продуктов коррозии с образцов-свидетелей из стали 20 из конденсатного тракта в деаэратор не менее, чем в 5 раз ниже аналогичного показателя для КПТ АЭС с РБМК-1000. При этом вынос продуктов коррозии в КМПЦ с питательной водой для РБМК-1500 и РБМК-1000 одинаковы, что логично связать с близкими значениями концентраций кислорода за деаэратором для обеих систем [30].

Положительные результаты влияния повышенной до 200 мкг/кг концентрации растворенного кислорода также получены на кипящем реакторе ВК-50 [43]. По сравнению с нейтральным бескоррекционным ВХР введение дозирования кислорода привело к значительному снижению концентрации продуктов коррозии в питательной и реакторной воде. Также отмечается снижение мощности дозы в зоне обслуживания остановленного реактора вдвое при переходе от бескоррекционного водного режима на НКВР.

Анализ литературных данных показывает, что наиболее интенсивно НКВР внедрялся в практику в 70-х—80-х годах прошлого столетия. тогда же были попытки использовать для окислирования внутриконтурных поверхностей дозирование H_2O_2 в КПТ кипящих реакторов [44]. Однако наиболее широкое применение пероксид водорода нашел в качестве оксиданта в технологиях предпусковых промывок и очисток контуров ЯЭУ.

4.1.4.2. Предпусковые промывки контуров

Как уже отмечалось в 4.1.1. перед пуском любой ЯЭУ необходимо принимать во внимание наличие послемонтажных внутриконтурных загрязнений конструкционных материалов продуктами атмосферной коррозии. На начальном этапе развития атомной энергетики для удаления этих загрязнений применялись длительные промывки водой высокой чистоты. Причём критериями завершения промывок являлись такие показатели качества воды на выходе из промываемого контура, как общее солесодержание, концентрация хлорид-ионов и наличие взвешенных частиц. Подобные промывки требовали больших затрат времени, энергии и ВВЧ. При этом если возникал временной разрыв между промывкой контура и пуском ЯЭУ, внутриконтурные поверхности конструкций, выполненных из сталей перлитного

класса, успевали покрыться слоем рыхлых продуктов коррозии железа, не обладавших защитными свойствами по отношению к покрытому ими металлу [4, 18].

В качестве реагента двойного назначения (как окислитель ионов Fe^{2+} и как стабилизатор гидролиза $\text{Fe}(\text{III})$) на стадиях образования наночастиц аквапероксогидроксикомплексов железа (III) (см. раздел 3.4) растворы пероксида водорода нашли наиболее широкое применение в технологиях послеремонтных и послемонтажных промывок для обеспечения технологических операций направленного окислирования внутриконтурных поверхностей после их очистки от отложений [1, 45–47]. Окислирование сталей растворами пероксида водорода требует наибольшего времени по сравнению со всеми рассмотренными выше методами, но несомненным преимуществом окислирования растворами H_2O_2 является относительно невысокая температура обработки, что позволяет реализовать соответствующие технологии промывки при атмосферном давлении [1]. Однако, как уже упоминалось ранее, пероксид водорода, обладая свойствами слабой кислоты и слабого основания, самостоятельно не способен создать необходимое количество активных центров на поверхности стали, необходимых для формирования защитных магнетитных пленок, поэтому окислирование H_2O_2 необходимо совмещать с травлением поверхности стали слабыми или разбавленными сильными кислотами [48]. Кроме того, необходимо учитывать, что наивысший эффект по защите металлов от коррозии достигается при сочетании окислирования с последующей обработкой оксидной пленки раствором ингибитора для снижения скорости коррозии металла по порам оксидного слоя [1, 45].

Типичным примером практической реализации технологии пероксидного окислирования, учитывающей все сказанное, явилась разработанная НИТИ, ВНИПИЭТ и ВНИИАЭС малоотходная технология послемонтажной подготовки внутренних поверхностей конденсатно-питательных трактов энергоблоков с реакторами РБМК-1000 и РБМК-1500.

Технология включает следующие стадии [1]:

- «травление» поверхности раствором HNO_3 с целью очистки поверхности и накопления в растворе растворимых форм продуктов коррозии с последующим вводом H_2O_2 ;

- формирование магнетитного слоя, плотно сцепленного с поверхностью;
- ингибирование оксидированных поверхностей раствором NaNO_2 .

В табл. 4.3 приведен типовой регламент технологии послемонтажной промывки конденсатно-питательного тракта АЭС с реактором РБМК-1500 с применением композиции на основе растворов азотной кислоты и пероксида водорода с концентрациями компонентов 100 мг/кг.

Таблица 4.3. Регламент технологии послемонтажной подготовки внутренних поверхностей КПП РБМК-1500

| Технологические операции и порядок их проведение |
|---|
| 1. Травление 1.1. Заполнение контура водой первичного заполнения, нагрев до 95 °С 1.2. Введение HNO_3 1.3. Обработка HNO_3 в течение 1 часа при циркуляции 1.4. Обработка раствором HNO_3 без циркуляции |
| 2. Формирование оксидной пленки 2.1. Введение H_2O_2 2.2. Циркуляция раствора $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$ в течение 1 часа 2.3. Расхолаживание контура до комнатной температуры, выведение остаточных реагентов и железосодержащих продуктов на ионитовых фильтрах или путем замены воды |
| 3. Ингибирование 3.1. Ввод NaNO_2 3.2. Циркуляция раствора NaNO_2 3.3. Замена воды в контуре или выведение NO_2 на анионитовом фильтре до норм качества воды первичного заполнения |

Примечание. Работы по п. 3.3 проводятся непосредственно перед вводом установки в действие.

Оба реагента, применяемых в вышеупомянутой технологии, являются относительно недорогими и доступными и не приводят к образованию экологически опасных отходов, так как вводимые реагенты и находящиеся в растворах продукты их взаимодействия с поверхностью сталей полностью выводятся на штатном оборудовании конденсатоочистки без нарушения ее работоспособности, а очищенная вода пригодна к дальнейшему использованию при эксплуатации энергоблока. При последующем обследовании внутриконтурных поверхностей после полугодового перерыва было обнаружено, что на стальных поверхностях сохранилась плотно сцепленная с металлом

оксидная пленка, что позволяет рекомендовать подобные технологии предпусковых промывок в качестве штатной процедуры для всех энергоблоков, а не только для РБМК.

В результате проведенной по регламенту табл. 4.3 химической послемонтажной подготовки на внутренних поверхностях КПП РБМК-1500 была сформирована прочно сцепленная с металлом защитная оксидная пленка черного цвета из магнетита. Содержание железа в исходной промывочной воде до ввода реагентов находилось на уровне 1600 мкг/кг, электропроводимость $\chi = 10$ мкСм/см, концентрация хлорид-ионов $[Cl^-] = 15$ мкг/кг, значение $pH = 7.6$. В процессе проведения химической промывки максимальные значения концентраций железа в растворах композиций $H_2O + HNO_3 + H_2O_2$ достигали 30–35 мг/кг, значения pH были на уровне 3.9–4.6. На этапе выведения примесей продуктов взаимодействия композиций с поверхностью сталей на конденсатоочистке за 7 часов были достигнуты следующие значения параметров качества контурной воды: $[Fe] = 200$ мкг/кг; $pH = 6.8$; $\chi = 1.8$ мкСм/см.

По окончании химической подготовки внутриконтурных поверхностей КПП была проведена его консервация путем ввода в контур нитрита натрия до концентрации 20 мг/кг. В таком состоянии КПП находился около 7 месяцев, в течение которых на энергоблоке проводились пусконаладочные работы. Перед энергопуском был комиссионно проведен осмотр внутренних поверхностей одного из деаэраторов, подвергнутых послемонтажной промывке композициями $H_2O + HNO_3 + H_2O_2 + NaNO_2$. Несмотря на неоднократные опорожнения и заполнения водой высокой чистоты комиссия зафиксировала полную сохранность прочно сцепленной оксидной пленки черного цвета, поверх которой наблюдали пятна тонких неравномерно распределенных слоев вторичных продуктов коррозии рыжего цвета, легко удаляемых тампоном. Следов язвенной коррозии не обнаружено.

Таким образом, направленное оксидирование стальных поверхностей, разработанное на принципах управления процессами химических превращений ПК в контактирующих с металлом растворах и блокирования «активных» центров растворения металла с образованием зародышей магнетита, имеет не только теоретическое значения для более полного понимания механизмов гетерогенного

взаимодействия в замкнутых системах «сталь — водные среды», но и открывает широкие возможности для практического применения в химических технологиях, ориентированных на решение проблем в атомной энергетике на различных этапах жизненного цикла энергоблоков.

4.2. Очистка 1-х контуров ЯЭУ от радиоактивных загрязнений

4.2.1. Общие предпосылки поиска способов повышения эффективности технологий удаления радиоактивных загрязнений из 1-х контуров ЯЭУ

Обеспечение расчетного ресурса работы, повышение безопасности и надежности оборудования первых контуров ядерных энергетических установок (ЯЭУ) в значительной мере определяются поддержанием оптимального водно-химического режима (ВХР) теплоносителя, обеспечивающего минимальное содержание в контуре эксплуатационных загрязнений. К таким загрязнениям, образующимся в процессе работы ЯЭУ, в первую очередь, относятся продукты коррозии (ПК) конструкционных материалов, содержащие в своем составе радионуклиды различного происхождения [40–52]. Последние включают как активированные продукты коррозии (АПК) — радионуклиды Cr, Mn, Fe, Co, Zr, Nb и т.д., так и долгоживущие радиоизотопы, относящиеся к числу нелетучих продуктов деления (НПД) — радионуклиды Sr, Te, Ba, La, Ce и т.д., а, кроме того, продукты размыва топливной композиции — радионуклиды U, Np, Pu и Am, если имела место разгерметизация оболочек твэлов [53]. Удаление эксплуатационных загрязнений из первого контура является важнейшей задачей, поскольку именно они, осаждаясь на поверхностях внутриконтурного оборудования, определяют тепловой режим работы твэлов и дозовые нагрузки на персонал в период проведения профилактических и ремонтных работ. Традиционным решением проблемы удаления из 1-х контуров ЯЭУ АПК с ассоциированными с ними НПД являются технологии химической дезактивации [54]. При этом проблема усугубляется по мере роста в мире числа объектов с ЯЭУ.

По данным МАГАТЭ в начале нового тысячелетия, число АЭС, срок эксплуатации блоков которых достиг 30–40 лет, составляет более 50. Высокая доля в стоимости электроэнергии капитальных затрат на строительство АЭС привела к необходимости продления проектного ресурса АЭС первого поколения [55]. По мере увеличения срока службы АЭС объем работ по техническому обслуживанию растет, а нормы предельно допустимых доз облучения персонала снижаются, что вызывает необходимость периодического удаления радиоактивных загрязнений, поэтому периодическая дезактивация оборудования первого контура является одним из важных условий обеспечения безопасной эксплуатации ЯЭУ и повышения конкурентной способности атомной энергетики в целом [56].

Практика эксплуатации АЭС показывает, что типичные уровни излучения от оборудования и трубопроводов водоохлаждаемых реакторов после нескольких лет эксплуатации доходят до 200 мбэр/ч и более. В этих условиях рабочее время их обслуживания должно составлять всего 25 ч в год. Но иногда требуется проводить работы с оборудованием, мощность дозы от которого доходит до 1–3 бэр/ч. В этих условиях допустимое время ремонта оборудования составляет всего от 2 до 5 ч в год [57]. Отсюда следует, что количественный состав ремонтного персонала зависит не только от числа рабочих мест, но и от мощности дозы излучения на рабочих местах. В качестве примера можно привести данные из опыта эксплуатации АЭС «Линген» (ФРГ), где ремонт парогенератора (γ -доза более 1 бэр/ч) продолжался 7 мес, а суммарная доза облучения составила 300 бэр. Устранение протечки в ГЦН на той же АЭС заняло 40 дней, а суммарная доза облучения при этом 55 бэр. Эти же работы в отсутствие облучения могли быть выполнены в течение нескольких дней и значительно меньшим (в 5–10 раз) количеством рабочих. На АЭС «Библис» (ФРГ) суммарная доза за ремонт и ревизию блока составила 348 бэр, что соответствует 70–80 % обще-годовой интегральной дозы. На АЭС «Гундреминген» еженедельная индивидуальная доза при эксплуатации составляла 20–30 мбэр, а при ремонте она возрастала до 200–300 мбэр.

В США, например, если необходимо выполнить работы, связанные с получением 300–400 бэр (ремонт одного энергоблока АЭС в период ежегодной остановки требует около 400 бэр), то по существующим нормам такие работы не могут быть выполнены персоналом

станции. Для этих целей привлекается дополнительный персонал, который по численности в 2–3 раза превышает эксплуатационный. Такое увеличение численности на одно рабочее место вызвано необходимостью из-за ограничения по дозовым нагрузкам привлекать поочередно несколько квалифицированных специалистов. На большинстве АЭС США эксплуатационный персонал получает в среднем индивидуальные дозы в 2–3 раза ниже предельной годовой из-за необходимости иметь резерв на непредвиденные работы. Последнее обстоятельство часто бывает определяющим. В частности, в течение 1973 г. при ремонте АЭС «Индиан-Пойнт» (работает с 1962 г.) облучению подверглись 2998 человек, которые получили суммарную дозу 5134 бэр, т.е. в среднем 1.7 бэр на человека [58]. По опыту эксплуатации 24 блоков АЭС с реакторами кипящего типа фирмы «Дженерал электрик» суммарной мощностью более 10 000 МВт средняя индивидуальная доза облучения постоянного персонала в 1972 г. составляла 2–3 бэр/год.

Увеличение дозозатрат, необходимых при обслуживании реакторного оборудования, отрицательно сказывается на экономике АЭС, поэтому при проектировании АЭС с газографитовыми реакторами в Великобритании выполняется требование, чтобы ежегодная доза облучения составляла не более 90 бэр на блок [59].

По данным французских экономистов, сокращение дозозатрат на 100 бэр в год дает экономию от 2 до 20 млн. франков в результате уменьшения количества привлекаемого персонала [59]. По расчетам экономистов США доза 1 бэр на человека (для АЭС, введенных после 1970 г.) обходится примерно в 5000 долл. [60]. Канадские специалисты считают, что на мероприятия, приводящие к снижению облучения в год на 1 бэр, необходимо затрачивать до 16 000 долл. [61].

Все вышеприведенные сведения относятся к начальному периоду освоения атомной энергии — к 60–80 гг. 20-го века. Но некоторые из созданных в тот период АЭС продолжают функционировать до настоящего времени и проблема увеличения дозовых нагрузок на персонал только усугубляется. Как показывает анализ статистических данных по эксплуатации реакторов LWR в США, ежегодная средняя на энергоблок коллективная доза профессионального облучения на АЭС возросла с 178 бэр в 1969 г. до 530 бэр в 1977 г., при этом ежегодная

удельная коллективная доза превышала 1000 бэр/(ГВт-год). Это объясняется тем, что в контуре теплоносителя скапливаются радиоактивные продукты коррозии, коллективная доза облучения персонала растет с увеличением срока эксплуатации энергоблока. Стремление снизить коллективную дозу, абсолютное значение которой характеризует радиационную обстановку при проведении основного объема работ по техническому обслуживанию и ремонту, вызывает необходимость планомерной разработки мероприятий, уменьшающих радиационное воздействие на персонал [63], в число которых входит совершенствование технологий дезактивации оборудования 1-го контура ЯЭУ.

Несмотря на многолетние поиски способов усовершенствования последних, их возможности до конца не исчерпаны, также как и возможности поиска альтернативных решений в плане повышения радиационной безопасности для персонала, обслуживающего ЯЭУ. Одной из таких альтернатив является, так называемая, «дезактивация на ходу» — выведение активированных продуктов коррозии АПК и ассоциированных с ними НПД из теплоносителей на работающем реакторе [64].

Идея «безреагентной» дезактивации с использованием эффектов перераспределения эксплуатационных загрязнений в контурах АЭС при изменении режимов их работы с целью периодического выведения части загрязнений из контуров уже нашла практическое применение. В [65, 66] показано, что регулярное использование так называемых «безреагентных» возмущений в I контурах АЭС или дезактиваций «на ходу» позволяет, несмотря на их сравнительно низкую эффективность на начальном этапе разработки подобных технологий по сравнению с полномасштабными дезактивациями контуров с использованием растворов химических реагентов, значительно снизить рост мощности экспозиционных доз гамма-излучения от оборудования в процессе эксплуатации и поддерживать его на относительно низком уровне в течение кампании реактора. Экспериментальное подтверждение сказанному можно найти в [67–72].

Для реализации любого из названных подходов с целью повышения эффективности выведения АПК из первых контуров потребовались детальные исследования закономерностей образования

и массопереноса ПК в контурах ЯЭУ различных типов. Для выяснения общей динамики изменения содержания ПК в теплоносителях 1-х контуров ВВЭР были обобщены результаты наблюдений за изменениями в них среднемесячных значений концентрации железа в теплоносителях за длительные промежутки времени параллельно на нескольких АЭС: 1–4 блоков Кольской АЭС (1995–1998 гг.), 1–4 блоков Балаковской АЭС (1995, 1998, 1999 гг.) и 1–2 блоков Калининской АЭС (1992–1997 гг.). На рис. 4.3 представлена зависимость среднемесячных значений концентрации железа в теплоносителях, усреднённых по всем перечисленным энергоблокам, как функция рН теплоносителя на момент отбора пробы.

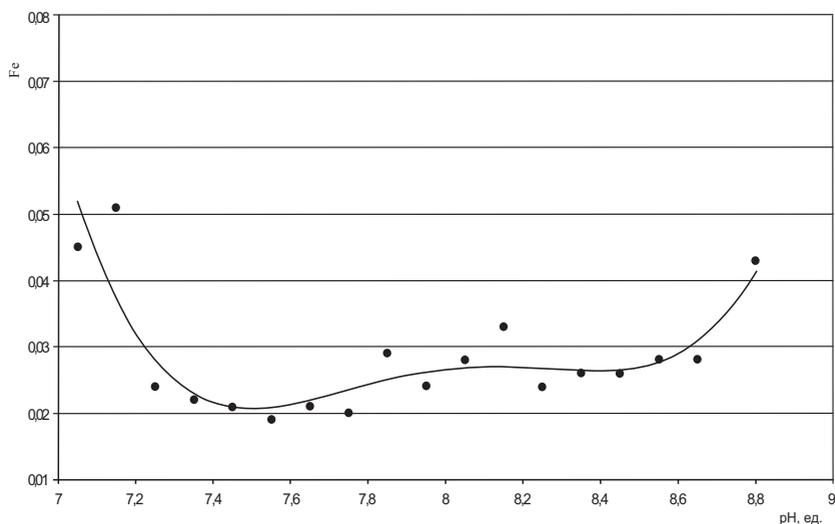


Рис. 4.3. Усредненные среднемесячные значения концентрации железа в теплоносителях 1-х контуров ВВЭР. Приведены обобщенные данные по: 1–4 блокам Кольской АЭС (1995–1998 гг.); 1–4 блокам Балаковской АЭС (1995, 1998, 1999 гг.); 1 и 2 блокам Калининской АЭС (1992–1997 гг.) при работе станций на постоянных уровнях мощности.

Учитывая, что АЭС преимущественно функционируют в стационарных режимах работы реактора, можно заметить, что при работе ядерного реактора в стационарных режимах на постоянных уровнях мощности концентрация ПК в теплоносителях 1-х контуров ВВЭР на всех АЭС остается практически на постоянном уровне.

Учитывая, что на рис. 4.2 приведены значения концентрации железа в теплоносителях различных энергоблоков с отличающейся предысторией и временем эксплуатации, можно утверждать, что эти значения не зависят от общего количества ПК, накопленных в контурах за время их эксплуатации. Объяснением подобного постоянства может служить установление в контурах работающих ЯЭУ динамического равновесия в распределении ПК между теплоносителем и их твёрдофазными отложениями на поверхностях внутриконтурного оборудования. Аналогичное постоянство концентрации ПК в теплоносителе при стационарных режимах работы реактора зафиксировано и на стендовой ЯЭУ транспортного назначения КВ-1 с ВВЭР, которая была выбрана в качестве постоянного объекта исследования. При выполнении этих исследований было замечено, что постоянство концентрации ПК в теплоносителе нарушается после любых отклонений от стационарных условий в 1-м контуре. Эти изменения происходят в форме «всплесков» содержания ПК в теплоносителе во время переходного режима и отчетливо фиксируются по изменению в теплоносителе удельной активности радионуклидов, входящих в группу АПК. При этом под переходными подразумеваются любые режимы работы реактора, связанные с изменением его термо- и гидродинамических параметров (увеличение или снижение мощности реактора, пуск или останов циркуляционных насосов первого контура. Любой из них вызывает «сброс» в теплоноситель наносной части отложений с поверхностей оборудования 1-го контура, включая оболочки твэлов, что и проявляется в виде «всплеска» в теплоносителе активности радионуклидов. Эти результаты явились не только подтверждением отмечавшихся и ранее «всплесков» активности АПК в теплоносителях 1-х контуров ЯЭУ. Условия полномасштабного экспериментального стенда позволили детально исследовать влияние на массообменные процессы в 1-м контуре различных переходных режимов.

На рис. 4.4 представлены результаты статистической обработки значений удельных активностей радионуклидов АПК и «нелетучих» продуктов деления (НПД) в теплоносителе при различных переходных режимах, реализованных при одинаковом уровне загрязнения контура ими.

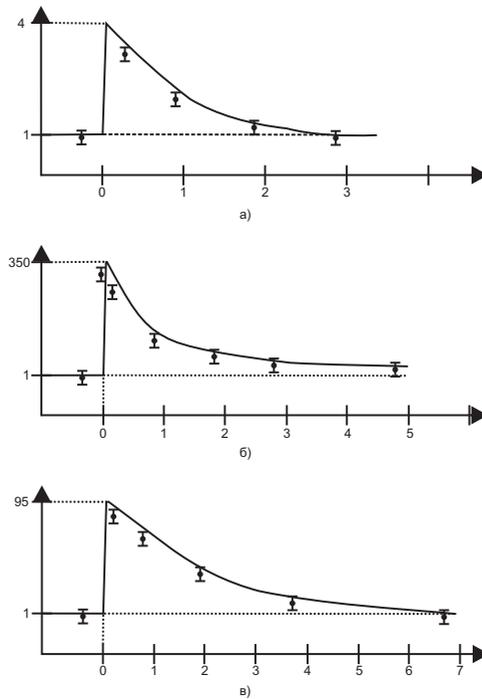


Рис. 4.4. Изменение удельной активности радионуклидов АПК и НПД в теплоносителе после переходных режимов: *а*)—переход реактора с уровня мощности 30 % Рн на уровень 20 % Рн; *б*)—останов реактора с уровня мощности $P = 80\%P_n \rightarrow P = 0\%P_n$; за $t = 0$ принято время сброса аварийной защиты; *в*)—Переход реактора из режима ЕЦ в режим с включёнными ЦНПК.

Экспериментальные данные по удельной активности радионуклидов в теплоносителях в любой момент времени после переходного режима— A_t , представленные на рис. 4.3, нормированы на значение их удельной активности в пробе теплоносителя, отобранной за один час до начала переходного режима A_{t-1} . В качестве характеристического параметра процесса выбрана величина $n = A_t/A_{t-1}$.

Величина n , асимптотически стремящаяся к единице—правые ветви кривых на рис. 4.3 (а, б и в) свидетельствует о том, что частицы рыхлых коррозионных отложений, перешедшие после «всплеска» во взвешенное состояние, снова осаждаются на внутриконтурных поверхностях, включая их повторное осаждение на оболочках твэлов и(или) выведение на фильтрах очистки. В целом, если амплитуда

«всплеска» зависит от природы переходного режима работы реактора и свидетельствует о силе его воздействия на поверхностные отложения, то характер спада является функцией обобщенной постоянной вывода примесей из теплоносителя за счет осаждения на поверхностях и работы фильтров очистки теплоносителя.

Математическое моделирование процесса распределения загрязнений между отложениями на поверхностях и штатными фильтрами очистки теплоносителя показало, что удовлетворительное совпадение расчетных и экспериментальных данных достигается при значениях постоянной осаждения (O) радионуклидов, как минимум, на порядок превышающей значение постоянной очистки теплоносителя (Φ) штатными фильтрами, т.е. при $O \geq 10 \Phi$ [65]. Фактически активная зона реактора представляет собой своеобразный «фильтр взвешенных частиц» с определенным временем их удерживания, а эффективность выведения подобных загрязнений штатными фильтрами очистки теплоносителя относительно низка.

Максимальное значение амплитуды «всплеска» ($n = 350$ ед) достигается при наиболее сильном возмущающем воздействии — останове реактора с уровня мощности (P) близкого к номинальному (P_n). Достаточно высокие значения амплитуды «всплеска» ($n=95$ ед.) наблюдаются и при переходе из режима естественной циркуляции (ЕЦ) в режим принудительной циркуляции (ПЦ) с включением ЦНПК на расхоленном реакторе (температура теплоносителя ~ 40 °С). В тоже время уменьшение или увеличение мощности реактора на 10% и, соответственно, теплового потока через оболочки твэлов не приводит к существенному увеличению сброса с них рыхлых отложений. Более того, для переходного режима характерно максимальное значение постоянной осаждения $O \cong 4,8 \text{ ч}^{-1}$ и минимальное время жизни «всплеска» в теплоносителе, характеризуемое обратной величиной $\tau = 1/O \cong 0,2$ ч. Исследования, выполненные на петлях исследовательского реактора МР ИАЭ им. И. В. Курчатова и на АЭС с ВВЭР и РБМК показали, что наличие «всплесков» активности АПК и НПД характерно для любых ядерных реакторов с водным теплоносителем, независимо от их типа и назначения [65].

По балансу активности теплоносителя в стационарных режимах работы реактора и после переходных режимов установлено, что при

работе реактора в стационарном режиме в теплоносителе содержится не более 1–2 % общего количества эксплуатационных загрязнений, находящихся в контуре. Причём основное количество загрязнений находится в виде отложений на теплопередающих поверхностях, в основном на оболочках твэлов. В этих отложениях содержится до 90 % от общего количества радионуклидов АПК и НПД.

Приведённые на рис. 4.3 зависимости имеют три важных практических следствия. Первые два касаются практики радиохимического контроля на ЯЭУ. Во-первых, при установленном регламенте отбора проб теплоносителя до и после однотипных по регламенту или специально осуществляемых (тестовых) переходных режимов работы реактора величина «всплеска» активности нуклидов может служить показателем количества «рыхлых» отложений на оболочках твэлов. Во-вторых, периодическое повторение тестовых режимов через определенные временные интервалы с момента начала эксплуатации ЯЭУ или кампании активной зоны позволяет получать данные о динамике формирования отложений, что необходимо для верификации различных расчётных программ массопереноса продуктов коррозии по 1 контуру установок данного типа [52]. Иллюстрацией информативности тестовых переходных режимов могут служить полученные с их помощью сведения о количестве «рыхлых» отложений на поверхностях твэлов на разных этапах эксплуатации ЯЭУ (рис. 4.5)

Рис. 4.5а иллюстрирует изменение количества «рыхлых» отложений на поверхностях твэлов с начала кампании активной зоны. Далее на рисунке стрелками отмечены моменты вывода установки из действия на планово-профилактический ремонт (ППР) на срок от 3 до 6 месяцев. Во время ППР-1 на стенде КВ-1 были проведены описанные в дальнейшем эксперименты по очистке теплоносителя от АПК на расхоленном реакторе, во время ППР-2 эти эксперименты были повторены, что привело к снижению их общего содержания в контуре, а соответственно, и к снижению амплитуд «всплесков» на 2-м и 3-м этапах.

Информативность приведённых на рис. 4.5 кривых для оценки количества рыхлых отложений в контуре подтверждают расчётные данные толщины рыхлых отложений на оболочках твэлов, указанные на кривых, приведённых на рис. 4.5.

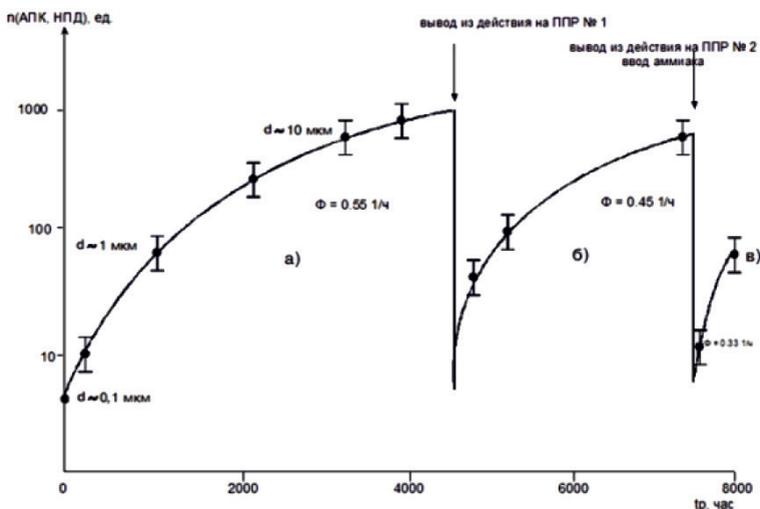


Рис. 4.5. Изменение количества «рыхлых» отложений на поверхностях ТВЭЛов в процессе эксплуатации ЯЭУ с начала её ввода в действие (а) и после планово-профилактических ремонтов (ППР) (б и в)

Начальное значение толщины «рыхлых» отложений $d \approx 0,1 \text{ мкм}$ установлено экспериментально в период подготовки к испытаниям [68]. Характер роста «рыхлых» отложений на оболочках ТВЭЛов с начала кампании активной зоны, аналитически может быть аппроксимирован экспоненциальной зависимостью типа: $d = d_0(1 - vt_p)$, где v — постоянная роста отложений. Расчётное значение времени формирования отложений постоянной толщины $d \approx 10 \text{ мкм}$ составляет порядка $t_p \approx 5 \cdot 10^3 \text{ час}$, что типично для реакторов с водным теплоносителем, независимо от их типа.

Второе практическое следствие приведённых на рис. 4.5 зависимостей относится к технологическому аспекту эксплуатации ЯЭУ. Управляемый по определённым эксплуатационным алгоритмам переход рыхлых коррозионных отложений с поверхностей оборудования 1-го контура в теплоноситель открывает возможность выведения загрязнений из 1-х контуров в эксплуатационных режимах работы ЯЭУ, т.е. проведения уже упоминавшейся дезактивации «на ходу». Сведения об общем количестве рыхлых отложений в контурах, до-

полненные сведениями об их фазовом составе, являются исходными данными для выбора состава дезактивирующих растворов в плане априорной оценки необходимой емкости промывных растворов по железу, являющемуся основным компонентом загрязнений, находящихся в контуре. Сам факт и характер изменения концентрации продуктов коррозии в теплоносителях 1-х контуров ЯЭУ в переходных режимах являются исходными предпосылками для оптимизации процесса дезактивации на ходу.

Фазовый состав твёрдофазных ПК, образующихся в реакторах BWR и PWR (табл. 4.4), имеет характерные особенности из-за различий ВХР и свойств применяемых конструкционных материалов. Так по данным для отечественных АЭС [73–76] основным компонентом отложений на поверхностях КМПЦ РБМК является гематит для которого наиболее эффективным растворителем является щавелевая кислота с добавками нитратов. Первый контур ВВЭР отличается наличием отложений, содержащих магнетит и большое количество оксидов никеля и хрома (эпитаксический слой обогащается Fe и Ni а топотаксический — Cr), которые наиболее эффективно (коэффициент дезактивации составляет от 30 до 100 единиц) удаляются восстановительными растворами комплексообразователей.

Таблица 4.4. Состав ПК, образующихся в первых контурах реакторов BWR и PWR

| Тип реактора | | BWR | PWR |
|---|--|---|--|
| Особенности системы теплоносителя первого контура | ВХР | Окислительный | Восстановительный |
| | Относительная площадь контакта воды с конструкционными материалами (включая твэлы),% | Циркалой—40–44 Нержавеющая сталь—38–42 Углеродистая сталь—16–20 Инконель—< 1 | Инконель—65–70 Циркалой—25–28 Нержавеющая сталь—4–6 |
| Соединения, входящие в состав ПК | Наружный слой | $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ (основной компонент) Fe_3O_4 NiFe_2O_4 | Fe_3O_4 (основной компонент) NiFe_2O_4 FeCr_2O_4 |
| | Внутренний слой | Fe_3O_4 (основной компонент) $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ NiFe_2O_4 FeCr_2O_4 | FeCr_2O_4 Fe_2CrO_4 |

Методом ЯГР-спектрометрии установлено, что в конденсатно-питательном тракте (КПК) РБМК железо в частицах ПК размером свыше 0.45 мкм существует в виде магнетита Fe_3O_4 , гематита αFe_2O_3 и парамагнитной фазы типа $FeOOH$ (табл. 4.5). При этом фазовый состав ПК изменяется в различных участках КПП [53, 76].

Таблица 4.5. Фазовый состав частиц продуктов коррозии железа в потоках РБМК-1000 и РБМК-1500 при номинальной мощности

| Поток | Тип реактора | Содержание кислорода, мкг/кг | Фазовый состав, % | | |
|--|--------------|------------------------------|-------------------|-----------|----------------|
| | | | $\alpha-Fe_2O_3$ | Fe_3O_4 | $\gamma-FeOOH$ |
| Конденсат на выходе из конденсатоочистки | РБМК-1500 | 300 | 40 | 40 | 20 |
| | РБМК-1000 | 50 | 27 | 51 | 22 |
| Вода на входе в деаэраторы | РБМК-1500 | 300 | 100 | 0 | 0 |
| | РБМК-1000 | 50 | 26 | 53 | 21 |
| Вода КМЩ | РБМК-1500 | 30 | 100 | 0 | 0 |
| | РБМК-1000 | 30 | 80 | 20 | 0 |

4.2.2. Усовершенствованные варианты технологий дезактивации оборудования АЭС и ТЯЭУ

4.2.2.1. Технология дезактивации КМЩ РБМК-1000

Основным компонентом дезактивирующих растворов, применяемых в штатных технологиях на РБМК, ВВЭР и транспортных ЯЭУ, является щавелевая кислота. Ее преимуществами являются высокая скорость растворения радиоактивных коррозионных отложений, приемлемая коррозионная безопасность (допустимая скорость равномерной и отсутствие специфических видов коррозии) и возможность переработки образующихся ЖРО, имеющимися на АЭС технологиями. Основным недостатком щавелевой кислоты — возможность образования вторичных отложений оксалата двухвалентного железа — устраняется введением окислителей (нитрат калия и (или) пероксид водорода).

Эффективность процесса дезактивации во многом зависит от непрерывности его проведения. Даже кратковременный перерыв, связанный с выходом из строя циркуляционных насосов, вызывает

выпадение шлама, который при возобновлении циркуляции не полностью переходит во взвешенное состояние [73]. До выполнения исследований, результаты которых привели к описанным в данном разделе технологическим решениям [77], было принято считать, что при циркуляции дезактивирующего раствора в КМПЦ происходит только растворение рыхлых отложений с поверхностей внутриконтурного оборудования и их переход в водную фазу в растворённом состоянии. При этом после завершения растворения отложений [78], значения удельных активностей радионуклидов в циркулирующем растворе достигают максимальных стационарных значений, сохраняющихся в дальнейшем достаточно длительное (сто и более часов) время.

Полученные в процессе исследований экспериментальные данные заставили пересмотреть принятые представления и по новому взглянуть на процессы, проходящие при дезактивации КМПЦ в плане завершения отмывки контура от загрязнений, что позволило существенно сократить время его обработки.

На рис. 4.6 представлена кривая изменения активности АПК в дезактивирующих растворах при штатном регламенте химической дезактивации КМПЦ ректора РБМК-1000. Результаты получены при проведении дезактивации 3-го энергоблока Ленинградской атомной станции в 1995 г. На оси ординат отложены логарифмы относительного изменения суммарной удельной активности всех АПК с момента ввода в КМПЦ первых химических реагентов: $\lg \frac{\sum A_i}{\sum A_{0i}}$, где A_i — активность в i -момент времени; A_{0i} — активность в момент ввода раствора реагента. Полученные данные можно объяснить, если предположить, что после ввода химических реагентов в контур в нём параллельно происходят два противоположных процесса: переход рыхлых отложений в растворенное состояние и частичное осаждение частиц АПК на внутренних поверхностях оборудования контура. Эффективность дезактивации будет зависеть от соотношения скоростей протекания указанных процессов.

Полученные экспериментальные данные свидетельствуют о том, что первый ввод в КМПЦ растворов нитрата калия и щавелевой кислоты, входящих в состав дезактивирующего раствора, вызывает резкий рост его удельной активности. Быстрое возрастание удельной активности трудно объяснить только растворением отложений. Более логично предположить, что изменение состава водного раствора,

контактирующего со слоем рыхлых отложений, эквивалентное переходному режиму, вызывает разрыхление отложений на внутриконтурных поверхностях и их сброс в раствор, сопровождающийся их частичным растворением. Высказанное предположение находит косвенное подтверждение в характере изменения удельной активности дезактивирующего раствора на рис. 4.6. Её плавное снижение можно объяснить только встречным процессом осаждения взвешенных частиц на поверхностях оборудования. При неизменных условиях (состав растворов, работа насосов) наблюдается монотонное падение удельной активности раствора. Если исключить интервал времени от 50 до 70 часов (период частичного дренирования), то все экспериментальные данные до момента второго частичного дренирования удовлетворительно ложатся на одну прямую (пунктирная линия).

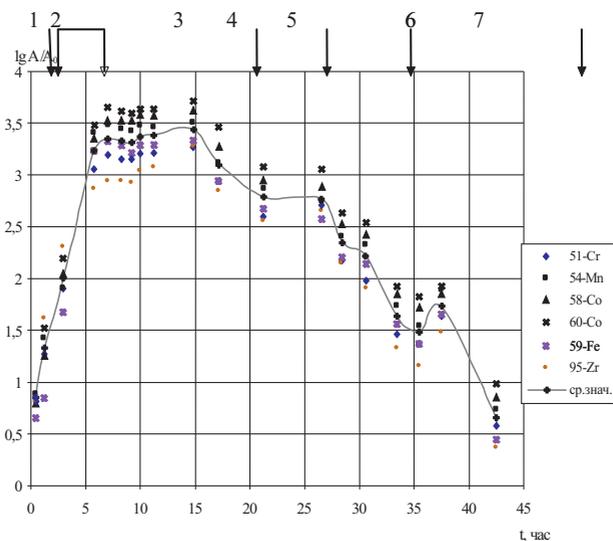


Рис. 4.6. Изменение суммарной удельной активности дезактивирующего раствора в процессе проведения химической дезактивации КМПЦ реактора РБМК (штатная схема) (1995 г.). 1 — ввод растворов $KNO_3 + H_2C_2O_4$; 2 — частичное дренирование; 3 — ввод H_2O_2 ; 4 — повторный ввод растворов $KNO_3 + H_2C_2O_4$; 5 — частичное дренирование; 6 — повторный ввод H_2O_2 ; 7 — начало вытеснения дезактивирующего раствора.

Полученные данные свидетельствуют о следующей схеме процесса дезактивации: сброс рыхлых отложений с их частичным растворе-

нием при вводе в КМПЦ дезактивирующего раствора, последующее выведение АПК при частичных дренированиях дезактивирующего раствора на фоне постоянного вторичного осаждения части взвешенных частиц на поверхностях оборудования. Подобная схема процесса свидетельствует о недостатках штатной технологии дезактивации, таких, как затянутость технологического процесса во времени и негативное влияние гидродинамических условий его проведения (частичное дренирование), во время которого создаются благоприятные условия для образования вторичных отложений.

Приведенная на рис. 4.6. зависимость дает основания для пересмотра схемы проведения процесса. После достижения максимального значения суммарной удельной активности АПК в дезактивирующем растворе, которое сохраняется примерно на одном уровне в течение 10–20 часов, целесообразно производить дренирование дезактивирующего раствора с основной массой находившихся в контуре АПК и НПД.

Предложенная схема осуществления процесса дезактивации [70] не связана с конкретной рецептурой применяемых растворов. Она может быть распространена на любые процессы дезактиваций первых контуров ЯЭУ и химических промывок вторичных контуров атомной и тепловой энергетики.

На рис. 4.7 и 4.8 приведены данные, подтверждающие справедливость предложенного объяснения механизма процесса дезактивации и внесения корректив в схему его проведения, в форме кривых, отражающих изменение удельных активностей АПК при дезактивации КМПЦ 3-го энергоблока ЛАЭС в 2001 г. и 4-го блока в 2003 г., с привязкой ко времени проведения отдельных стадий процесса дезактивации.

Предложенный в качестве критерия выход системы на стационарное значение удельной активности АПК позволяет надежно фиксировать окончание процесса растворения отложений. Полученные экспериментальные данные по динамике изменения удельных активностей активированных продуктов коррозии в период проведения кислотной дезактивации подтвердили, что при выбранном регламенте и концентрациях реагентов стационарные значения активностей достигаются через 7–8 часов после начала ввода реагентов. Завершение дезактивации в этот момент позволило снизить вероятность повторного осаждения перешедших в дезактивирующий раствор ПК на внутриконтурных

поверхности предотвратить дополнительное растворение находящегося в контуре оборудования из перлитных сталей.

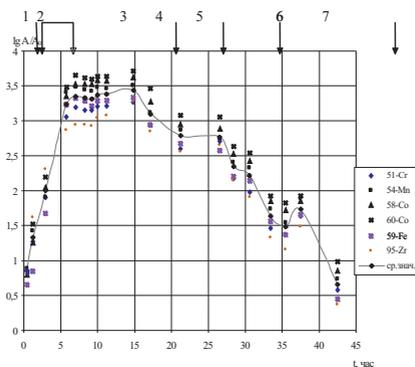


Рис. 4.7. Изменение удельных активностей реперных нуклидов в дезактивирующем растворе при проведении дезактивации КМПП реактора РБМК по предложенной схеме (2001 г). 1 — ввод KNO_3 ; 2 — ввод $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$; 3 — начало вытеснения дезактивирующего раствора; 4 — прекращение вытеснения дезактивирующего раствора из-за отказа насоса расхолаживания; 5 — продолжение вытеснения дезактивирующего раствора; 6 — переключение схемы вытеснения; 7 — завершение вытеснения дезактивирующего раствора.

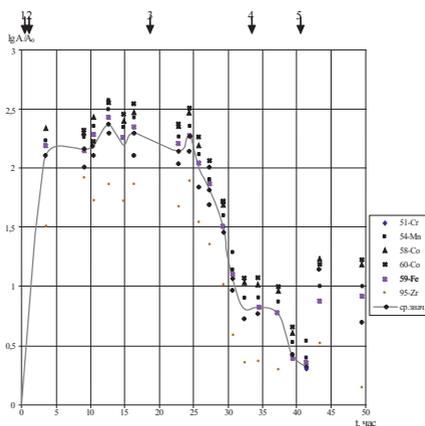


Рис. 4.8. Изменение удельных активностей реперных нуклидов в процессе проведения химической дезактивации КМПП реактора РБМК (предложенная схема) (2003 г). 1 — ввод KNO_3 ; 2 — ввод $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$; 3 — начало вытеснения дезактивирующего раствора; 4 — переключение схемы вытеснения; 5 — завершение вытеснения дезактивирующего раствора.

В табл. 4.6 представлены обобщённые данные о результатах дезактивации 3 и 4 блоков ЛАЭС в 2001 и 2003 г., соответственно, в сравнении с результатами полученными ранее при проведении дезактивации по традиционной схеме в 1995 и в 1999 годах.

Таблица 4.6 Результаты дезактивации КМПЦ ЛАЭС 1995, 1999, 2001 и 2003 гг.

| Объект проведения | Год проведения | Время до начала вытеснения дезактивирующего раствора, час | Количество выведенных радионуклидов, Ки |
|-------------------|----------------|---|---|
| 3-й блок ЛАЭС | 1995 | 168 | 180 |
| | 2001 | 14 | 3200 |
| 4-й блок ЛАЭС | 1999 | 142 | 255 |
| | 2003 | 18 | 4100 |

Как следует из данных, приведённых в табл. 4.6, усовершенствование технологии позволило, в среднем, сократить время проведения дезактивации КМПЦ приблизительно на порядок и вывести из КМПЦ почти в 20 раз больше радионуклидов. Кроме этого, сокращение времени обработки КМПЦ дезактивирующими растворами привело к существенному уменьшению коррозионных потерь оборудования, выполненного из перлитных сталей.

4.2.2.2. Малоотходная технология дезактивации первых контуров ТЯЭУ

Разработка и совершенствование технологий дезактивации контуров АЭС всегда опережали поиск аналогичных решений по отношению к ТЯЭУ. Прежде всего, это было связано с наличием на АЭС необходимой для этого инфраструктуры, которая изначально закладывалась в проекты атомных станций, в частности, благодаря возможностям приема на АЭС больших количеств ЖРО, образование которых неизбежно при их эксплуатации, и особенно при проведении дезактиваций.

Кроме того, ввод в эксплуатацию ТЯЭУ часто опережал создание систем приема и переработки ЖРО в местах базирования объектов атомного флота и ремонта ЯЭУ. С середины 70-х годов в документы, которые нормировали требования к технологиям дезактивации транспортных установок, были включены рекомендации по приме-

нению технологических приемов, направленных на уменьшение объемов ЖРО, что отражало требования Лондонской конвенции 1972 г. Опыт проведения дезактивации контуров АЭС, накопленный к этому времени, начал использоваться и в транспортной энергетике.

На первых этапах эксплуатации ТЯЭУ после выгрузки активных зон (АЗ), при их «нормальном» или «допустимом» состоянии в момент завершения кампании, рекомендовалось применение циркуляционных промывок контуров водой высокой чистоты (ВВЧ). Но эти промывки не обеспечивали эффективное удаление с поверхностей контуров коррозионных отложений, сформировавшихся в процессе эксплуатации, которые включали радионуклиды активационного и осколочного происхождения и продукты размыва топливной композиции (ТК). Радиоактивные загрязнения 1-го контура осложняли условия проведения ремонтных работ и последующее проведение радиационно-технологического контроля (РТК) состояния новых АЗ после их загрузки.

Первым отечественным решением проблемы дезактивации 1-х контуров ТЯЭУ по схеме их промывки растворами специальных реагентов явились технологии дезактивации, разработанные специалистами ВНИИПЭТ, в которых попеременно использовались щелочные окислительные и кислотные восстановительные растворы [79]. Подобные технологии ранее широко применялись при дезактивации контуров АЭС и соответствовали мировому уровню соответствующих разработок. В качестве основных реагентов щелочного раствора использовались гидроксид натрия и перманганат калия. В восстановительных растворах применяли щавелевую ($H_2C_2O_4$) и фосфорную кислоты. На определенных этапах проведения дезактивации в растворы добавляли пероксид водорода. Вне зависимости от незначительных вариаций в концентрациях и соотношениях реагентов, подобные технологии относят к «высоко концентрационным» процессам, в которых содержание реагентов в дезактивирующих растворах соответствует 1 и более масс.% [80–84]. Главным недостатком подобных технологий является образование значительных количеств ЖРО. Их объем иногда превышает объем обрабатываемых контуров в 30–40 раз, что связано с необходимостью проведения промежуточных водных промывок контуров перед сменой щелочных и кислотных растворов и на заключительном этапе доведения качества теплоносителей до регламентируемых норм. При доведении качества

теплоносителей в контуре допускалось использование ионообменных фильтров, что позволяло несколько уменьшить объем ЖРО, но не приводило к кардинальному решению проблемы.

Для сокращения объемов ЖРО, образующихся при дезактивации, на ТЯЭУ началась разработка технологий дезактивации их первых контуров в сборе с использованием растворов на основе комплексобразующих реагентов. В первую очередь в таких технологиях стала использоваться этилендиаминтетрауксусная кислота (ЭДТА) или ее динатриевая соль.

Первым успешным технологическим решением в этом направлении была дезактивация 1-го контура ЯЭУ на атомном ледоколе «Ленин» [85, 86], проведенная специалистами ИАЭ им. И. В. Курчатова с применением раствора, включающего ЭДТА и лимонную кислоту (H_3Cit). Внедрению технологии предшествовало проведение значительного объема лабораторных исследований в обоснование выбора оптимальных составов применяемых растворов и условий их применения. Были определены оптимальные рецептуры растворов, емкости растворов по металлам, определяющим состав коррозионных отложений и т. д. Дополнительно была исследована возможность очистки получаемых растворов от радиоактивных и химических загрязнений после проведения дезактивации с целью уменьшения объемов подлежащих переработке ЖРО. В лабораторных и промышленных условиях была проверена возможность ионообменной очистки отработанных растворов непосредственно в контуре, что позволяло снижать количество воды высокой чистоты (ВВЧ), требуемой для доведения качества теплоносителя в контуре после дезактивации до регламентированных норм.

Одновременно, продолжались исследования в направлении совершенствования технологий дезактивации первых контуров с целью уменьшения объемов ЖРО применительно к АЭС, где основной акцент делался на технологии химической дезактивации, включающей ионообменную очистку растворов от растворенных АПК конструкционных материалов и ПД [87–89]. При разработке этих технологий основное внимание было направлено на выбор условий растворения отложений в растворах различных комплексобразующих реагентов. В отличие от минеральных и органических кислот, изначально нашедших применение в мировой практике де-

за активации (азотной, фосфорной, щавелевой, лимонной, уксусной и др.), комплексоны обеспечивают образование более прочных водорастворимых соединений с ионами переходных металлов, которые определяют состав продуктов коррозии, что позволяет использовать для растворения отложений последних растворы с более низкими концентрациями реагентов без снижения емкости растворов по растворяемым компонентам. Вместе с тем их применение имеет ещё одно важное практическое следствие, проявляющееся в уменьшении коррозионного воздействия дезактивирующих растворов на конструкционные материалы (КМ) первых контуров.

Результатом работ, проводимых в странах, эксплуатирующих АЭС и ТЯЭУ, явилось создание целого ряда циркуляционных «низкоконцентрационных» химических технологий дезактивации первых контуров в сборе, которые нашли широкое практическое применение и были рекомендованы как перспективные в документах МАГАТЭ, обобщающих опыт дезактивации контуров АЭС. Концентрации реагентов в растворах для дезактивации были снижены до уровней $0.1 \div 0.5$ масс.%. Кроме того, получили развитие приемы трансформации составов растворов в процессе дезактивации, позволяющие уменьшить количество дренажей. Очистку на ионитах стали использовать как после, так и в процессе проведения дезактиваций [82, 84, 87–90].

В настоящее время наиболее перспективными признаны «низкоконцентрационные» технологии, в которых процессы растворения отложений ПК совмещаются с ионообменной очисткой циркулирующих растворов от образующихся при их растворении ионов. В этом случае, за счет «регенерации» растворов реагентов в процессе их ионообменной очистки появилась возможность дополнительно снизить в них концентрации реагентов, а, соответственно, снизить их коррозионную агрессивность по отношению к КМ. К числу других важнейших положительных следствий применения подобных технологий относится упрощение процедуры доведения качества теплоносителя до нормируемых показателей и исключение необходимости в проведении промежуточных водных промывок, что приводит к снижению объемов высоко активных и высоко солевых ЖРО. Дополнительным положительным следствием применения подобных технологий является отсутствие необходимости прекращения циркуляции растворов.

Как уже отмечалось выше, в процессе растворения коррозионных отложений неизбежно происходит вынос в растворы взвесей ПК. В результате при прекращении циркуляции растворов, в случае необходимости проведения их дренажей, возникают условия для вторичного выпадения взвесей в застойных участках контуров. В результате чего в случае ТЯЭУ после их пуска с вновь загруженной АЗ может происходить вынос взвесей, осевших на поверхностях во время дренажей. Нежелательные последствия этого — снижение расхода теплоносителя через АЗ, перегрев тепловыделяющих элементов и, как следствие, их разгерметизация. При самом неблагоприятном развитии последнего сценария может возникнуть необходимость в повторной перегрузке АЗ [80, 91].

Всё сказанное однозначно свидетельствует о неоспоримых преимуществах технологий дезактивации с использованием в качестве промывных «низкоконцентрационных» растворов комплексонов. Впервые в отечественной практике работы в области низкоконцентрационных технологий независимо от вышеупомянутых исследований на АЭС, были проведены в НИТИ им. А. П. Александрова. Одним из наиболее эффективных решений в этом направлении явилась малоотходная технология дезактивации ТЯЭУ.

В качестве дезактивирующего раствора была выбрана композиция оксиэтилидендифосфоновой кислоты (ОЭДФК) в сочетании гидразингидратом.

Смешанный раствор этих реагентов обладает целым рядом достоинств. Среди них первым является удобство приготовления концентратов растворов комплексона, которое связано с его высокой растворимостью в воде (до ~ 600 г/л) при 20 °С. Во-вторых, этот реагент образует устойчивые водорастворимые комплексные соединения с ионами железа в широком диапазоне рН, следствием чего являются более высокие емкости растворов по железу по сравнению с традиционно применяемыми рецептурами на основе ЭДТА [85, 86].

На основании экспериментов в лабораторных условиях были выбраны условия растворения коррозионных отложений и показана возможность использования ионообменных фильтров для регенерации и очистки дезактивирующих растворов на основе ОЭДФК. Для растворения коррозионных отложений с плотностью на уровне 2–3 г/м², в состав которых в различных соотношениях входят Fe₃O₄

и γ -FeOOH с преимущественным содержанием первого, была выбрана рецептура состава 4 г/л ОЭДФ + 1.5 г/л N_2H_4 при начальной величине pH раствора 3.0÷ 4.0 (корректируемой в случае необходимости аммиаком).

Исходная концентрация по ОЭДФК определялась исходя из принципа её эквивалентности количеству отложений в контуре и с учетом максимальной «емкости» раствора по железу, которая для концентрации ОЭДФ 1 г/л составляет ≈ 230 мг/л (≈ 320 мг Fe_3O_4). При этом коррозия сталей перлитного и аустенитного класса в условиях обработки носит равномерный характер, а коррозионные потери конструкционных материалов за время дезактивации контура отвечают допустимым пределам.

Одновременно, было установлено, что процесс циркуляционной химической дезактивации контура восстановительным раствором на основе ОЭДФК можно эффективно совмещать с очисткой растворов на фильтрах со специальной загрузкой анионитом АВ-17 в ОЭДФК-форме.

Перевод анионита в ОЭДФ— форму производится в статических условиях путем внесения раствора комплексона в надтоварную воду набухшего ионита в OH^- — форме, исходя из емкости последнего по комплексону, составляющей ~ 100 г/л.

Анионит АВ-17 в ОЭДФ-форме, как комплексообразующий сорбент наряду с железом удерживает и другие коррозионные примеси (Ni, Cr, Co и т. д.). При фильтрации дезактивирующего раствора через такой комплексит обеспечивается регенерация раствора комплексообразующего реагента непосредственно в процессе дезактивации и достигается уменьшение его активности на 2–3 порядка.

При этом динамическая обменная емкость (ДОО) комплексита по железу, являющемуся единственным макрокомпонентом, реализуемая в циркуляционном режиме очистки, составляет не менее 15 г/л при линейной скорости фильтрации до 15 м/час. Это позволяет вывести на фильтре объемом 200 литров примерно 3 кг железа (в пересчете на магнетит около 4.1 кг оксидов железа).

Эффективность сорбции железа и других переходных металлов с использованием выбранной формы модифицированного анионита существенно выше, чем при аналогичной схеме очистки растворов состава ЭДТА + H_3Cit + $H_2C_2O_4$, используемых при дезактивации

контуров промышленных АЭС [97]. При этом анионит в ЭДТА-форме позволяет выделять из растворов ионы Fe(III), при этом сорбция ионов Fe(II) оказывается малоэффективной [91]. Величина ДОЕ анионита в ЭДТА — форме по железу не превышает 4.8 г/л, к тому же использование самого комплексона не всегда технологично, что связано с его более низкой растворимостью в воде по сравнению с ОЭДФК [85].

Разработанная технология дезактивации ТЯЭУ с использованием растворов ОЭДФК включает четыре этапа:

Этап 1. Дренирование из контура теплоносителя и заполнение его деионизованной водой с последующим вводом растворов реагентов

Этап 2. Циркуляционная дезактивация контура, совмещенная с сорбционной очисткой раствора от переходящих в него ионов, обеспечивающей регенерацию раствора комплексона. Этот этап проводится при загрузке фильтра очистки анионитом АВ-17 в ОЭДФ-форме.

Этап 3. Выведение из контура комплексона и остаточного количества радионуклидов. На этом этапе в фильтр загружается анионит АВ-17 в OH⁻-форме

Этап 4. Доведение качества теплоносителя до нормируемых показателей. Последний этап выполняется при загрузке фильтра штатной смешанной шихтой АВ-17 в OH⁻-форме и КУ-2 в NH₄⁺ — форме.

Испытанию разработанной технологии на полномасштабном стенде-прототипе ТЯЭУ КВ-1 предшествовала её апробация на лабораторном стенде на образцах естественных коррозионных отложений, извлечённых из 1-го контура этого стенда. Полученные данные, приведённые в табл. 4.7, подтвердили её высокую эффективность.

При проведении дезактивации ЯЭУ в сборе на стенде КВ-1 по разработанной технологии в основном использовались штатные системы и оборудование стенда. Разогрев теплоносителя, циркуляция растворов осуществлялись циркуляционными насосами стенда. Было показано, что коррозия материала вкладышей подшипников насосов в растворах в выбранных условиях дезактивации, носит равномерный характер. Коррозионные потери в растворе 4 г/л ОЭДФ + 1 г/л N₂H₄ при рН_{нач.} = 3.0 и T = 85 °С не превышают величины 0.5 г/м²·час.

Таблица 4.7. Результаты моделирования технологии дезактивации 1-го контура КВ-1 раствором ОЭДФК с его сорбционной очисткой в процессе дезактивации.

| Нуклид | Активность на момент окончания отмывки образца, Бк | | Активность в% от общей, смытой с образца, | | Условия лабораторных испытаний |
|--------|--|------------------|---|------------|--|
| | раствор | анионит | раствор | анионит | |
| Mn-54 | $1.3 \cdot 10^2$ | $4.5 \cdot 10^3$ | 3 | 97 | Раствор — 4 г/л ОЭДФ + 1.0 г/л $N_2H_4 + NH_4OH$; pH = 3.0; Скорость фильтрации — 20 м/час; Время обработки — 3.5 ч; Объём контура — 0.75 л; Объём анионита — $1 \cdot 10^{-2}$ л |
| Co-58 | -* | $1.5 \cdot 10^2$ | - | ≤ 100 | |
| Co-60 | $1.3 \cdot 10^3$ | $6.3 \cdot 10^3$ | 17 | 83 | |
| Ce-144 | - | $7.8 \cdot 10^3$ | - | ≤ 100 | |

Примечание: * — активность ниже предела обнаружения.

При проведении полномасштабных испытаний разработанной технологии на стенде КВ-1 для очистки растворов на 1-м и 2-м этапах дезактивации использовались специально разработанные нештатные «Фильтры-контейнеры», представляющие собой корпуса фильтров для загрузки ионитов, окруженные биологической защитой. «Фильтры...» подключались к контуру по штатной байпасной схеме очистки. Температуру растворов поддерживали в пределах 70 °С. Внутренние корпуса были изготовлены из углеродистых сталей. Объем загрузки каждого фильтра не превышал 300 л. После использования они были переданы в специализированную организацию как упаковки нестандартных первичных твёрдых радиоактивных отходов (ТРО).

Результаты натурных испытаний технологии на стенде КВ-1 полностью подтвердили данные моделирования процесса дезактивации на лабораторном циркуляционном стенде. Полученные в процессе этих испытаний результаты позволяют утверждать, что рецептура, принципы организации процесса дезактивации, основанные на совмещении обработки поверхностей контура с сорбционной очисткой растворов, позволяют максимально использовать возможности штатных систем и оборудования контуров ТЯЭУ, сократить объем и активность ЖРО, а в принципе полностью исключить их образование, что позволяет рассматривать описанную технологию дезактивации в плане образования радиоактивных отходов, как «малоотходную». Её высокую эффективность подтвердила последующая кампания

стенда КВ-1 во ФГУП НИТИ, которая показала практически полное отсутствие остаточных загрязнений в контуре, что позволило провести испытания «пёстрой» активной зоны с ТВЭлами различных типов, где существенным фактором являлся минимальный уровень остаточных загрязнений контура ураном для ранней диагностики разгерметизации оболочек ТВЭлов.

4.2.3. Технология безреагентной «дезактивации на ходу»

4.2.3.1. Общие подходы к выбору условий «дезактивации на ходу»

Как уже отмечалось выше, основным недостатком «химических» технологий дезактивации является образование больших объёмов ЖРО. Рассмотренная выше «малоотходная» технология дезактивации ТЯЭУ явилась частным решением, полностью не исключившим проблемы, связанные с переработкой ЖРО. Поэтому с точки зрения создания условий для снижения дозовых нагрузок на персонал, обслуживающий ЯЭУ, наиболее привлекательным решением является «дезактивация на ходу». Последняя является двухстадийным процессом, включающим в качестве 1-ой стадии «возмущающие» воздействия на рыхлые отложения АПК, накапливающиеся в 1-х контурах ЯЭУ, обеспечивающие их перевод в состояние взвесей в теплоносителе, и последующую стадию выведения из теплоносителя перешедших в него взвешенных частиц АПК. Сравнение эффективности различных вариантов первого дано в разделе 4.2. Эффективность процесса на стадии выведения АПК из теплоносителя зависит от двух факторов: от эффективности выделения частиц АПК на выбранных для этого фильтрах и от соотношений постоянных осаждения на фильтрах и на внутриконтурных поверхностях. Последний процесс ограничивает время, в течение которого из теплоносителя можно выводить взвешенные в нём частицы АПК без образования вторичных отложений.

Динамику уменьшения в теплоносителе активности нуклидов 51-Cr, 58-Co, 103-Ru, которые являются типичными представителями групп АПК и НПД и позволяют измерять их активность с минимальными погрешностями, иллюстрируют кривые затухания «всплесков» активности этих радионуклидов после перехода из режима

естественной циркуляции в режим с включенным на большую скорость ЦНПК (Рис. 4.9.)

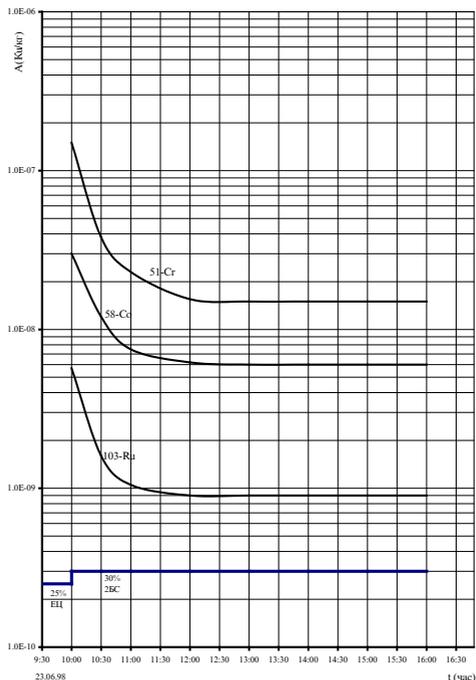


Рис. 4.9. Изменение активности радионуклидов АПК и НПД в теплоносителе после перехода из режима естественной циркуляции (ЕЦ) в режим принудительной циркуляции (ПЦ) с включением ЦНПК

Кривые, приведенные на рис. 4.9, могут быть представлены в аналитическом виде:

$$A(t) = A_1 e^{-t\tau} + A_0, \quad (4.3)$$

где $\tau = \Phi + O + \lambda$.

Для всей совокупности экспериментальных результатов среднее значение $\tau = 3.2 \text{ ч}^{-1}$ или, учитывая, что для указанных радионуклидов $\lambda \ll \Phi + O$ и при работе ЦНПК $\Phi = 0.2 \text{ ч}^{-1}$ среднее значение постоянной осаднения $O = 3.0 \text{ ч}^{-1}$. При этом «амплитуды» всплеска активности нуклидов $A(t=0)$ составляют: $A(51\text{-Cr}) = 1.5 \cdot 10^{-7} \text{ Ку/кг}$; $A(58\text{-Co}) = 3.0 \cdot 10^{-8} \text{ Ку/кг}$; $A(103\text{-Ru}) = 5.7 \cdot 10^{-9} \text{ Ку/кг}$.

Таким образом, постоянная осаждения продуктов коррозии и ассоциированных с ними «нелетучих» продуктов деления при работе ЯЭУ на уровне мощности $P = 30\%P_n$ при пониженных параметрах теплоносителя ($T_{cp} \cong 290^\circ\text{C}$) и концентрации $\text{NH}_3 \cong 30\text{мг/кг}$ ($\text{pH} = 10.2$) составляет $O = 3.0 \text{ ч}^{-1}$. В этих условиях эффективность выведения продуктов коррозии на штатных ионообменных фильтрах крайне низка, и для повышения эффективности выведения АПК из контура необходимо либо резко повысить эффективность очистки теплоносителя на фильтре, либо искать способы снижения постоянной осаждения.

В поисках решения проблемы по пути снижения постоянной осаждения было исследовано влияние корректирующих добавок в теплоноситель в пределах допустимых содержаний, а в поисках повышения эффективности выведения АПК на фильтрах были последовательно рассмотрены три способа выделения взвешенных частиц ПК из теплоносителя: на штатных ионообменных фильтрах при изменении концентрации корректирующих добавок; на термостойких неорганических сорбентах с высокой шламовой емкостью и на высокоградиентных магнитных фильтрах.

4.2.3.2 «Деактивации на ходу» с выведением взвешенных форм продуктов коррозии из теплоносителей на штатных ионообменных фильтрах

Известно, что при работе реактора в стационарном режиме при нормированных параметрах ВХР эффективность выведения диспергированных в теплоносителе примесей на фильтрах очистки при стационарных режимах работы ЯЭУ крайне низка [93–95]. В результате исследований, проведенных на стенде КВ-1, установлено, что на остановленном и расхоложенном реакторе значение постоянной осаждения уменьшается приблизительно на порядок по сравнению с величиной, характерной для номинальных параметров теплоносителя при соизмеримых значениях химических показателей (pH , NH_3). Отсюда закономерно следует, что за счет изменения режима работы фильтров очистки (их включение на расхоложенной установке), можно повысить эффективность выведения взвешенных в теплоносителе примесей. Вместе с тем, постоянная осаждения зависит от соотношения скоростей процессов адсорбции и десорбции примесей на

поверхностях конструкционных материалов. Скорость этих процессов определяется знаком и величиной поверхностных зарядов частиц продуктов коррозии. Последние связаны с концентрацией в растворе потенциалопределяющих ионов, к числу которых относятся гидроксид-ионы. Поэтому было сделано предположение, что постоянная осаждения должна зависеть от pH-теплоносителя.

Для проверки этой гипотезы был проведен специальный эксперимент с варьированием концентрации аммиака в теплоносителях пределах допустимых концентраций. Этот эксперимент подтвердил сделанное предположение. В результате этих исследований было установлено, что период полувыведения примесей ПК на ионообменном фильтре ($T_{1/2} = 0.693/\Pi$) увеличивается с ростом концентрации аммиака (рис. 4.10).

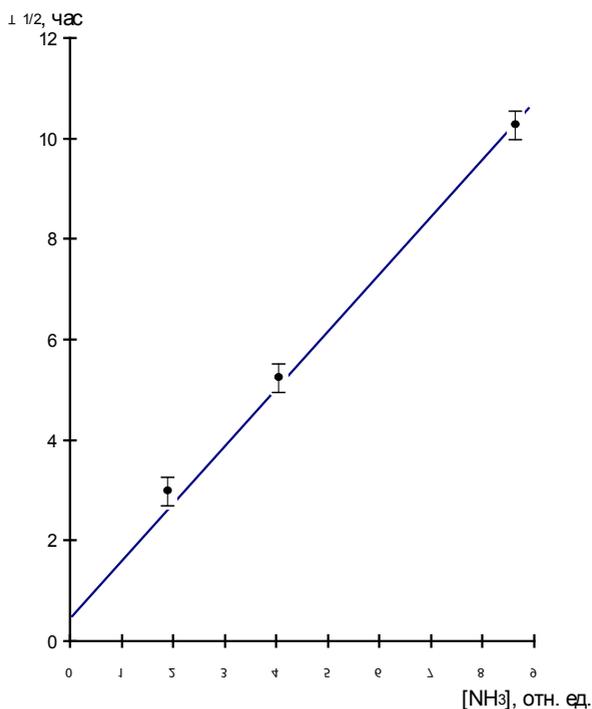


Рис. 4.10. Изменение периода полувыведения продуктов коррозии из теплоносителя на штатном ионообменном фильтре в зависимости от концентрации аммиака в нём (расхоженный реактор)

Полученные данные позволили предложить схему «деактивации на ходу» с использованием штатных фильтров ионообменной очистки теплоносителя, представленную на рис. 4.11.

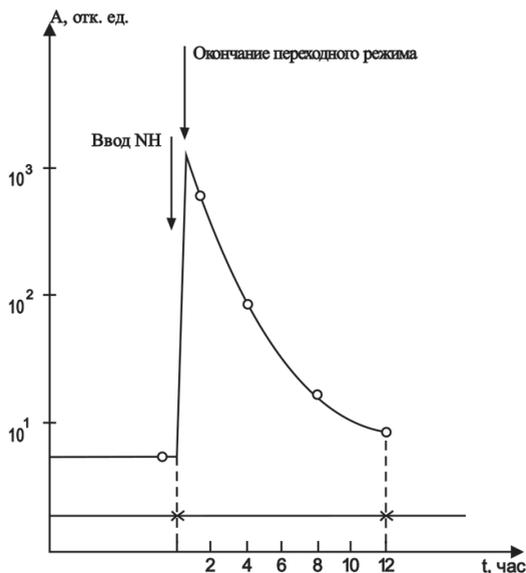


Рис. 4.11. Принципиальная схема проведения очистки теплоносителя первого контура от эксплуатационных загрязнений АПК на штатных ионообменных фильтрах

Согласно предложенной схеме концентрация аммиака в теплоносителе на расхоленном реакторе доводится до максимально допустимого значения, после чего реализуется возмущающее воздействие (включение циркуляционных насосов) при работающей системе байпасной очистки теплоносителя. В результате подобной операции достигаются два эффекта: максимальный сброс рыхлых отложений с поверхностей и максимально продолжительное время существования взвешенных примесей ПК в объеме теплоносителя, а, соответственно, и их эффективный вывод на фильтрах очистки. При этом в качестве показателя эффективности выведения ПК из контура может быть использовано относительное уменьшение количества взвешенных примесей в теплоносителе, появляющихся в нем при периодическом проведении тестовых режимов.

Подобная схема «деактивации на ходу» наиболее эффективна в периоды остановок ЯЭУ на планово-профилактический ремонт.

При этом, несмотря на сравнительно невысокую сорбционную емкость штатных ионообменных фильтров по взвешенным формам продуктов коррозии, проведение «деактивации на ходу» после подпитки контура аммиаком, позволило получить значительный эффект по выводу эксплуатационных примесей из контура.

4.2.3.3. «Деактивация на ходу» с выведением АПК на термостойких неорганических фильтрующих материалах

Для очистки водного теплоносителя I контура реакторов с водой под давлением, в основном, используются ионообменные смолы. Недостатки органических ионитов, а именно радиационное и термическое разрушение явились отправной точкой для поиска неорганических материалов, лишенных этих недостатков [96]. Эти поиски не были связаны с решением проблемы «деактивации на ходу», а были ориентированы на создание высокотемпературных фильтров для байпасной очистки теплоносителя без его предварительного охлаждения, но основная решаемая при этом задача удаления взвешенных форм ПК практически совпадает с задачей, которую необходимо решить для повышения эффективности процесса «деактивации на ходу».

В конце 70^х годов прошлого века в ВТИ было обосновано применение ряда неорганических сорбентов и выданы рекомендации на проектирование системы высокотемпературной очистки теплоносителя I контура АЭС с ВВЭР-440 и ВВЭР-1000. Предполагалось, что помимо улучшения теплотехнических характеристик объектов за счёт исключения систем охлаждения теплоносителей, применение фильтров из термостойких материалов приведет к более эффективному удалению активированных продуктов коррозии из теплоносителя и существенному улучшению радиационной обстановки по сравнению с энергоблоками, где для очистки теплоносителя I контура используются низкотемпературные фильтры с загрузкой ионообменными смолами. К началу 90^х годов в СССР эксплуатировалось 11 энергоблоков так называемой «большой» унифицированной серии с реакторами В-320 и ВВЭР-1000 с высокотемпературными фильтрами очистки теплоносителей (ВТФ). Для загрузки ВТФ на начальном

этапе использовались неорганические сорбенты типа гидроксида титана. Но из-за их склонности к пептизации от них достаточно быстро отказались, заменив их губчатым титаном. Последний практически не обладает сорбционными свойствами и удерживание частиц ПК из теплоносителей на нём обеспечивается практически за счёт «ситового эффекта». Поэтому эффективность ВТФ с загрузкой губчатым титаном при рабочих уровнях концентраций ПК в теплоносителях 1-х контуров ВВЭР оказалось недостаточной, но резко увеличивалась при увеличении концентрации ПК до определенного для каждой загрузки ВТФ «порогового» значения. Полученные в процессе испытаний ВТФ экспериментальные данные свидетельствовали, что при концентрациях продуктов коррозии выше «пороговых» значений достигаются коэффициенты очистки на ВТФ от 1.5 до 60 единиц. Учитывая, что в стационарных режимах работы энергоблока концентрации ПК существенно ниже «пороговых» значений, не имеет смысла включать ВТФ в работу при эксплуатации АЭС в стационарных режимах. В тоже время можно было предположить, что в переходных режимах, когда происходит «залповый сброс» рыхлых отложений и концентрация взвешенных форм ПК в теплоносителе достигает «пороговых» значений ВТФ обеспечат его эффективную очистку. Подтверждением этому предположению явились результаты выполненных ВНИИ АЭС исследований по сопоставлению радиационной обстановки в помещениях у основного оборудования энергоблоков первых контуров оснащенных ВТФ и использующих низкотемпературную фильтрацию. Эти исследования выявили определенные преимущества первых даже без реализации специальных переходных режимов для «деактивации на ходу» [100]. Соответствующие энергоблоки были оснащены системами высокотемпературной внутриконтурной очистки теплоносителя I контура СВО-1 (система ТС), разработанными ВТИ. Данная система включает четыре высокотемпературных фильтра (ВТФ) типа АФТИ-1.0–16.0 с номинальной производительностью по 100 м³, которые установлены на байпасах. Очистка теплоносителя высокотемпературными фильтрами производится при рабочих параметрах теплоносителя I контура (температура около 290 °С, давление 16 МПа. Для загрузки ВТФ в них используется измельченная титановая губка марок ПТХ-2-ВС (ПТХ-2–2БС) по ТУ-48–10–78–63, а также сорбент ТП-ВС-1 производства Запорож-

ского титано-магниевого комбината. Гранулометрический состав сорбента ТП-ВС-1-0.64 ÷ 2.0 мм, сорбента ПТХ-2-0.63-1.0 мм.

Прямым подтверждением сделанного предположения об увеличении эффективности ВТФ с ростом концентрации ПК в теплоносителе явились данные, полученные авторами настоящего раздела на Запорожской АЭС, о характере зависимости коэффициента очистки К теплоносителя по железу от его собственной концентрации в нем, приведённые на рис. 4.12. Зависимости, приведённые на рис. 4.12, подтверждают существование пороговых концентраций взвесей на входе в ВТФ, ниже которых $K_{оч} < 1$, когда на фильтре задерживается взвесей по массе меньше, чем вымывается.

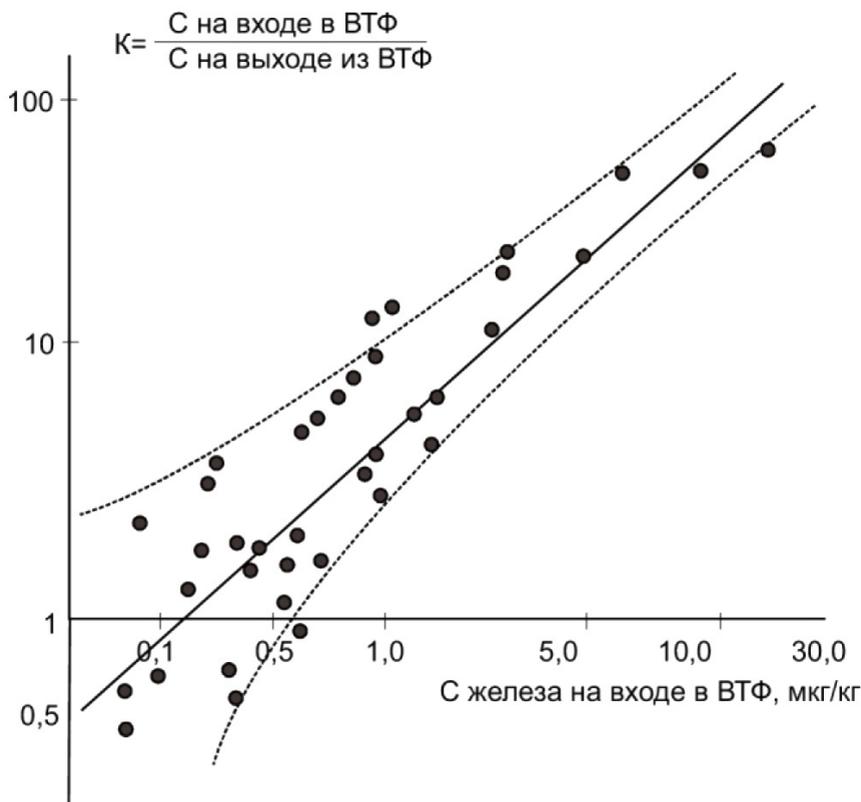


Рис. 4.12. Зависимость коэффициента очистки теплоносителя по железу на ВТФ от концентрации железа в теплоносителе.

С учетом того факта, что эффективное удерживание взвесей ПК обеспечивается только после переходных режимов, эффект накопления на ВТФ АПК проявляется только за длительный период эксплуатации АЭС, в который обязательно попадают переходные режимы. Помимо уже отмечавшегося факта улучшения радиационной обстановки на АЭС, оснащённых ВТФ [100], эффективность очистки теплоносителей 1-х контуров на ВТФ подтверждают результаты радиометрического исследования динамики накопления радиоактивных загрязнений слоем фильтрующего материала, загруженного в ВТФ (табл. 4.8).

Таблица 4.8. Динамика накопления радиоактивных загрязнений лобовым слоем губчатого титана в ВТФ очистки теплоносителя I контура энергоблока 1 Запорожской АЭС

| Наработка реактора, тыс. эфф. ч. | Суммарная наработка реактора, тыс. эфф. ч. | Удельная активность проб фильтрующего материала, мкКи/г | Суммарная активность фильтрующего материала, Ки |
|----------------------------------|--|---|---|
| 3.4 | 3.4 | 25.0 | 7.51 |
| 4.2 | 7.6 | 32.5 | 9.75 |
| 6.2 | 13.8 | 38.2 | 11.5 |
| 5.6 | 19.4 | 50.1 | 15.0 |

Все приведённые результаты испытаний ВТФ с загрузкой губчатым титаном проводились на ВВЭР, но учитывая уже упоминавшиеся ранее данные, свидетельствующие о том, что «сброс» рыхлых отложений с внутриконтурных поверхностей в теплоноситель при переходных режимах работы реактора характерен для всех их типов, есть основания для обобщающих выводов. Результаты испытаний свидетельствуют о целесообразности установки на АЭС с реакторами любого типа подобных ВТФ в сочетании с разработкой новых регламентов эксплуатационных режимов АЭС, которые бы включали специальные переходные режимы, обеспечивающие эффективный сброс рыхлых отложений с внутриконтурных поверхностей в теплоноситель, т.е. периодически специально создавать условия для осуществления дезактивации «на ходу».

4.2.3.4. Общие следствия результатов испытаний дезактивации «на ходу» с выделением ПК на ионообменных и высокотемпературных фильтрах

Приведённые в предыдущих подразделах результаты исследования эффективности дезактивации «на ходу» с одной стороны подтвердили продуктивность самой идеи подобного процесса, а с другой ограниченные возможности её практической реализации с использованием имеющегося арсенала средств очистки водных сред от взвесей ПК. Наличие перечисленных ограничений способствовало поиску альтернативных решений для очистки теплоносителей от взвесей ПК. Среди них особый интерес представляют работы в области магнитной фильтрации.

4.3. Технология очистки теплоносителей от взвесей ПК методом высокоградиентной магнитной фильтрации

4.3.1. Магнитная фильтрация. История вопроса

Поскольку, основу диспергированных в теплоносителе примесей составляют железооксидные соединения [73, 75, 76], обладающие ферро-, ферри- и парамагнитными свойствами, уже сравнительно давно возникала мысль о разработке для удаления из водных сред взвесей ПК метода магнитной фильтрации (МФ) [102–104].

Первый магнитный аппарат для предотвращения накипи и коррозии металла был запатентован в Бельгии 1945 г. [105]. Фактически с этого времени наряду с магнитной обработкой воды с целью изменения ее физико-химических свойств началось изучение возможностей применения магнитных фильтров для удаления из водных сред продуктов коррозии железа обладающих магнитными свойствами. На первом этапе попытки очистки теплоносителей от ПК с помощью магнитных фильтров не увенчались успехом [106, 107], поскольку авторами разрабатываемых технологий не учитывались формы существования твердофазных частиц ПК в теплоносителях, обладающих различными магнитными свойствами. Потребовалось детальное изучение состава взвесей в контурах АЭС с различными типами

реакторов и поиски новых принципов МФ и адекватных им конструкций магнитных фильтров, чтобы найти решение проблемы очистки водных сред от ПК в тепловой и атомной энергетике на принципах магнитной фильтрации.

Физическая сущность метода магнитного «обезжелезивания» теплоносителя основана на известном явлении, состоящем в том, что ферромагнитные частицы в магнитном поле становятся постоянными магнитными диполями, взаимодействующими с полюсами магнитной системы. Диполи образуются под воздействием магнитной силы потокосцепления $F_{Mar} = F_n = cH\text{grad}H$, где χ —удельная магнитная восприимчивость частиц; H —напряженность внешнего магнитного поля; $\text{grad}H$ – градиент неоднородности магнитного поля.

В первых вариантах магнитных фильтров для создания сильного полиградиентного магнитного поля в качестве фильтрующей загрузки использовался слой намагниченных стальных шаров [102]. В конце 60-х начале 70-х годов сложилось мнение, что предпочтительным материалом, пригодным для фильтрующих магнитных матриц, являются шарики от подшипников. Именно эти решения были заложены в промышленные электромагнитные фильтры, выпускавшиеся фирмой «Крафтверк Унион» и использовавшиеся для очистки водных потоков тепловых электростанций во многих странах [100, 106–111]. Однако уже первые опыты показали [112–114], что использование электромагнитных фильтров в атомной энергетике не дает необходимой эффективности. Возникающие в матрицах с шариковой загрузкой магнитные силы оказались явно недостаточными для удерживания в них парамагнитной составляющей продуктов коррозии, являющейся их основой. С другой стороны, шарики из слаболегированной стали ШХ15 в значительной мере склонны к коррозии и в условиях воды высокой чистоты сами являются источниками поступления продуктов коррозии. Остаточное содержание железа в водных потоках за ЭМФ составляло ≤ 5 мкг/кг [115].

Главным фактором, определяющим целесообразность применения МФ является фазовый состав ПК, диспергированных в теплоносителях, т.к. обычные ЭМФ обеспечивают выделение только ферромагнитных частиц. В тоже время, результаты исследования фазового состава реальных внутриконтурных ПК, присутствующих

в виде взвешенных частиц и в форме коррозионных отложений на теплопередающих поверхностях ЯЭУ [116, 117], показали, что, независимо от типа реакторных установок (канальные реакторы или реакторы с водой под давлением) и их мощности, фазовый состав конечных продуктов коррозии (как взвесей, так и отложений) определяется кроме магнетита (Fe_3O_4), также гематитом ($\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$) и лепидокрокитом (γFeOOH), соотношение которых зависит от применяемого водно-химического режима, температуры и состава конструкционных материалов. Из перечисленных форм ПК только магнетит обладает ферромагнитными свойствами, что позволяет выделять его частицы на магнитных фильтрах с относительно небольшими градиентами магнитного поля, применявшихся на начальном этапе развития магнитной фильтрации.

Новый всплеск интереса к МФ проявился в связи с созданием высокоградиентных магнитных систем и, соответственно, высокоградиентных магнитных фильтров (ВГМФ). Активное изучение возможностей и разработки технологий высокоградиентной магнитной очистки технологических сред (сначала в варианте магнитной сепарации на начальном этапе ее развития, а затем и фильтрации) началось в 70-е годы XX века в Национальной магнитной лаборатории США [118–120]. В результате этих исследований в руках технологов появился инструмент выделения и разделения частиц коллоидного размера, обладающих даже слабыми магнитными свойствами. С появлением и развитием ВГМФ возможности технологии магнитной фильтрации стали рассматриваться с новых позиций, поскольку ВГМФ позволили перейти от выделения частиц, относящихся к узкому классу ферромагнетиков к частицам широкого класса парамагнетиков, а в перспективе и диамагнетиков [121]. Последнее особенно важно потому, что продукты коррозии сталей представляют собой частицы различных оксидов и гидроксидов железа, размером от долей до нескольких микрометров и только некоторые из них обладают ферромагнитными свойствами, в то время как большая часть относится к парамагнетикам.

Пределные возможности высокоградиентной магнитной фильтрации рассмотрены в работе [122]. В ней, в частности, было показано, что, используя ВГМФ, можно решать такую запредельно сложную для магнитной фильтрации задачу, как отделение красных кровяных

шариков (гемоглобин) от других компонентов крови. Из 10^4 атомов в молекуле гемоглобина только четыре атома железа, магнитная восприимчивость гемоглобина $\sim 0.4 \cdot 10^{-6}$ 1/см. Методы обогащения крови гемоглобином путем центрифугирования, обычно используемые в медицине, являются менее эффективными по сравнению с потенциально открываемыми возможностями ВГМФ.

4.3.2. Обоснование подходов к разработке ВГМФ для очистки водных сред от взвесей ПК в атомной энергетике

В первом приближении эффективность ВГМФ можно охарактеризовать значением максимальной магнитной силы, которая действует на частицу, обладающую магнитными свойствами, объемом V с магнитной восприимчивостью χ находящуюся в непосредственной близости от элемента матрицы цилиндрической формы радиусом a с индукцией насыщения B_s , величина которой описывается уравнением 4.4:

$$F_m = \mu_0 \chi V H_0 \frac{B_s}{a} \quad (4.4)$$

если матрица помещена во внешнее магнитное поле с напряженностью H_0 , достаточной для намагничивания материала матрицы до насыщения.

Из приведенного уравнения (4.4) следует, что чем меньше диаметр элемента матрицы, тем больше максимальная магнитная сила. Поэтому для того, чтобы успешно захватывать парамагнитные частицы, магнитная восприимчивость которых в 10^3 – 10^4 раз меньше, чем восприимчивость ферромагнитных материалов, необходимо при прочих равных условиях во столько же раз увеличить величину $H_0 \frac{B_s}{a}$.

Значение B_s определяется магнитными свойствами стали, применяемой для изготовления матрицы.

Отсюда следует, что наиболее высокие градиенты магнитного поля создаются на элементах матрицы, имеющих наименьший радиус кривизны. И второе — максимальная сила магнитного взаимодействия проявляется тогда, когда частица находится в близком контакте с элементами матрицы, а для увеличения градиента

магнитного поля необходимо использование матричных ферромагнитных материалов.

Наиболее высоких градиентов, а, следовательно, и максимальных сил, действующих на частицы, попадающие в зазор между полюсами магнита можно добиться, если совмещать эффекты, приводящие к искажению траектории магнитных силовых линий, как за счет встречного включения магнитов, так и за счет внесения в зазор концентраторов магнитных силовых линий. Введение множества таких ферромагнитных концентраторов в объем между магнитами позволяет наиболее эффективно использовать весь этот объем в качестве рабочего для высокоградиентной магнитной фильтрации

Для экспериментальной проверки высказанных предпосылок на первом этапе исследования была разработана экспериментальная установка со сверхпроводящим соленоидом, схема которой показана на рис. 4.13.

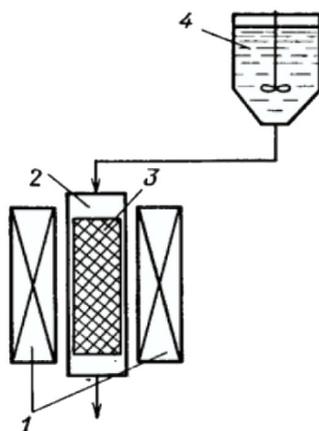


Рис. 4.13. Схема установки для высокоградиентной магнитной фильтрации
1 — электромагниты со сверхпроводящими обмотками; 2 — корпус фильтра;
3 — матрица; 4 — сосуд с мешалкой

Применение электромагнита со сверхпроводящей обмоткой (ЭМСО) 1 позволяло в широком диапазоне варьировать напряженность поля H_0 . Высокоградиентное поле в зоне расположения матрицы возникало за счет её острых граней в просечно-вытяжной сетке 3, помещенной внутри корпуса фильтра 2. Матрица изготовлена из стали ООХ13 в виде сетки, основные параметры и размеры

которой приведены на рис. 4.14. Корпус фильтра 2 с внутренним диаметром 38 мм выполнен из нержавеющей стали. Общая высота загрузки матрицы внутри корпуса фильтра равна 150 мм; коэффициент заполнения матрицы — 10% занимаемого объема.

Испытания ВГМФ проводили на имитаторах водного теплоносителя, подаваемых из сосуда с мешалкой 4 (см. рис. 4.12). Имитаторами служили суспензии парамагнитных частиц гематита $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и лепидокрокита $\gamma\text{-FeOON}$ с концентрацией от 20 до 500 мкг/дм³ в обессоленной воде. Результаты модельных экспериментов приведены в табл. 4.9.

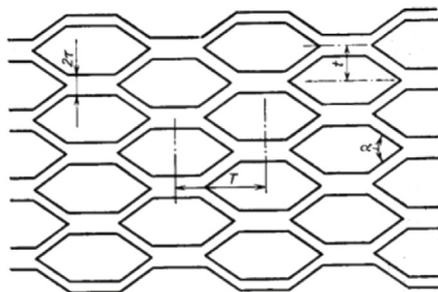


Рис. 4.14. Параметры просечно-вытяжной сетки, используемой в качестве матрицы.

Таблица 4.9. Влияние напряженности магнитного поля H_0 на эффективность очистки имитатора теплоносителя от частиц $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (скорость фильтрации 1 см/с; комнатная температура)

| H_0 , А/м | [Fe], мкг/дм ³ | | % проскока Fe за ВГМФ |
|-------------------|---------------------------|---------|-----------------------|
| | до ВГМФ | за ВГМФ | |
| $1.86 \cdot 10^4$ | 150 | 11 | 7.33 |
| $3.72 \cdot 10^4$ | 150 | 7 | 4.67 |
| $9.31 \cdot 10^4$ | 150 | 4 | 2.67 |
| $1.86 \cdot 10^5$ | 150 | 4 | 2.67 |
| $3.72 \cdot 10^5$ | 150 | 6 | 4.00 |
| $7.45 \cdot 10^5$ | 150 | 5 | 3.33 |
| $1.49 \cdot 10^6$ | 150 | 3 | 2.00 |

Из данных, приведённых в табл. 4.9, следует, что начиная с $H_0 \geq 9 \cdot 10^4$ А/м эффективность захвата парамагнитных частиц практически не зависит от напряженности внешнего магнитного поля. Исходя из этих данных, в качестве оптимальной выбрали напряженность внешнего магнитного поля $3.7 \cdot 10^5$ А/м и при этом значении H_0 исследовали влияние скорости фильтрации на эффективность очистки водных растворов от парамагнитных частиц $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Из результатов испытаний (рис. 4.15) следует, что эффективность работы ВГМФ по очистке от парамагнитных частиц практически не зависит от скорости фильтрации до ее величины ~ 4 см/с. Дальнейшие исследования проводили при скорости фильтрации 1 см/с.

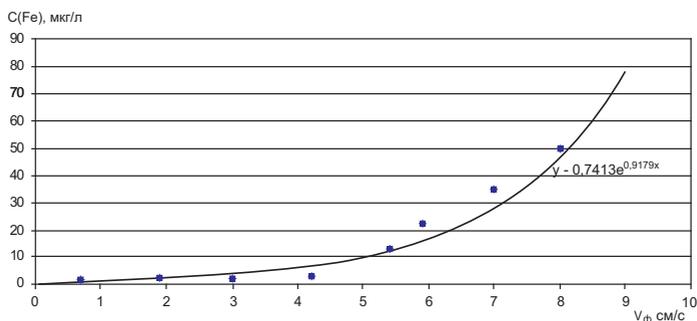


Рис. 4.15. Влияние скорости фильтрации $v_{\text{ф}}$ на эффективность очистки водных взвесей частиц $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ на ВГМФ при комнатной температуре ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 = 1\text{--}2$ мкм; $H_0 = 3.7 \cdot 10^5$ А/м; $[\text{Fe}]_{\text{исх}} = 450$ мкг/дм³)

В качестве характеристики эффективности очистки имитатора теплоносителя от парамагнитных частиц продуктов коррозии железа использовался так называемый «коэффициент обезжелезивания» водных растворов: $\omega = 1 - [\text{Fe}] / [\text{Fe}]_{\text{исх}}$, где $[\text{Fe}]$ — концентрация железа на выходе из ВГМФ; $[\text{Fe}]_{\text{исх}}$ — исходная концентрация железа на входе в ВГМФ. Было установлено, что коэффициент обезжелезивания практически не зависит от природы парамагнитных частиц ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ или $\gamma\text{-FeOOH}$). При этом с увеличением исходных концентраций железосодержащих парамагнитных частиц наблюдается повышение эффективности работы ВГМФ. Начиная с концентрации парамагнитных частиц равной 100 мкг/дм³, достигается практически полная очистка имитатора от железа ($\omega > 0.97$).

Показательным является тот факт, что в воде, очищенной на ВГМФ, содержание железа независимо от его исходной концентрации в исследованном интервале (см. рис. 4.16) находится на уровне менее 5 мкг/дм^3 , соответствующем нормам по железу очищенных конденсатов на АЭС с РБМК. В настоящее время трудно дать однозначное объяснение причинам проскока железа через ВГМФ. Учитывая, что величина концентрации железа в «проскоке» практически не зависит от его начальной концентрации в имитаторе теплоносителя, можно предположить, что он связан с наличием растворенных форм железа, находящихся в равновесии с парамагнитной фракцией продуктов коррозии в исходных суспензиях, что весьма вероятно при выполнении экспериментов на имитаторах, приготовленных из свежесинтезированных парамагнитных частиц. Тем не менее, полученные данные свидетельствуют, что сами парамагнитные частицы эффективно задерживаются высокоградиентными магнитными полями. Причем для создания таких полей в ВГМФ необходимы сравнительно слабые внешние магнитные поля с индукцией около 0.5 Тл . Эксперименты, выполненные на реальных пробах теплоносителя ВВЭР стенда КВ-1, отобранных после переходных режимов и содержащих высокие ($> 50 \text{ мкг/л}$) концентрации взвешенных форм железа при практически полном отсутствии его растворенных форм, подтвердили справедливость сделанных предположений. Концентрация железа на выходе ВГМФ в этом случае находилась на уровне пределов обнаружения применяемых методов анализа.

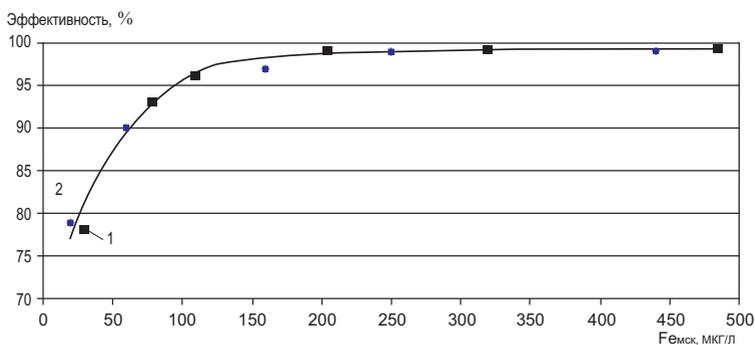


Рис. 4.16. Влияние исходных концентраций $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (1) и $\gamma\text{-FeOОН}$ (2) на коэффициент обезжелезивания водных растворов на ВГМФ при скорости фильтрации 1 см/с и $H_0 = 3.7 \cdot 10^5 \text{ А/м}^2$

Учитывая актуальность проблемы очистки теплоносителей АЭС от продуктов коррозии медных сплавов, применяемых в качестве конструкционных материалов оборудования конденсатно-питательных трактов, дальнейшие исследования ВГМФ были проведены в направлении исследования возможности их применения для очистки теплоносителей от диамагнитных частиц.

Металлическая медь и ее оксиды — диамагнетики с малой магнитной восприимчивостью. Эффективная диамагнитная восприимчивость меди уменьшается при помещении ее частиц в воду, так как вода также является диамагнетиком с $\chi = -0.7214 \cdot 10^{-6}$. Для экспериментальной проверки возможности очистки теплоносителей от примесей меди во взвешенном состоянии были поставлены две серии экспериментов со взвесями элементарной меди и ее оксида с размерами частиц в обоих случаях ≤ 1 мкм. В случае исходной концентрации элементарной меди 1150 мкг/кг концентрация меди после одного прохода через ВГМФ при напряженности внешнего поля $2.4 \cdot 10^6$ А/м уменьшилась до 150 мкг/кг, т.е. эффективность очистки составила 87 %.

Эксперименты по выделению оксида меди были проведены в двух вариантах: на взвесах одного оксида меди и на смеси оксида меди с парамагнитными частицами $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и ферромагнитными Fe_3O_4 . В последнем случае исходили из того, что по данным [124], эффективность улавливания парамагнитных частиц повышается, если вместе с этими частицами во взвеси присутствуют частицы ферромагнитного оксида железа. Эти результаты были экстраполированы на смеси диамагнитных частиц не только с ферромагнитными, но и с парамагнитными.

Полученные данные приведены в табл. 4.10 и 4.11.

Таблица 4.10. Остаточная концентрация меди в фильтрате при очистке на высокоградиентном магнитном фильтре однокомпонентной взвеси CuO

| Номер опыта | Напряженность магнитного поля, А/м | Концентрация меди, мкг/кг | | Эффективность улавливания, % |
|-------------|------------------------------------|---------------------------|------------------|------------------------------|
| | | до фильтрации | после фильтрации | |
| 1 | $4 \cdot 10^5$ | 464 | 164 | 64.7 |
| 2 | $2 \cdot 10^6$ | 464 | 86 | 81.5 |

| | | | | |
|---|------------------|------|-----|------|
| 3 | $2.4 \cdot 10^6$ | 464 | 82 | 82.3 |
| 4 | $3.7 \cdot 10^5$ | 1040 | 175 | 83.2 |
| 5 | $1.2 \cdot 10^6$ | 1040 | 126 | 88.0 |
| 6 | $2.3 \cdot 10^6$ | 1040 | 121 | 88.4 |
| 7 | $3.4 \cdot 10^6$ | 1040 | 112 | 90.2 |

Таблица 4.11. Остаточная концентрация меди при очистке высоко-градиентным магнитным фильтром смешанной взвеси CuO и частиц α -Fe₂O₃ и Fe₃O₄

| Номер опыта | Напряженность магнитного поля, А/м | Концентрация до фильтрации, мкг/кг | | Концентрация после фильтрации, мкг/кг | | Эффективность улавливания, % |
|-------------|------------------------------------|------------------------------------|-----------|---------------------------------------|-----------|------------------------------|
| | | медь | железо зо | медь | железо зо | |
| 1 | $3.7 \cdot 10^5$ | 1480 | 540 | 133 | 2 | 91.1 |
| 2 | $1.4 \cdot 10^6$ | 1480 | 540 | 97 | 2 | 93.5 |
| 3 | $2.0 \cdot 10^6$ | 1480 | 540 | 93 | 4 | 93.7 |
| 4 | $3.4 \cdot 10^6$ | 1480 | 540 | 98 | – | 93.4 |
| 5 | $4.1 \cdot 10^5$ | 1280 | 1096 | 97 | 17 | 92.4 |
| 6 | $1.2 \cdot 10^6$ | 1280 | 1096 | 87 | 20 | 93.2 |
| 7 | $2.1 \cdot 10^6$ | 1280 | 1096 | 80 | 22 | 93.8 |
| 8 | $3.4 \cdot 10^6$ | 1280 | 1096 | 79 | 14 | 93.8 |

Результаты выполненных исследований подтвердили сделанное предположение и свидетельствуют о том, что эффективность улавливания диамагнитных частиц оксида меди в присутствии магнитных частиц оксидов железа несколько увеличивается по сравнению со взвесями, содержащими только CuO. При этом неважно, какая из форм оксидов железа (ферро- или парамагнитная) присутствует в качестве примеси.

Данные, приведенные в табл. 4.10 и 4.11 и результаты экспериментов со взвесями частиц элементарной меди позволили констатировать, что в сопоставимых условиях по содержанию меди в суспензиях эффективность удерживания CuO соизмерима с удерживанием металлической меди, что свидетельствует о возможности очистки

водных сред от меди, которая обычно присутствует в теплоносителе одновременно и в элементарном состоянии и в форме оксидов.

Успешное решение проблемы очистки водных сред от взвесей пара- и диамагнитных частиц на ВГМФ с магнитным полем, создаваемым электромагнитами, и установление необходимой для этого напряженности магнитного поля позволила перейти к разработке ВГМФ для очистки теплоносителей первых контуров ЯЭУ на основе постоянных магнитов. При этом выборе конструкции ВГМФ и оптимальных параметров его функционирования предшествовало математическое моделирование процесса высокоградиентной магнитной фильтрации.

4.3.3. Математическое моделирование процесса высокоградиентной магнитной фильтрации

4.3.3.1. Физическая модель и учитываемые в расчётной программе параметры процесса

При магнитной фильтрации, помимо магнитной силы, на частицу действуют конкурирующие силы: гравитации, гидродинамической вязкости, трения и инерции. В зависимости от условий, в которых осуществляется магнитная фильтрация, и от размера частиц эти силы вносят больший или меньший вклад в результирующую траекторию движения выделяемых частиц. Для очень малых частиц определяющей силой является гидродинамическая вязкость, для крупных — гравитация.

Описание процесса высокоградиентной магнитной фильтрации, положенное в основу программного обеспечения для моделирования процесса фильтрации с целью установления его качественных и количественных характеристик и зависимостей эффективности процесса фильтрации от его важнейших параметров основано на результатах теоретического анализа поведения слабомагнитных частиц в неоднородных магнитных полях [125–140]. Для выполнения расчетов магнитной системы разработан расчетный код и создана программа расчета технических характеристик высокоградиентных магнитных фильтров «MagFiltr», которая позволяет проводить расчет параметров ВГМФ с учетом конструктивных особенностей магнитной системы.

В физической модели процесса, описываемого этой программой, высокоградиентное магнитное поле создается элементами матрицы, помещенными в рабочий объем, через который проходит среда, несущая удерживаемые частицы. Элементы матрицы представлены в виде ферромагнитных сферически-симметричных частиц или тонких нитей, расположенных равноудалено друг от друга. Окружающее матрицу магнитное поле создается постоянными цилиндрическими магнитами, расположенными вне рабочего объема. По взаимному расположению магнитов моделируемые системы разделяются на два типа: с последовательным (S-N) и встречным (N-N или S-S) включением. При этом предусмотрена возможность изменения, как типа магнитной системы, так и ее параметров. Несущая среда характеризуется магнитной проницаемостью, скоростью потока, вязкостью, плотностью, температурой и давлением. Удерживаемые частицы характеризуются магнитной проницаемостью, плотностью и диаметром.

Программа MagFiltr предназначена для расчета вероятности удержания частиц, проходящих через высокоградиентные магнитные фильтры различных конструкций и обеспечивает графическое представление результатов модельных расчетов влияния на удержание частиц различных размеров и состава таких параметров, как величина и конфигурация градиентных магнитных полей, физические и геометрические параметры внутреннего объема фильтров, в который помещается матрица, в которой удерживаются частицы, а также от характеристик фильтруемой среды, в которой находятся частицы. Программа обеспечивает сравнение возможностей двух различных по конфигурации магнитных систем: лабиринтной и стержневой. В случае магнитных систем других конфигураций они с определенными допущениями могут быть сведены к одной из двух вышеназванных систем, являющихся наиболее технологичными с точки зрения их конструктивного исполнения. В процессе моделирования параметры магнитных полей выбирались исходя из технических характеристик промышленно-выпускаемых постоянных магнитов. Величины всех учитываемых параметров процесса варьировали в пределах их реальных значений, реализуемых на практике. Это относится к скоростям потоков, размерам частиц, габаритов ячеек удерживания и т. д.

На рис. 4.17 показано главное окно программы

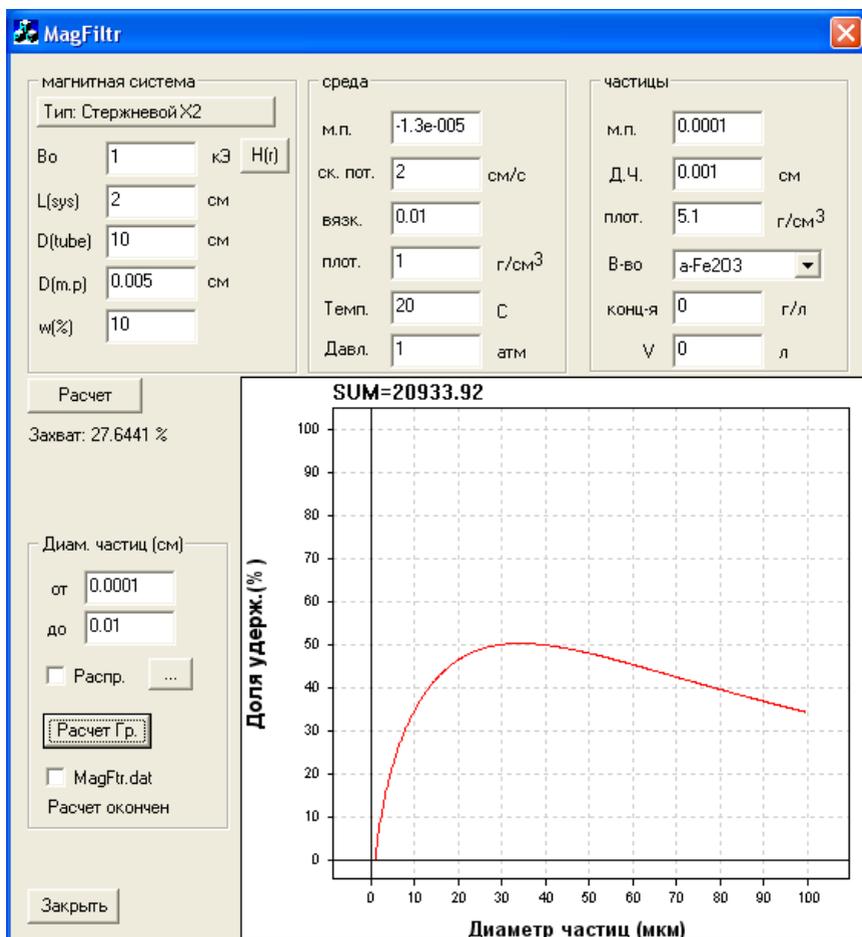


Рис. 4.17. Главное окно программы MAgFilter

В верхней части окна расположены поля, предназначенные для ввода параметров. Ниже этих полей находятся элементы управления программой (справа) и поле вывода результатов. Результаты моделирования влияния того или иного параметра процесса отображаются в виде значения доли удержанных частиц в поле «Захват» или в виде графика зависимости доли удержанных частиц от их размера, расположенном в поле вывода графика.

Поля ввода параметров разбиты на три основные группы — «магнитная система», «среда» и «частицы».

Выбор типа магнитной системы и ее характеристик осуществляется в окне настройки магнитной системы (рис. 4.17), вход в которое осуществляется нажатием кнопки «Тип» в главном окне.

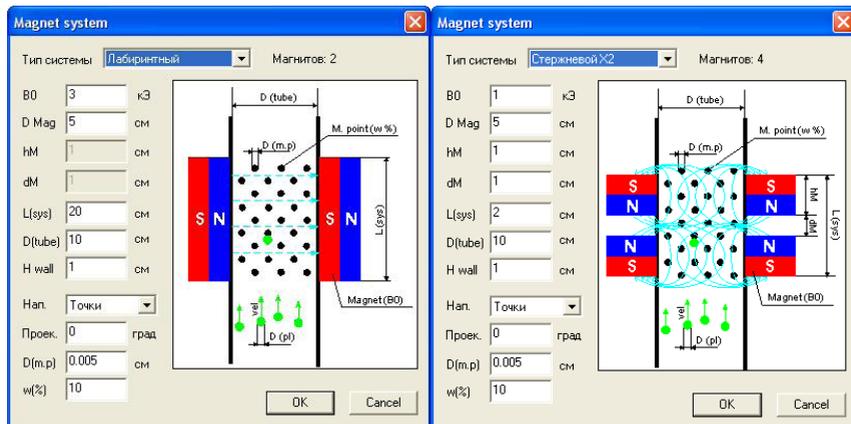


Рис 4.18. Окно для выбора типа магнитной системы и задания её параметров

В данном окне осуществляется ввод следующих параметров — свойства магнитов (тип включения, диаметр, высота, и остаточная индукция магнита); геометрические размеры самой системы (диаметр и длина трубки, образующей внутреннюю камеру фильтра, в которую помещается матрица); диаметр элементов матрицы и доля заполнения ими общего объема трубы.

Группа «среда» используется для задания параметров несущей среды:

- магнитной проницаемости среды («м.п.»);
- скорости движения среды («ск. пот.») в см/с;
- вязкости среды («вязк.»);
- плотности среды («плот.») в г/см³;
- температуры среды («Темп.») в °С;
- давления среды («Давл.») в атм.;

Группа «частицы» предназначена для задания параметров удерживаемых частиц:

- магнитной проницаемости («м.п.») и плотности («плот.»)

частицы. Для удобства ввода этих параметров в программе реализована поддержка в форме базы данных, содержащей значения плотности и магнитной проницаемости для некоторых оксидов железа. Выбор соединения осуществляется из списка под названием «В-во»;

- диаметра частицы («Д.Ч.») в см.;
- общего количества проходящего через фильтр вещества, которое определяется произведением объема прошедшей через фильтр несущей среды («V») и содержанием в ней удерживаемого вещества («конц-я»). Объем задается в литрах, а содержание в граммах/литр. Если эти поля содержат нулевые значения, результатом работы программы будет вероятность удержания соответствующих частиц.

Расчет вероятности осуществляется нажатием кнопки «Расчет», расположенной ниже полей ввода параметров. Вероятность удерживания в процентах от общего количества прошедших через фильтр частиц выводится в окне «Захват:», расположенной под этой кнопкой. Расчет зависимости доли удержанных частиц от их диаметра осуществляется нажатием кнопки «Расчет гр.», находящейся в группе «Диам. частиц (см)». Диапазон изменения диаметра частиц задается в полях «от» — начальный диаметр и «до» — конечный диаметр. После окончания расчета график будет выведен на экран в поле отображения графика, а массив данных, состоящий из двух колонок (диаметр частиц и вероятность их удерживания) в файл MagFtr.dat, находящийся в папке с программой, если был установлен флаг «MagFtr.dat».

В программе также предусмотрена возможность определения профиля распределения содержания частиц от их размеров, прошедших через фильтр с заданным распределением частиц входящих в фильтр. Данные о начальном распределении извлекаются из файла, который должен содержать в себе две колонки. Первая колонка — размер частиц, вторая колонка — содержание частиц с соответствующим размером. Для выбора этой функции необходимо установить флаг «Распр.» и с помощью кнопки «...» выбрать файл, содержащий профиль начального (до фильтра) распределения частиц. После нажатия кнопки «Расчет гр.» В окне графиков появятся две линии — синего и красного цвета. График зависимости синего цвета соответствует начальному распределению частиц, красным — распределению частиц после фильтра.

4.3.3.2. Моделирование процесса выделения магнитных частиц из водных сред

Для того чтобы оценить влияние различных параметров процесса магнитной фильтрации на величину удерживания парамагнитных частиц различного размера (от 1 до 30 мкм), двигающихся в потоке с заданной скоростью при помощи программы MagFiltр провели модельные расчеты для двух магнитных систем: лабиринтной и стержневой. При проведении расчетов предполагалось, что удерживаемые частицы имеют сферическую форму. Параметры процесса в каждом случае соответствовали оптимальным значениям, найденным в лабораторных экспериментах на макете ВГМФ с электромагнитом.

Влияние величины магнитного поля

На рис. 4.19 приведено семейство кривых, иллюстрирующих эффективность удерживания частиц различных размеров в зависимости от величины напряженности магнитного поля в случае ВГМФ различного типа: а) лабиринтного, б) стержневого.

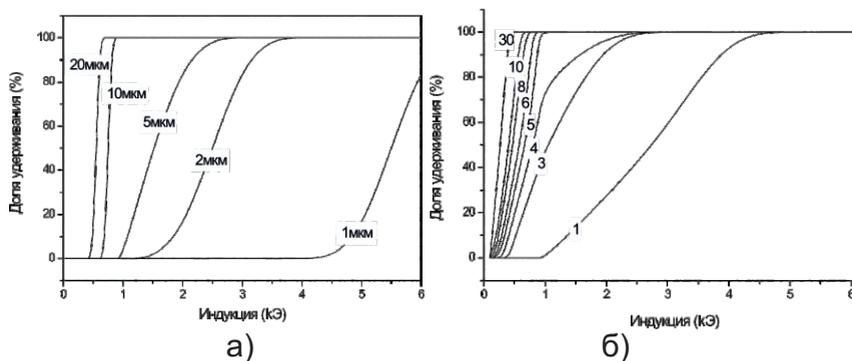


Рис. 4.19. Зависимость удерживания частиц от величины магнитного поля в лабиринтной а) и стержневой б) системах.

Анализ полученного семейства кривых показывает, что лабиринтная система или последовательный набор таких систем с различной величиной магнитного поля могут быть эффективно использованы не только для удерживания частиц в диапазоне размеров от 1 до 20 мкм, но и для их магнитной сепарации по размерам, так как доля удерживания частиц определенного размера скачкообразно изменяется

в зависимости от величины магнитного поля. Чем больше размер частиц, тем меньшее магнитное поле требуется для их полного удержания и тем более крутой скачок имеет кривая удерживания.

Из зависимостей, приведённых на рис. 4.18а следует, что в случае ВГМФ лабиринтного типа для полного удерживания парамагнитных частиц с размерами выше 1 мкм достаточно использовать магниты, обеспечивающие магнитное поле не менее 6 кЭ. Такие поля легко можно создать, применяя постоянные магниты на основе интерметаллидов редкоземельных элементов, типа SmCo_5 .

На рис. 4.19б приведены аналогичные зависимости для магнитной системы стержневого типа. Магнитная система стержневого типа более эффективна для одновременного удерживания парамагнитных частиц различных размеров и при этом для их удерживания достаточно меньшие по величине магнитные поля. В тоже время магнитная система такого типа не эффективна для сепарации частиц по размерам, так как семейство приведенных кривых практически сливается в области малых магнитных полей. Магнитная система этого типа может быть создана не только на магнитах на основе редкоземельных элементов, но и на более доступных обычных железосодержащих постоянных магнитах типа ЮНДК.

Влияние диаметра рабочей камеры магнитной системы

На следующем этапе моделирования был проведен анализ влияния геометрических размеров (диаметра) рабочей камеры магнитной системы по которому в потоке жидкости перемещаются частицы ПК. На рис. 4.20 приведены зависимости эффективности удерживания частиц в зависимости от диаметра рабочей камеры магнитной системы и от размера удерживаемых частиц при фиксированных параметрах процесса: величине напряженности магнитного поля равной 2 кЭ, скорости потока порядка 3 см/с, соответственно для магнитных систем лабиринтного (а) и стержневого (б) типов.

Можно видеть, что увеличение диаметра рабочей камеры в случае магнитной системы лабиринтного типа приводит к резкому снижению доли удерживаемых частиц, что объясняется уменьшением величины градиента магнитного поля в объеме, в котором происходит удерживание. Одновременно, приведенное семейство кривых ещё раз подтверждает тот вывод, что лабиринтная система является более высокоэффективной для процесса магнитной сепарации

частиц по размерам, так как позволяет проводить сепарацию частиц по размерам, в этом случае за счет изменения диаметра системы.

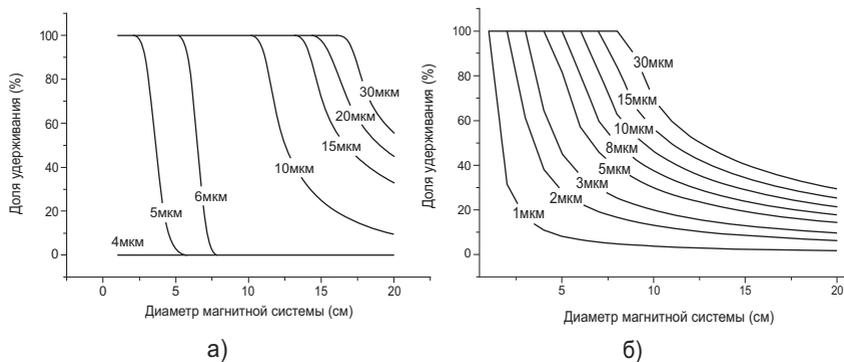


Рис. 4.20. Влияние диаметра магнитной системы на удерживание парамагнитных частиц различного размера в лабиринтной *а*) и стержневой *б*) системе

На рис. 4.20б приведено аналогичное семейство кривых для магнитной системы стержневого типа. В этом случае зависимости доли удерживания от диаметра не носят резко выраженного скачкообразного характера, и поэтому увеличение диаметра системы снижает удерживание частиц, кроме того частицы больших размеров (от 5 мкм и выше) удерживаются хуже в системе стержневого типа по сравнению с лабиринтной системой. Диаметр рабочих камер магнитных систем в обоих случаях должен быть не менее 2-х см.

Влияние размера (диаметра) матричных элементов на удерживание частиц разного размера

Следующим важным параметром для построения эффективной системы высокоградиентной магнитной фильтрации являются геометрические размеры матричных элементов. Диаметры матричных элементов при математическом моделировании варьировались в диапазоне от 10 до 120 мкм. Дальнейшее увеличение размеров матричных элементов нецелесообразно, так это ведет к резкому снижению градиентов магнитного поля, возникающего вокруг элемента и, следовательно, приводит к уменьшению эффективности фильтрации. При этом величина магнитного поля составляет 2 кЭ, а скорость потока порядка 3 см/с.

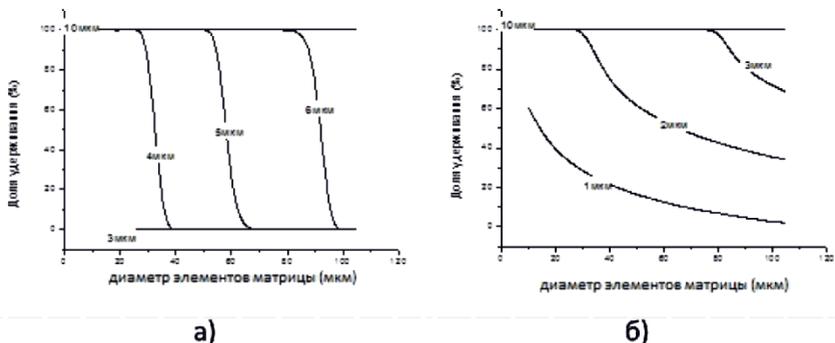


Рис. 4.21. Влияние диаметра элементов матрицы на удерживание парамагнитных частиц в лабиринтной а) и стержневой б) системе

На рис. 4.21а приведены зависимости, характеризующие эффективность удерживания магнитных частиц различных размеров в зависимости от диаметра элементов матрицы в лабиринтной системе.

Приведенное семейство кривых еще раз доказывает высокую эффективность лабиринтной системы в плане возможностей магнитной сепарации, так как кривые, характеризующие удерживание частиц различных размеров широко разнесены в зависимости от диаметров матриц. В этом случае можно последовательно располагать матричные элементы с различными диаметрами и выделять частицы различных размеров. Аналогичные зависимости для стержневой магнитной системы приведены на рис. 4.21б. Из сравнения кривых, приведенных на рис. 4.21а и б можно сделать вывод, что в одних и тех же магнитных полях процесс удерживания частиц более эффективен для стержневой системы по сравнению с лабиринтной. Например, частицы диаметром 3 мкм в стержневой системе полностью удерживаются при диаметре элементов матрицы 80 мкм, а в лабиринтной только в случае, если диаметр менее 10 мкм.

Влияние скорости потока

На рис. 4.22а и б приведены расчетные зависимости, показывающие долю удерживания парамагнитных частиц в зависимости от скорости потока, переносящего эти частицы, при магнитном поле 2 кЭ, размере матрицы 50 мкм и диаметре магнитной системы 2 см, для лабиринтной и стержневой системы, соответственно.

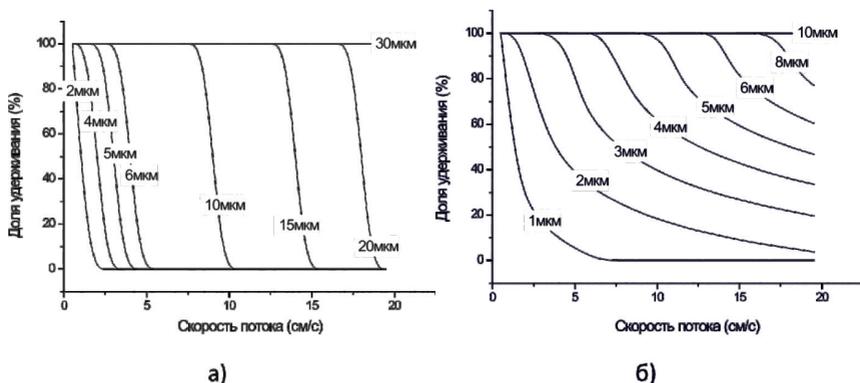


Рис. 4.22. Влияние скорости потока на удержание частиц в лабиринтной а) и стержневой б) системах

Из сопоставления зависимостей, приведенных рис 4.21 а и б следует, что удерживание частиц в случае стержневой магнитной системы более эффективно. Например, удерживание частиц диаметром 10 мкм практически полностью прекращается при скорости потока 10 см/с для системы лабиринтного типа, в то время как в системе стержневого типа частицы размером 10 мкм практически полностью удерживаются при скорости потока вдвое большей (20 см/с), т.е. очистку можно проводить при линейных скоростях фильтрации более 500м/час.

Удерживание частиц с различными магнитными свойствами и размерами

Важным этапом моделирования процесса высокоградиентной магнитной фильтрации являлось изучение влияния магнитных свойств удерживаемых частиц на процесс их удерживания. С учетом предыдущих расчетов в качестве фиксированных параметров принимали: величину магнитного поля равной 2 кЭ, скорость потока – порядка 3 см/с, размер матрицы — 50 мкм, диаметр магнитной системы — 2 см.

На рис. 4.23а и б приведены зависимости процесса удерживания частиц ПК различной природы от их диаметра для магнитных систем лабиринтного и стержневого типа, соответственно. Различия для магнитных систем различных типов проявляются в том, что удерживание немагнитных частиц FeO и β-FeOОН в случае стержневой магнитной системы начинается с размера 2 мкм и растет с увеличением их размера. В тоже время в лабиринтной системе удерживание

подобных частиц начинается только с размера 7.5 мкм. Для частиц, проявляющих магнитные свойства, удерживание в обеих магнитных системах практически не отличается и начинается с долей микрона.

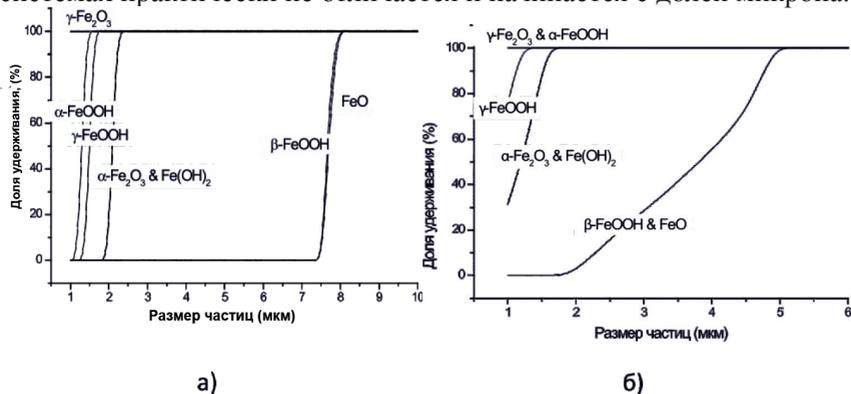


Рис. 4.23. Удерживание частиц с различными магнитными свойствами и размерами в магнитной системе лабиринтного а) и стержневого б) типа

Влияние доли заполнения внутреннего объема магнитной системы матрицей

Для получения исчерпывающих характеристик магнитного фильтра были выполнены модельные расчеты влияния такого важного с практической точки зрения параметра как доля заполнения магнитной системы матрицей. Фактически речь идёт о плотности набивки матрицей рабочей камеры, по которой проходит поток с фильтруемыми частицами. Как и в предыдущих модельных расчетах в качестве фиксированных параметров принимались: величина магнитного поля — 2 кЭ, скорость потока — порядка 3 см/с, размер матрицы — 50 мкм, диаметр магнитной системы — 2 см. На рис. 4.24а и б приведены зависимости доли удерживания парамагнитных частиц различных размеров в зависимости от доли заполнения рабочей камеры матрицей для магнитных систем лабиринтного и стержневого типа, соответственно. Доля заполнения рабочей камеры фильтра матрицей варьировалась от 1 до 10 %.

Из сравнения зависимостей, приведенных на рис. 4.24а и б видно, что характер влияния доли заполнения матрицей на удерживание и в стержневой и в лабиринтной магнитных системах принципиально не отличаются. Во всех случаях наблюдается выход на плато,

свидетельствующий о том, что начиная с некоторого уровня заполнения камеры матрицей, дальнейшего роста удерживания не происходит. Различия проявляются только в том, что в стержневой системе выход на постоянный уровень удерживания частиц разных размеров происходит, начиная с 1–3 %, в то время как в лабиринтной системе при более высоких значениях доли заполнения (7–10 %). К тому же, в лабиринтной системе практически не происходит удерживания частиц размерами меньше 4 мкм, а в стержневой системе доля удерживания таких частиц доходит до 40 %.

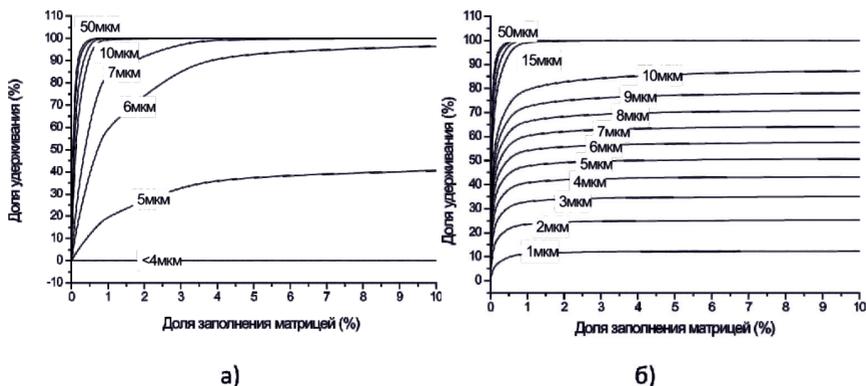


Рис. 4.24. Влияние доли заполнения матрицей рабочей камеры фильтра на удерживание частиц в лабиринтной *а)* и стержневой *б)* магнитной системе

Полученные результаты явились исходными предпосылками при разработке конструкций магнитных фильтров с учетом фазового и дисперсного состава существующих в водных средах ЯЭУ частиц продуктов коррозии.

4.3.4. Разработка конструкций ВГМФ и проведение их испытаний на объектах атомной и тепловой энергетики

4.3.4.1. Разработка конструкций ВГМФ на постоянных магнитах

При разработке конструкции ВГМФ последовательно решались проблемы выбора конструкций фильтров, материала матриц и оптимальных типов магнитов.

При разработке конструкции ВГМФ важное значение имеет конфигурация магнитной системы, обеспечивающая максимальную напряженность магнитного поля, в котором находится фильтрующая матрица. На основании результатов математического моделирования в качестве оптимального решения с точки зрения конфигурации магнитной системы, минимальной массы и габаритов в сочетании с высокой удерживающей способностью выбраны конструкции ВГМФ лабиринтного и стержневого типов, схемы которых представлены соответственно на рис. 4.25 и 4.26.

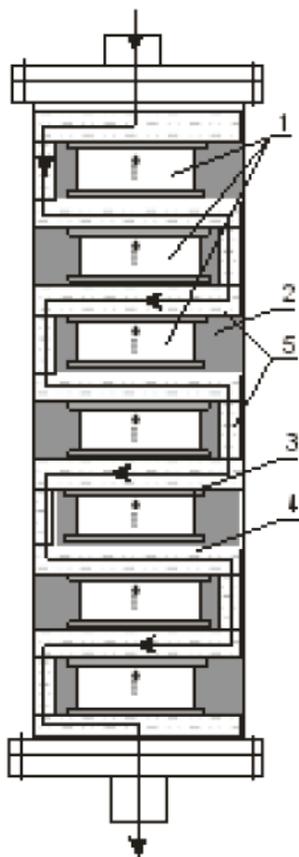


Рис. 4.25. Высокोगradientный магнитный фильтр лабиринтного типа.

1 — магниты; 2 — корпус фильтра; 3 — перегородка из немагнитной нержавеющей стали; 4 — матрица; 5 — соединительные каналы между секциями с матрицей.

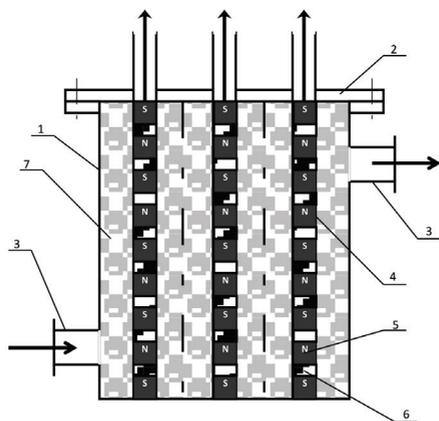


Рис. 4.26. ВГМФ со стержневой магнитной системой

1—корпус; 2—крышка; 3—входной и выходной патрубки; 4—герметичный корпус; 5—постоянные магниты; 6—полюсные наконечники; 7—матрица.

Лабиринтные конструкции обладают преимуществом перед другими типами ВГМФ за счет удлинения траектории пробега внутри фильтра и наиболее рационального расположения магнитных элементов. Стержневые привлекательны простотой своей конструкции. Принципиально новым решением в конструкциях обоих типов явилось использование постоянных магнитов.

Использование в ВГМФ электромагнитов со сверхпроводящими облатками являлось оптимальным решением на стадии предварительных исследований, так как при этом имелась возможность регулирования напряженности магнитного поля. При выборе конструкции ВГМФ для установки на байпасных линиях первого контура, в условиях, когда дисперсный и фазовый состав выделяемых взвесей ПК остаётся практически постоянным, предпочтение отдано постоянным магнитам из интерметаллида SmCo_5 или NdFeB .

При выборе материала матрицы фильтров исходили из того, что градиент поля обратно пропорционален диаметру элементов матрицы, поэтому для создания наиболее высоких градиентов необходимы нитевидные ферромагнитные элементы. Помимо геометрических размеров принципиальное значение имеют магнитные свойства и коррозионная стойкость материала матрицы. На момент разработки ВГМФ металлургическая промышленность РФ не производила

магнитно-мягких коррозионностойких сталей типа 00Х13 и 16Х, поэтому оптимальным вариантом является использование металлической ваты из магнитных сортов коррозионностойких хромистых сталей типа 20Х13 и Х17Н9Т.

В представленных на рис. 4.25 и 4.26 ВГМФ фильтрующие матрицы выполнены из металлической ваты, состав которой соответствует стали Х17Н9Т. Магниты защищены от контакта с теплоносителем перегородками из немагнитной нержавеющей стали, что допускает их длительное использование без замены. Применение постоянных магнитов позволило резко упростить конструкцию и трудоемкость обслуживания магнитных фильтров и повысило надежность и безопасность работ с ними по сравнению с ранее разрабатывавшимися для использования в атомной энергетике электромагнитными фильтрами. При этом напряженность магнитного поля в зазорах между постоянными магнитами соответствует оптимальным значениям, полученным на предварительном этапе испытаний с помощью электромагнитов со сверхпроводящими соленоидами. Предложенная конструкция фильтра свободна от основного недостатка фильтров, функционирующих на принципах механической фильтрации — увеличения гидравлического сопротивления по мере накопления в фильтрате шлама. Это объясняется тем, что свободный объем фильтрующей матрицы ВГМФ составляет 80–90 %, т.е. непосредственный объем ферромагнитной насадки составляет всего 10–20 % от общего объема рабочей камеры фильтра.

Конструкции ВГМФ лабиринтного типа защищены авторскими свидетельствами и патентами [141, 142]. Как показали результаты математического моделирования и предварительных испытаний, несмотря на все положительные стороны ВГМФ лабиринтного типа с точки зрения простоты конструкции, сборки и разборки фильтров при удовлетворительной фильтрующей способности предпочтительными во всех случаях, не требующих фракционирования выделяемых частиц по размерам, являются ВГМФ стержневого типа. Конструкции ВГМФ стержневого типа защищены авторскими свидетельствами и патентами [143–146]

Внешний вид и габаритные размеры ВГМФ лабиринтного и стержневого типа, изготовленные для промышленных испытаний, практически идентичны (рис. 4.26). ВГМФ того и другого типа,

использованные для проведения опытно-промышленных испытаний, обладали следующими техническими характеристиками магнитных систем:

1. Параметры лабиринтной магнитной системы:
 - Напряженность внешнего магнитного поля — 3 кЭ;
 - Диаметр матричного элемента — 50–100 мкм;
 - Доля заполнения матрицей — 10 %;
 - Расстояние между магнитами — 1 см;
 - Эффективная длина магнитной системы — 150 см.
2. Параметры стержневой магнитной системы:
 - Напряженность внешнего магнитного поля — 3 кЭ;
 - Диаметр матричного элемента — 50–100 мкм;
 - Доля заполнения матрицей — 10 %;
 - Диаметр магнитной системы — 2 см;
 - Длина магнитной системы — 90 см.



Рис. 4.27. Внешний вид опытных образцов высокоградиентных магнитных фильтров независимо от их типа.

Результаты сравнительных испытаний ВГМФ с различной конфигурацией магнитной системы подтвердили их высокую эффективность

практически независимо от их конструкции и позволили установить важнейшие эксплуатационные характеристики ВГМФ обоих типов.

Рис. 4.28 иллюстрирует влияние величины напряженности внешнего магнитного поля на эффективность очистки технологических сред от парамагнитных частиц $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ на ВГМФ различных типов.

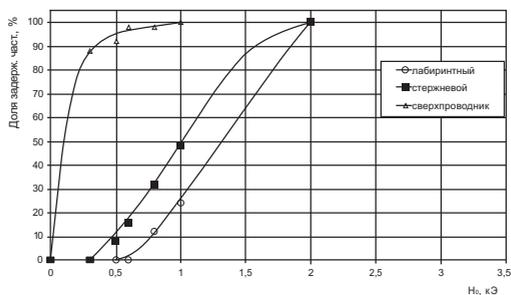


Рис. 4.28. Зависимость эффективности работы ВГМФ с различными магнитными системами от напряженности внешнего магнитного поля

Из приведенных на рис. 4.29 данных следует, что при достижении определенной для каждой магнитной системы напряженности внешнего магнитного поля эффективность захвата парамагнитных частиц в объеме ВГМФ перестает зависеть от напряженности внешнего магнитного поля. На этом основании была выбрана оптимальная напряженность внешнего магнитного поля, при выбранном значении которой (2 кЭ) исследовалось влияние скорости фильтрации и других параметров процесса на эффективность очистки технологических сред от парамагнитных частиц $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (рис. 4.29).

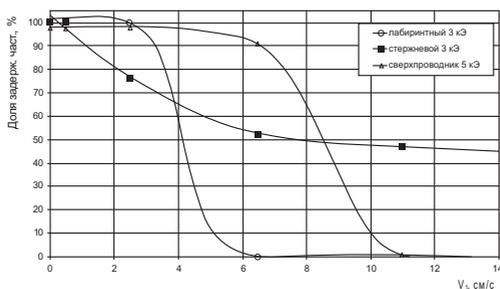


Рис. 4.29. Зависимость эффективности работы ВГМФ с различными магнитными системами от скорости фильтрации

Для сравнения на рис. 4.28 и 4.29 приведены ранее полученные данные определения эффективности очистки модельных взвесей парамагнитных частиц на макете ВГМФ с ЭМСО. Как видно из рисунков, все три типа магнитных систем при определённых параметрах процесса обеспечивают полноту выделения парамагнитных частиц.

Как уже отмечалось выше, одной из наиболее важных характеристик магнитного фильтра является степень заполнения его рабочего объема матричными элементами, влияющая на эффективность улавливания продуктов коррозии при сохранении незначительного гидравлического сопротивления фильтра. Экспериментальные результаты, иллюстрирующие влияние данного параметра на эффективность работы фильтра приведены на рис. 4.30.

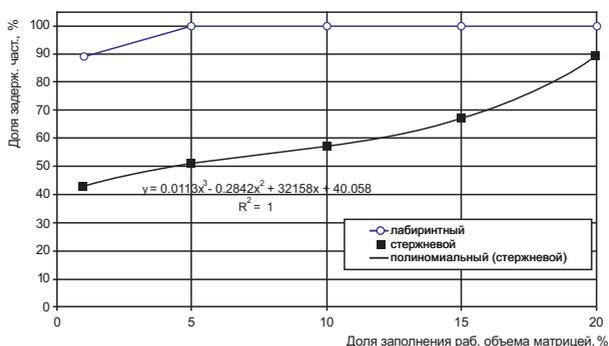


Рис. 4.30. Зависимость эффективности работы ВГМФ с различными магнитными системами от доли заполнения рабочего объема фильтра матрицей (до 20 %).

Из зависимостей, приведенных на рис. 4.30, следует, что различия в эффективности очистки водных сред от плотности заполнения фильтра матрицей для различных типов ВГМФ не принципиальны и при необходимости легко компенсируются незначительным увеличением.

4.3.4.2. Проведение опытно промышленных испытаний ВГМФ на ЯЭУ

Первым объектом промышленных испытаний ВГМФ являлась вода бассейна выдержки ОТВС. Их результаты приведены на рис. 4.31 и 4.32 в форме зависимостей мощности дозы γ -излучения от корпуса фильтра, используемого для очистки воды.

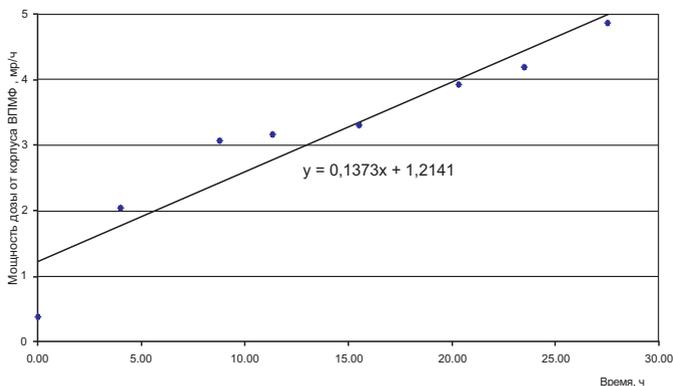


Рис. 4.31. Изменение мощности дозы от корпуса ВГМФ стержневого типа в процессе очистки воды бассейна выдержки.

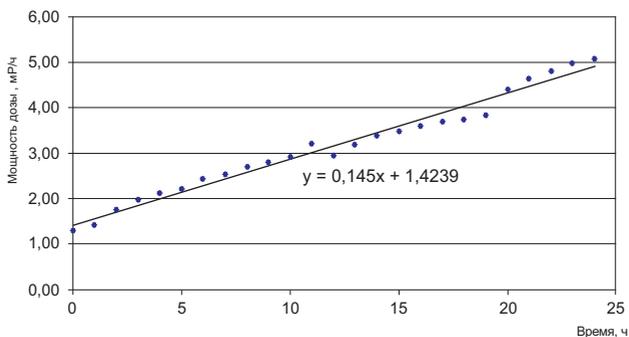


Рис. 4.32. Изменение мощности дозы от корпуса ВГМФ лабиринтного типа в процессе очистки воды бассейна выдержки

Пропорциональный времени функционирования фильтров рост мощности дозы от их корпусов свидетельствует об эффективности выделения на них частиц АПК, присутствующих в воде бассейнов выдержки ОТВС.

Проведенное сравнение фильтров с магнитными системами различных типов на воде бассейнов выдержки показало их практически полную идентичность по эффективности выделения АПК. Ввиду отсутствия возможности варьирования параметров процесса в широких пределах при проведении испытаний ВГМФ на реальных объектах, выбор фильтра с той или иной магнитной системой может быть сделан на основании результатов математического моделирования

и лабораторных экспериментов, приведенных в разделе 4.3.3.2. В частности, стержневая система всегда предпочтительнее в случае широкого спектра размеров частиц ПК.

Поскольку разработка ВГМФ во многом инициировалась решением проблемы дезактивации ЯЭУ «на ходу», основная проверка эффективности разработанного фильтра проводилась на стенде-прототипе транспортной ЯЭУ применительно к очистке теплоносителя 1-го контура.

На рис. 4.33 приведены данные, полученные в результате испытаний ВГМФ, отражающие изменение в теплоносителе суммарной активности радионуклидов — продуктов коррозии и деления за счет их выведения на ВГМФ. В результате нескольких маневров мощностью реактора менее чем за двое суток проведения испытаний из первого контура было выведено приibl. 70 % радиоактивных загрязнений, что практически эквивалентно проведению его дезактивации на остановленном реакторе с использованием самых эффективных реагентов.

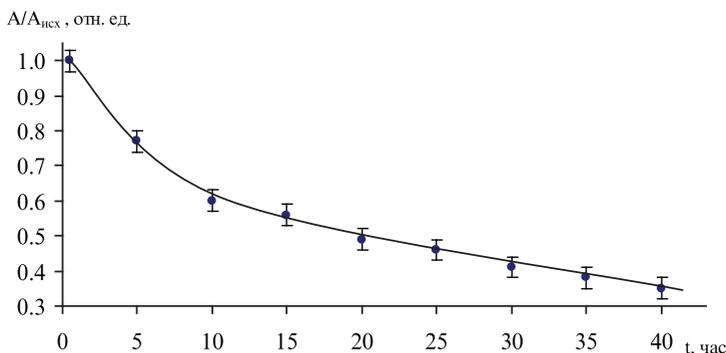


Рис. 4.33. Изменение суммарной удельной активности реакторной воды в зависимости от времени проведения очистки (t) на ВГМФ.

Одновременно проводилось сравнение эффективности выведения радионуклидов из контура на штатном ионообменном фильтре и на ВГМФ. В табл. 4.12 представлены значения коэффициентов очистки теплоносителя на фильтрах обоих типов ($K_{\text{оч}} = A$ до фильтра / A после фильтра) от присутствующих в нём наиболее долгоживущих радионуклидов из контура на ВГМФ и на штатном ионообменном фильтре.

Таблица 4.12. Средние значения коэффициентов очистки теплоносителя от радионуклидов на штатном фильтре и ВГМФ

| Радионуклид | Коэффициенты очистки | | K_a (ВГМФ) K_a (штатн.фильтр) |
|-------------|----------------------|----------------|--------------------------------------|
| | ВГМФ | штатный фильтр | |
| Ce-144 | 2.2 | 1.8 | 1.2 |
| Ru-103 | 1.90 | 1.5 | 1.3 |
| Zr-95 | 2.4 | 1.7 | 1.4 |
| Nb-95 | 2.5 | 1.7 | 1.5 |
| Co-58 | 9.4 | 1.8 | > 5 |
| Co-60 | 10.4 | 1.6 | > 6 |
| Mn-54 | 11.3 | 1.4 | > 8 |

Из представленных данных следует, что применение высокоградиентного магнитного фильтра существенно увеличивает эффективность извлечения активированных продуктов коррозии. Обращает на себя внимание разница в величинах коэффициентов очистки радионуклидов АПК и ПД.

Можно предположить, что это связано с различиями в предыстории формирования радионуклидного состава взвесей, образовавшихся в теплоносителе 1-го контура ЯЭУ, на которой проводились испытания ВГМФ. Взвеси АПК образовались в теплоносителе на начальной стадии эксплуатации ЯЭУ при полностью герметичных твэлах, когда концентрация в нём НПД была минимальна. Поэтому при гидролитических превращениях ПК эффект соосаждения с ними ПД проявился в минимальной степени. Основное количество ПД вышло в теплоноситель на заключительном этапе работы стеновой ЯЭУ при начавшейся разгерметизации твэлов. Полученные данные явились еще одним свидетельством высокой эффективности ВГМФ и перспективности их применения для очистки теплоносителей первых контуров ЯЭУ и других водных сред от диспергированных в них продуктов коррозии, в том числе и для реализации «дезактивации на ходу».

Помимо «дезактивации на ходу» для ВГМФ в атомной энергетике было найдено ещё одно важное применение. На основе полученных данных был спроектирован и изготовлен ВГМФ стержневого типа, приспособленный для включения в состав установки ультразвуковой очистки рабочих кассет и тепловыделяющих сборок энергоблоков

№ 3.4 НВАЭС. Конструктивно система очистки воды включала несколько параллельно установленных ВГМФ с суммарной производительностью до 35 м³/час.

На НВАЭС была проведена ультразвуковая очистка УЗО от коррозионных отложений 349-ти ТВС активной зоны энергоблока № 3. В период проведения УЗО ежедневно контролировалась активность воды бассейна выдержки. Результаты контроля представлены на рис. 4.34.

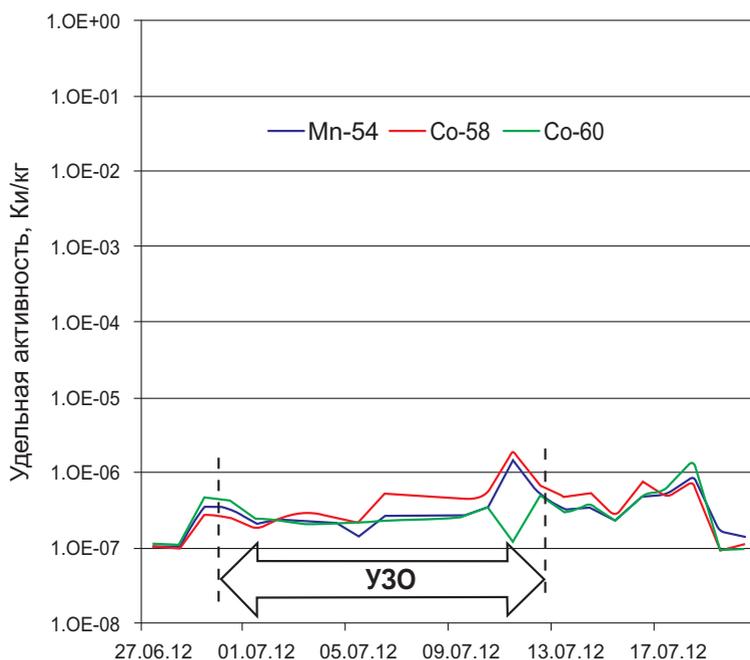


Рисунок 4.34. Удельная активность радионуклидов в воде бассейна выдержки в период проведения УЗО ОТВС.

Можно видеть, что в период проведения УЗО не произошло значимого роста активности продуктов коррозии в воде бассейна выдержки, что свидетельствует о том, что отложения АПК, переведённые с поверхности ОТВС в воду бассейна выдержки, практически количественно выводились на ВГМФ. Этот вывод подтвердили результаты определения количества радионуклидов, выделенных на матрицах ВГМФ (табл. 4.13).

Таблица 4.13. Активность нуклидов в матрицах фильтра

| Номер фильтра | | 1 | 5 | |
|---|---------------------|-----------------------|---------------------|---------------------|
| Масса осадка на магнитных блоках фильтра, г | | 587 + 220 | 217 | |
| Активность, Бк (по окончанию, УЗО) | $^{60}_{\text{Co}}$ | $T_{1/2}=5.27$ г. | $5.3 \cdot 10^{10}$ | $6.0 \cdot 10^9$ |
| | $^{54}_{\text{Mn}}$ | $T_{1/2}=312.13$ сут. | $3.1 \cdot 10^{10}$ | $8.4 \cdot 10^9$ |
| | $^{57}_{\text{Co}}$ | $T_{1/2}=271.8$ сут. | $9.1 \cdot 10^7$ | $3.1 \cdot 10^7$ |
| | $^{58}_{\text{Co}}$ | $T_{1/2}=70.86$ сут. | $2.6 \cdot 10^{10}$ | $9.3 \cdot 10^9$ |
| | $^{95}_{\text{Zr}}$ | $T_{1/2}=64.03$ сут. | – | $6.6 \cdot 10^8$ |
| | $^{59}_{\text{Fe}}$ | $T_{1/2}=44.5$ сут. | $8.7 \cdot 10^6$ | – |
| | $^{95}_{\text{Nb}}$ | $T_{1/2}=34.99$ сут. | $5.8 \cdot 10^{10}$ | $1.3 \cdot 10^{10}$ |

В заключительном отчёте по результатам испытаний было отмечено:

1. За время УЗО ТВС всей активной зоны (349 шт.) в течение 16 сут. на ВГМФ выделены удаленные с ТВС отложения в количестве до 700 г и активностью до 170 ГБк (4.6 Ки), в том числе более 50 ГБк ^{60}Co .
2. Состав осадка, выделенного на фильтрах, соответствовал составу отложений на ТВС.

4.3.4.3. Проведение испытаний ВГМФ на объектах тепловой энергетики

Высокая эффективность ВГМФ по отношению к ПК позволила распространить область применения высокоградиентной магнитной фильтрации на объекты теплоэнергетики. В рамках внедрения инновационных технологий в народное хозяйство по заданию правительства Ленинградской области был разработан высокоградиентный магнитный фильтр для очистки воды тепловых сетей, производительностью 300 м³/час с рабочей температурой теплоносителя до 120 °С и проведена его сертификация (рис. 4.35).

Результаты проведенных натуральных испытаний ВГМФ подтвердили адекватность концептуальных представлений, заложенных при создании физической модели высокоградиентной магнитной фильтрации и программы расчета характеристик магнитных систем, а также обоснованность выбора конструктивных решений, использованных при создании ВГМФ. Полученные результаты свидетельствуют

об универсальности метода и возможности выведения на высокоградиентных магнитных фильтрах практически всех форм продуктов коррозии, существующих в технологических средах как ЯЭУ, так и теплоэнергетических объектов.



Рис. 4.35. Высокоградиентный магнитный фильтр производительностью 300 м³/ч.

Опыт разработки и испытаний ВГМФ обобщен в обзорной статье [147].

4.4. Усовершенствованная технология очистки парогенераторов АЭС с ВВЭР от железоксидных медьсодержащих отложений

4.4.1. Проблема и подходы к ее решению

Отечественная и зарубежная практика эксплуатации АЭС с реакторами ВВЭР и PWR показала, что в процессе работы парогенераторов в режимах генерации пара на теплообменной поверхности трубного пучка со стороны второго контура образуются отложения ПК

конструкционных материалов конденсатно-питательного тракта [148]. Основу этих отложений составляют оксиды железа, меди и металлическая медь. Многочисленные случаи выхода из строя парогенераторов из-за негерметичности трубных систем наносят значительный экономический ущерб, приводят к росту дозовых нагрузок на ремонтный персонал. Накопление отложений на теплообменных трубах ПГ создает условия для концентрирования коррозионно-агрессивных примесей (прежде всего, хлоридов) в слое отложений и тем самым усиливают их воздействие на металл. Существенный вклад в развитие локальных видов коррозии вносит содержащаяся в отложениях медь, так как в условиях восстановительного ВХР второго контура она присутствует в отложениях в элементарном состоянии. Медь, как правило, откладывается в нижних слоях отложений непосредственно на поверхности теплообменных труб и за счёт электрохимических процессов способствует развитию коррозионных дефектов (вплоть до сквозных). Это приводит к снижению проектных параметров теплообмена в ПГ, образованию язв, питтингов, коррозионных трещин основного конструкционного материала отечественных ПГ — стали 0X18H10T, что в совокупности приводит к уменьшению ресурса работы ПГ и, как следствие, к снижению коэффициента использования установленной мощности энергоблока в целом. Замена парогенераторов связана с большими финансовыми, поэтому увеличение ресурса ПГ — одна из важнейших задач в решении общей проблемы повышения конкурентоспособности атомной энергетики. Для применяемых в атомной энергетике РФ горизонтальных ПГ теплообменные трубы являются основным элементом, определяющим фактический срок службы ПГ. В связи с этим, для продления ресурса ПГ, необходимо своевременное удаление эксплуатационных отложений с теплопередающих поверхностей. Показано, что наиболее эффективным способом удаления отложений с поверхностей трубчатки ПГ со стороны второго контура является химическая очистка за счет их растворения. Химическое удаление эксплуатационных отложений позволяет не только наиболее полно восстановить проектные теплофизические характеристики парогенератора, но и замедлить развитие коррозионных повреждений трубчатки ПГ в процессе его дальнейшей эксплуатации.

К технологиям удаления отложений с теплообменных поверхностей ПГ предъявляются следующие требования:

- высокая эффективность растворения отложений ПК, поскольку общая масса отложений в ПГ может значительно превышать 1000 кг;
- эффективное удаление отложений со всей теплообменной поверхности ПГ, в том числе из труднодоступных зон: мест дистанционирования и межтрубного пространства;
- технология должна быть унифицирована и обеспечивать удаление как оксидов железа (основной компонент отложений), так и меди во всех ее формах существования в подобных отложениях;
- технология удаления отложений не должна приводить к коррозионным или механическим повреждениям теплообменной поверхности ПГ и вспомогательных систем, подвергаемых химической промывке, а в идеале завершаться направленным окислением отмытых поверхностей.

Большой опыт очистки трубных систем ПГ от отложений накоплен как в нашей стране, так и во всех странах с развитой атомной энергетикой: Франции, Бельгии, Японии, Германии и США [149, 150]. Технологии химической отмывки включают, как правило, несколько последовательно повторяющихся этапов растворения отложений, содержащих железо и медь [151]. Для повышения эффективности и сокращения сроков отмывки электроэнергетическим институтом США (EPRI) была разработана высокотемпературная технология EPRI SGOG, согласно которой промывка осуществляется при температуре 125°C. По технологии EPRI SGOG специалистами фирмы ABB РЕАКТОР в 1992 г. была проведена химическая очистка трубных пучков трех парогенераторов на АЭС «Доэль-4» в Бельгии (пущена в апреле 1985 г.). В ходе очистки было удалено в общей сложности около 4 т отложений, главным образом, оксидов железа, а также соединений никеля, цинка, свинца, меди и др. [152].

На венгерской АЭС «Пакш» в 1990 г. впервые была проведена химическая отмывка горизонтальных парогенераторов советской конструкции по технологии немецкой фирмы «Сименс» (блоки были пущены в декабре 1982 г., сентябре 1984 и 1986 г. и в августе 1987 г.). Очистка шести парогенераторов заняла 4 суток. Характерной особенностью технологии фирмы «Сименс» является проведение

химической очистки также при повышенной температуре. Эта технология ранее с успехом использовалась в Германии, Испании, Швеции, Бельгии и Японии [153, 154].

Химическая отмывка обеспечивает устойчивое и эффективное удаление отложений, но она связана со значительными материальными затратами и большим количеством токсичных отходов, что ограничивает возможности широкого применения подобных технологий. Поэтому ряд фирм США и других стран разрабатывают новые технологии очистки. Наибольшего успеха удалось достичь на основе применения гидромеханических способов очистки, что позволяет экономить примерно 5–7 млн. долл. на один парогенератор при сравнимой эффективности очистки и существенно снизить количество жидких отходов. Для реализации этого метода разработано робототехническое гидравлическое устройство СЕСТЛ-4, которое было впервые испытано в 1989 г. на АЭС «Индиан Пойнт». Оказалось, что оно удаляет такое количество отложений из одного парогенератора, какое удастся извлечь из трех при традиционном способе очистки трубных поверхностей скребками [155].

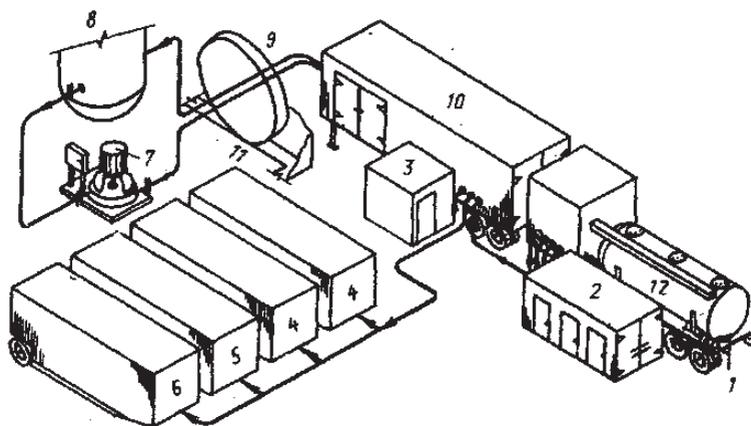


Рис. 4.36. Комплект оборудования для химической очистки парогенераторов: 1—насос; 2—блок хранения химикатов; 3—блок хранения пероксида водорода; 4—отходы, полученные при промывке парогенераторов; 5—отходы очистки от отложений меди; 6—отходы очистки от отложений железа; 7—бустерный насос; 8—парогенератор; 9—люк в защитной оболочке АЭС для транспортирования оборудования; 10—аппаратура управления; 11—стенка защитной оболочки АЭС; 12—бак для смешения химикатов

Фирма ABB РЕАКТОР совместно с фирмой «Pacific Newclear Service» (PNS) разработала низкотемпературный процесс и комплект оборудование (рисунок 4.36) для химической очистки трубных поверхностей парогенераторов, позволяющий эффективно удалять отложения, содержащие железо ($T \sim 25^\circ\text{C}$) и медь ($T = 35^\circ\text{C}$). Для обработки теплообменных поверхностей парогенераторов используют этилендиаминтетраацетат диаммония, диаминоэтилен, аммиак, гидразин, пероксид водорода и ингибитор ССИ-801. Достигнута почти 100%-ная эффективность растворения и выведения коррозионных отложений из трубных систем парогенераторов. Длительность очистки — примерно двое суток [155].

В процессе эксплуатации энергоблоков АЭС с ВВЭР происходит поступление продуктов коррозии конструкционных материалов из конденсатно-питательного тракта в парогенератор с последующим их осаждением на теплообменных поверхностях трубного пучка (рисунки 4.37 и 4.38).

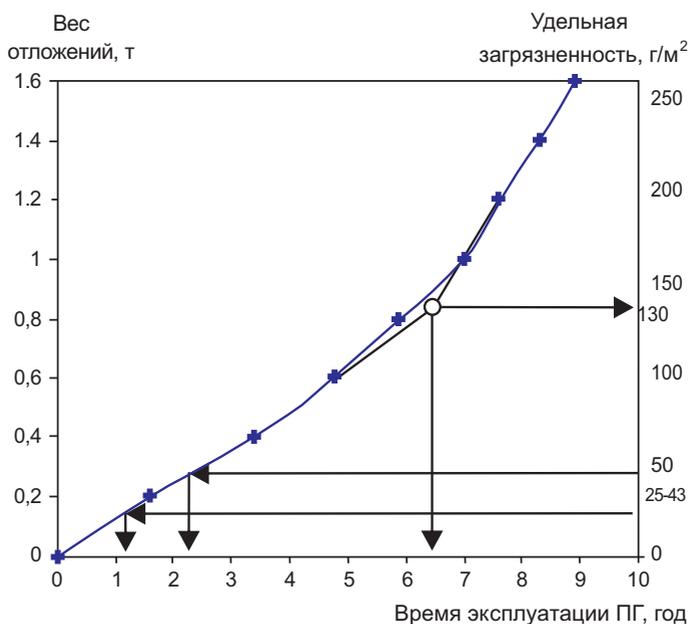


Рис. 4.37. Накопление отложений на теплообменных поверхностях ПГВ-1000 в процессе эксплуатации

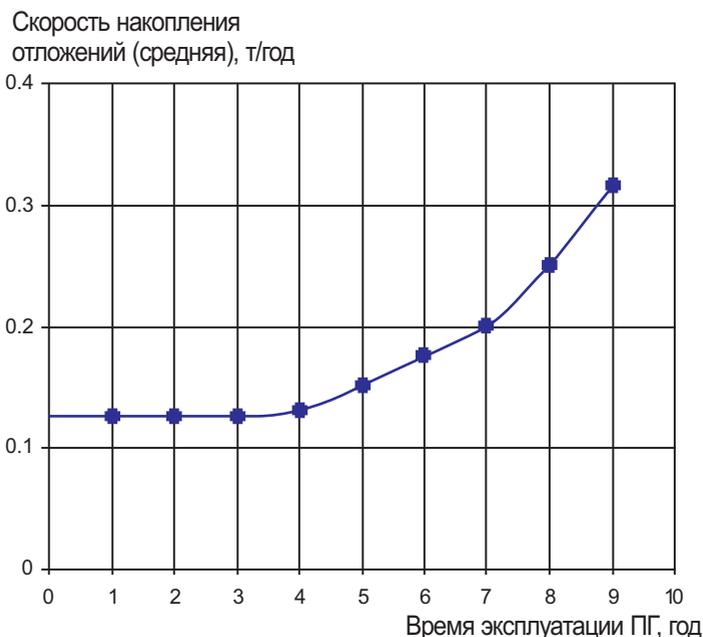


Рис. 4.38. Изменение скорости накопления отложений на теплообменных поверхностях ПГВ-1000 в процессе эксплуатации

Как показали результаты исследований, согласующиеся с имеющимися литературными данными [157, 158] образующиеся отложения на 70–90 % состоят из оксидов железа и меди, а также включают незначительные количества соединений Zn, Ni, Mn, Co, Cr, входящих в состав конструкционных материалов, и примесей, поступающих в тракт с присосами охлаждающей воды в конденсаторах турбин: Ca, Mg, Si, хлориды, сульфаты и др.

Как и в случае 1-х контуров по своей морфологии эксплуатационные отложения имеют двухслойную структуру: нижний, плотно сцепленный с металлом слой, обладающий защитными свойствами, верхний — слой рыхлых отложений, состав которых отвечает составу взвешенных частиц в теплоносителе [158–163].

По мере роста удельной поверхностной загрязненности отложения могут отслаиваться и накапливаться на нижней образующей ПГ вплоть до полного заполнения межтрубного пространства нижних рядов труб (рисунок 4.38).

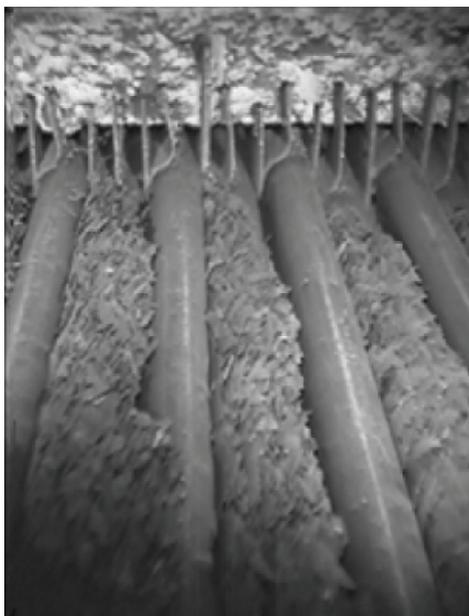


Рис. 4.39. Внешний вид трубчатки ТГ в конце кампании энергоблока.

По фазовому составу железоксидная составляющая отложений формируется в основном из магнетита (Fe_3O_4), гематита ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), магемита ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) и лепидокрокита ($\gamma\text{-FeOOH}$) [157]. В слое отложений, граничащем с поверхностью труб, могут достигаться опасные для развития локальной коррозии нержавеющей стали концентрации коррозионно-агрессивных примесей, присутствующих в котловой воде, значения которых зависят от толщины и пористости отложений, а также от величины теплового потока [163, 164]. При этом кратность упаривания в приповерхностном слое стремительно увеличивается с ростом загрязненности теплообменной поверхности.

Осмотр и ревизия ТГ показали, что наибольшее количество дефектов находится в нижних рядах труб и в районе крепления труб в дистанционирующих решетках, где загрязненность максимальна. Наличие в слое отложений, непосредственно прилегающем к металлу, металлической меди усиливает действие растворимых коррозионно-агрессивных примесей и приводит к тому, что на дне язвы, заполненной отложениями, образуется трещина, приводящая к сквозному разрушению трубчатки [164, 165].

Несмотря на поиски новых подходов к удалению коррозионных отложений из ПГ, основным технологическим решением остаётся своевременное проведение химических промывок ПГ [166] с целью очистки их поверхностей от коррозионных отложений. Эффективность применяемых технологий определяется в первую очередь составом промывочных растворов.

4.4.2. Рецептуры растворов для удаления железооксидных медьсодержащих отложений с поверхностей ПГ

Выбор реагентов, используемых в рецептурах отмывочных растворов, весьма широк и позволяет в каждом отдельном случае подобрать композицию с учетом специфики отложений, коррозионного состояния оборудования и температурных ограничений. При этом реагенты, применяемые для химических очисток энергетического оборудования, выбираются исходя из следующих предпосылок:

- высокая эффективность растворения отложений;
- достаточная «емкость» по количеству матричных компонентов отложений, удерживаемых в растворенном состоянии, в число которых в первую очередь входят железо и медь;
- минимальное коррозионное воздействие на конструкционные материалы и исключение инициирования локальных видов коррозии;
- исключение эффекта образования вторичных отложений на отмываемых поверхностях;
- обеспечение возможности приготовления концентратов промывных растворов;
- минимальная токсичность отходов;
- отсутствие дополнительных проблем при переработке образующихся отходов [167];
- проведение направленного оксидирования отмытых поверхностей.

Опыт теплоэнергетики показал, что применение для удаления отложений подобного типа растворов минеральных кислот приводит к одновременному существенному растворению металла и, нередко, к проявлению локальных видов коррозии даже в присутствии ингибиторов [166]. Более привлекательными для удаления оксидных

отложений в условиях ЯЭУ являются растворы органических кислот и комплексообразующих реагентов, которые в гораздо меньшей степени воздействуют на металл. Наиболее перспективными, как и в случае рецептур растворов для дезактивации оборудования первых контуров ЯЭУ, для целей очистки ПГ являются комплексоны. Основным достоинством комплексонов является способность образовывать с большинством катионов металлов в водных растворах комплексоны, устойчивость которых, как правило, столь высока, что в их присутствии не достигается произведение растворимости для большинства труднорастворимых соединений, которые могут образовываться в конденсатно-питательном тракте [167].

Особое место в их ряду занимает этилендиаминтетрауксусная кислота (ЭДТК) и её соли, которые проявляет универсальную способность образовывать прочные водорастворимые комплексы с большинством катионов, входящих в группу ПК, присутствующих в воде, что очень важно при проведении химических очисток поверхностей энергетического оборудования [167].

Дополнительным преимуществом ЭДТК перед другими реагентами, используемыми для целей очистки ПГ, является ее термическая устойчивость. Температура начала разложения ЭДТК в водных растворах — 140–150 °С.

Полный термоллиз ЭДТК и ее солей происходит в интервале температур 200–250 °С, причем устойчивость соли тем выше, чем больше величина рН раствора. При этом термическое разложение комплексонов железа происходит при температурах более высоких, чем температура начала термоллиза самой кислоты. В тоже время, в диапазоне температур 140–200 °С продукты деструкции ЭДТК обладают большей реакционной способностью и становятся слишком агрессивными по отношению к конструкционным материалам, поэтому рекомендуемый верхний предел температуры растворов ЭДТК для химической очистки — 180 °С.

Широкое распространение получили рецептуры, включающие ЭДТК в смеси с другими органическими кислотами. Чаще всего используются композиции комплексона с лимонной, щавелевой, янтарной, глутаровой, адипиновой, сульфаминовой кислотами, а также с малеиновым и фталевым ангидридом [166–168]. Первоначально органической кислоте в композиции с комплексоном отводилась только

роль регулятора pH. Механизм совместного действия обоих компонентов представлялся следующим: органическая кислота, реагируя с катионом отложений, образует с ним растворимое соединение, затем комплексон вступает в реакцию с этим ионом с образованием более устойчивого комплексоната. При этом органическая кислота, как и комплексон, могут быть израсходованы полностью. Однако, впоследствии был выявлен эффект синергизма в совместном действии органической кислоты и комплексона.

Положительную роль для увеличения скорости растворения оксидов железа играют добавки в раствор сильных восстановителей, таких как гидразин, гидросиламин, фенилгидразин, фосфиты, гипофосфиты и другие [168]. В присутствии подобных реагентов ионы Fe(III) восстанавливаются до ионов Fe(II), что способствует растворению оксидов железа(III).

Кроме получивших наибольшее распространение композиций на основе ЭДТК в литературе имеются сообщения о применении других реагентов. Близкая по своим свойствам к ЭДТК нитрилтриуксусная кислота нашла более широкое применение за рубежом [167]. Применяются также комплексоны с фосфоновыми группировками, важнейшим представителем которых является оксиэтилидендифосфовая кислота (ОЭДФК) [168]. Однако, наряду с рядом достоинств, она обладает тем недостатком, что в определенных условиях в ее присутствии могут образовываться осадки полимерных комплексов с железом.

Для растворения отложений меди наиболее часто применяют растворы, содержащие соли аммония в нейтральной или слабощелочной среде в присутствии окислителей. Иногда вместо аммонийных солей применяются амины [169, 170]. Известно применение аммонийных солей слабых кислот (CO_3^{2-} , Cit^{3-} , НТА [171] и т.д.), способных, как правило, образовывать комплексные соединения с катионом Cu^{2+} . В качестве окислителей при необходимости растворения элементарной меди используют молекулярный кислород, озон, пероксид водорода, персульфаты, броматы и другие подобные соединения [172–176].

Оптимальные условия растворения оксидов железа и меди различны, поэтому не существует универсального реагента или композиции реагентов, одновременно эффективных по отношению к обоим компонентам отложений, характерного для энергетического оборудования состава.

4.4.3. Рецептуры растворов для удаления отложений оксидов железа и меди с теплопередающих поверхностей энергетического оборудования и опыт их применения на объектах атомной энергетики

При выборе рецептов промывных растворов одним из определяющих факторов является соотношение содержаний железа и меди в отложениях. В случаях, когда содержание меди в отложениях относительно невелико и не превышает 5 % по массе, возможно проведение очистки в одну стадию. Так, при эксплуатационной очистке труб котла Средне-Уральской ГРЭС была применена композиция ЭДТК и лимонной кислоты с добавкой в качестве окислителя персульфата натрия. При этом удалось достичь удовлетворительных результатов по удалению, как отложений оксидов железа, так и меди [167].

В работе [175] описан процесс очистки парогенератора I блока АЭС «Indian Point», США. Очистка начинается с обработки поверхностей раствором ЭДТК в режиме циркуляции раствора по контуру при 93 °С. Дополнительное перемешивание раствора обеспечивалось барботированием через него азота. При снижении концентрации «свободной» (несвязанной в комплекс) ЭДТК производится ее дополнительная дозировка в контур. Затем после стабилизации концентрации железа при увеличении рН до 9.5 в раствор добавляется нитрит натрия и осуществляется подача сжатого воздуха до стабилизации в растворе концентрации меди при 65 °С. На завершающей стадии производится пассивация очищенных поверхностей путем введения в раствор гидразина до концентраций 0.5 % масс. при рН=8. Сообщение о последней технологии носит скорее рекламный характер, убедительные данные об её эффективности в доступной литературе отсутствуют.

Позже была разработана и внедрена технология химической очистки поверхностей парогенератора NPD NGS (Канада) от отложений оксидов железа и меди, заключающаяся в чередовании этапов их обработки двумя растворами [176]. Авторы этой работы отказались от прямого переноса опыта отмывки АЭС «Indian Point» [175], обоснованно считая эту технологию недостаточно эффективной в части полноты растворения отложений. Другим отрицательным моментом технологии, описанной в [175] было достаточно сильное коррозионное

воздействие моющих композиций на конструкционные материалы.

Обобщив имеющийся опыт и на основании результатов собственных исследований, авторы [176] обосновали применение на первой стадии для избирательного растворения меди раствора аммиака с концентрацией 100 г/кг при 25–65 °С с дозированием в отмываемый контур кислорода воздуха. При этом предполагалось, что выщелачивание меди из отложений на предварительной стадии облегчит в дальнейшем доступ реагентов к отложениям и увеличит скорость растворения оксидов железа на последующей стадии.

На основании данных о растворимости в ЭДТК магнетита Покока и Лиди [177] выбрали в качестве основы композиции для удаления оксидов железа композицию ЭДТК и лимонной кислоты, оптимизировав ее по сбалансированности скоростей растворения отложений и коррозии конструкционных материалов ПГ.

Вследствие большого количества отложений (1.4 т), находившихся по расчетам в ПГ, удаление меди продолжали до тех пор, пока ее растворение перестало быть эффективным. Это произошло после двух стадий аммиачных промывок. После этого стадии растворения железа и меди чередовались в зависимости от эффективности удаления каждого из компонентов, пока все отложения не были удалены. Всего потребовалось 6 стадий удаления меди и 4 стадии удаления железа. По окончании очистки поверхности ПГ были запассивированы раствором, содержащим 10–20 мг/кг аммиака и 300 мг/кг гидразина при 93 °С в течение 4 часов. Всего было удалено 500 кг оксидов железа в пересчете на Fe_3O_4 , 200 кг меди и 200 кг остальных компонентов. Глубина коррозионного повреждения углеродистой стали за все время промывки составила 11 мкм, инконеля-600 — 0.4 мкм. По завершении очистки ПГ отработанные растворы, после соответствующего разбавления, были сброшены в окружающую среду [175].

Кроме того «ABB» в сотрудничестве с американской фирмой «Pacific Nuclear Service» разработали два варианта двухстадийного процесса, базирующихся на разработках американского электроэнергетического института EPRI. Технологии заключаются в последовательной обработке поверхностей раствором комплексона при 100 или 150 °С для растворения оксидов железа и при 40 °С — для растворения меди [178].

Авторы работы [179] предлагают для очистки парогенератора двухстадийный процесс, на первой стадии которого используется

раствор 10 % ЭДТК+1 % N_2H_4 в присутствии 5–10 мг/л ингибитора СС-801 и аммиака до создания величины рН = 7 при 93 °С в течение времени, необходимого для растворения Fe_3O_4 . На второй стадии при температуре 25 °С используется раствор, содержащий 5 % ЭДТК, 5 % H_2O_2 и аммиак до рН = 7 для растворения меди.

Фирма Siemens предлагает для очистки парогенераторов со стороны II контура процесс, заключающийся в применении на первой стадии для удаления оксидов железа раствора ЭДТК с добавкой гидразина при 160–200 °С. При снижении температуры ниже 100 °С раствор дренируется и производится удаление меди растворами ЭДА или ЭДА + ЭДТК при 30–70 °С. В качестве окислителя используется кислород воздуха [178, 180].

Отечественным аналогом рассмотренных выше технологий является официально рекомендованная для очистки ПГ АЭС с ВВЭР трехэтапная технология удаления отложений:

- I этап — отмывка от оксидов меди раствором: ЭДТК — 10–30 г/л + пероксид водорода – 3–5 г/л при рН — 9.8–10.2 (добавка аммиака), 60 °С в течение 10–15 часов;
- II этап — отмывка от оксидов железа раствором: ЭДТК— 10–30 г/л + лимонная или щавелевая кислота — 20–30 г/л + гидразин — 1–2 г/л при рН — 6–8 (добавка аммиака), 90 °С в течение 10–15 часов;
- III этап — отмывка от восстановленной меди раствором: ЭДТК— 3–10 г/л; + пероксид водорода — 2–3 г/л при рН — 9.8–10.2 (добавка аммиака), 30–40 °С в течение 5 часов [181, 182].

Первые химические промывки ПГ по этой технологии в период ППР проводились путем заполнения ПГ промывочным раствором с последующей выдержкой раствора в ПГ. При этом по линии продувки ПГ подавался сжатый воздух под давлением до 6 кгс/см² для перемешивания раствора.

Эффективность таких промывок была невысока, т.к. перемешивание промывочного раствора в объеме ПГ при подаче сжатого воздуха по линии продувки практически отсутствовало. Начиная с середины 80-х годов перемешивание промывочного раствора внутри ПГ стали осуществлять с помощью паро-водяного инжектора. Впервые он был применен болгарскими и российскими специалистами при проведении химической промывки ПГ блока № 3 АЭС «Козлодуй» (АЭС

с ВВЭР-440). С помощью подачи на паро-водяной инжектор пара или сжатого воздуха внутри ПГ обеспечивалось достаточно эффективное перемешивание промывочного раствора.

Анализ отложений на вырезанной в одном из ПГ блока № 2 АЭС «Козлодуй» теплообменной трубке показал, что их удельная загрязненность составляла от 600 до 800 г/м². Отложения состояли преимущественно из соединений железа, меди и цинка. При этом послойное снятие отложений свидетельствовало, что соединения меди и цинка находились в основном в прилегающем к металлу плотном слое отложений. Состав промывочного раствора при промывке ПГ блока № 2 АЭС «Козлодуй» приведен в табл. 4.14 [183].

Таблица 4.14. Состав промывочного раствора для химической промывке ПГ-2 блока № 2 АЭС «Козлодуй» в период ППР

| Наименование | Этапы | | |
|---|-----------------------------------|--------------------------------------|--|
| | I этап (удаление соединений меди) | II этап (удаление соединений железа) | III этап (доудаление соединений меди и пассивация) |
| ЭДТК, г/кг | 40 | - | 20 |
| Пероксид водорода, г/кг | 5 | - | 4 |
| Четырехзамещенная натриевая соль ЭДТК, г/кг | - | 60 | - |
| Лимонная кислота, г/кг | - | 55 | - |
| Гидразин, г/кг | - | 1.5–2.0 | - |
| Величина pH | 9.5–9.7 (за счет аммиака) | 3.5–4.1 | 9.5 |

При этом длительность химической промывки составила:

- на первом этапе — 9 ч;
- на втором этапе — 12 ч;
- на третьем этапе — 7.5 ч.

Результаты осмотра теплообменной поверхности ПГ и определение удельной загрязненности после промывки свидетельствовали о достаточно полном удалении отложений с теплообменных труб. Удельная загрязненность после промывки снизилась с 600–800 до 15–160 г/м². Количество удаленных отложений составило 1200–1500 кг, что соответствовало снижению удельной загрязненности в среднем на 500 г/м².

В дальнейшем, после проведения ряда мероприятий, направленных на повышение надежности и долговечности ПГ, при проведении химических промывок ПГ АЭС с ВВЭР-1000 (а также ВВЭР-440) величина рН исходного промывочного раствора была снижена до 5.0–5.5 с целью повышения эффективности растворения оксидов железа.

Кроме того, учитывая положительный опыт химических промывок ПГ АЭС «Козлодуй» (парогенераторы ПГВ-440), в рецептуру промывочного раствора для удаления соединений меди при промывке парогенераторов ПГВ-1000 и ПГВ-440 была введена лимонная кислота. В дальнейшем из-за дефицита лимонной кислоты стала использоваться щавелевая кислота. Целесообразность снижения рН исходного раствора подтвердил опыт промывок ПГ на Калининской, Балаковской и Ново-Воронежской АЭС.

На Калининской АЭС этап удаления соединений железа при проведении химических промывок ПГ осуществлялся при величине рН 8.0–8.5. В результате длительность этапа составила до 40 ч. Химические промывки ПГ на Балаковской и Ново-Воронежской АЭС проводились при величине рН исходного раствора 5.0–5.5. В результате длительность этапа удаления соединений железа была снижена до 10 ч.

В конечном итоге, регламенты промывок ПГ на отечественных АЭС с ВВЭР оптимизированы до двух вариантов, различающихся в зависимости от содержания меди в отложениях. При содержаниях в отложениях соединений железа $\geq 90\%$, а соединений меди $\leq 10\%$ применяется двухэтапный вариант (табл. 4.15). При содержании в отложениях соединений железа $< 90\%$, а соединений меди $> 10\%$ — трехэтапный (табл. 4.16).

Таблица 4.15. Состав промывочного раствора в парогенераторе ПГВ-1000 при двухэтапной химической промывке в период ППР, применяемой при содержании в отложениях соединений железа $\geq 90\%$, соединений меди $\leq 10\%$

| Наименование | Этапы | |
|-------------------------|-------------------------------------|------------------------------------|
| | I этап (удаление соединений железа) | II этап (удаление соединений меди) |
| ЭДТК, г/кг | 25–30 | 5–10 |
| Пероксид водорода, г/кг | - | 2–3 |

| | | |
|--|-----------|-------------|
| Лимонная ($C_3H_4(OH)(CO_2H)_3$) или шавелевая ($H_2C_2O_4$) кислота, г/кг | 10–15 | - |
| Гидразин, г/кг | 1–2 | - |
| Величина pH (добавлением аммиака) | 5.0–5.5 * | 10.0–10.5 * |

Примечания:

- 1) Продолжительность промывки на каждом этапе не более 10 ч;
- 2) * Начальная величина pH промывочного раствора.

Таблица 4.16. Состав промывочного раствора для трехэтапной химической промывки парогенератора ПГВ1000 в период ППР, применяемой при содержании в отложениях соединений железа < 90 %, соединений меди > 10 %

| Наименование | Этапы | | |
|--|--------------------------------------|---|---|
| | I этап (удаление соединений меди) | II этап (удаление соединений железа) | III этап (доудаление соединений меди и пассивация) |
| ЭДТК, г/кг | 10–30 | 20–30 | 3–10 |
| Пероксид водорода, г/кг | 2–3 | - | 2–3 |
| Лимонная [$C_3H_4(OH)(CO_2H)_3$] или шавелевая [$H_2C_2O_4$] кислота, г/кг | - | 20–30 | - |
| Гидразин, г/кг | - | 1 | - |
| Величина pH (добавлением аммиака или гидроксида натрия) | 10.0–10.5 | 5.0–5.5 * | 10.0–10.5 * |

Примечания:

- 1) Продолжительность промывки на первом и втором этапах — не более 10 ч, на третьем этапе — не более 5 ч;
- 2) * — Начальная величина pH промывочного раствора.

После каждого этапа промывки ПГ осушается и промывается обессоленной водой. Рабочий раствор и промывочная вода дренируются в спецканализацию и далее в свободные емкости трапных вод спецкорпуса, а затем перерабатываются на СВО-3.

При проведении трех этапов химической отмывки и промежуточных водных отмывок одного парогенератора ПГВ-1000 образуется около 500 м³ сбросных растворов для переработки на СВО-3. Образующийся при этом конденсат, содержащий аммиак, можно повторно использовать при приготовлении раствора для отмывки последующих ПГ.

Указанные в таблицах 4.15 и 4.16 составы промывочных растворов введены в откорректированную инструкцию по эксплуатации парогенератора ПГВ-1000М [184].

В зависимости от длительности эксплуатации ПГ блоков Балаковской АЭС на них в результате химической промывки получены следующие данные [185]:

- после 29000–30000 ч эксплуатации удалено от 692 до 841 кг оксидов железа и меди, что соответствует средней удельной загрязненности от 110 до 150 г/м²;
- после 52000–57000 ч эксплуатации удалено от 1479 до 1828 кг оксидов железа и меди, что соответствует средней удельной загрязненности от 240 до 300 г/м²;

Выбор между 2х и 3х-этапными вариантами технологий в каждом случае определялся соотношениями содержаний в отложениях железа и меди.

Рассмотренная технология отличается высокой трудоемкостью и приводит к образованию больших объемов сбросных вод, переработка которых методом упаривания по схеме обращения с жидкими радиоактивными отходами затруднена. Кроме того, для реализации технологии требуется монтаж временных паропроводов и специальных устройств для ввода и перемешивания растворов внутри парогенератора.

В качестве альтернативного варианта специалистами ОКБ «Гидропресс» и ВНИИАЭС была разработана технология отмывки парогенераторов АЭС с ВВЭР при расхолаживании энергоблока. Сущность технологии заключается в том, что после снижения температуры до 180 °С в парогенератор подают раствор ЭДТК и щавелевой кислоты при начальной величине рН = 3.5–5.5. При этом достигаются высокие скорости отмывки за счет интенсивного перемешивания раствора при его кипении в объеме парогенератора. При температуре 140–120 °С в парогенератор дополнительно подают комплексон и пероксид водорода для растворения восстановленной на первом этапе до элементарного состояния меди. При 100 °С промывка заканчивается и растворы дренируются [180, 186].

Проведенные на парогенераторе № 2 блока № 1 Хмельницкой АЭС опытно-промышленные испытания данной технологии подтвердили её преимущества. Длительность промывки составила 4 часа 20 мин. Концентрация железа в растворе достигла 1.4 г/кг, меди — 0.2 г/кг.

Удельная загрязненность труб была снижена с 90–150 до 25–43 г/м³ и менее. Помимо высокой эффективности растворения отложений, существенным преимуществом данной технологии явился тот факт, что в результате ее применения образуются относительно небольшие объемы сбросных вод которые, что очень важно с точки зрения их последующей переработки, не содержат аммиак. Тем не менее, полученные результаты нельзя рассматривать в качестве окончательного решения проблемы. Технология осталась достаточно трудоемкой из-за ограниченной растворимости основного реагента — ЭДТК и сравнительно больших объемов промывных растворов, имеющих низкую емкость по основным компонентам отложений. Еще одним отрицательным качеством рассматриваемой технологии явилась ее сравнительно высокая агрессивность по отношению к конструкционным материалам ПГ.

Наибольший прогресс в совершенствовании технологий промывок растворами на основе ЭДТК достигнут на Балаковской АЭС при проведении химической очистки ПГВ-1000. Промывка проводилась по упоминавшейся выше технологии удаления отложений, разработанной специалистами ОКБ «ГП» и ВНИИАЭС на расхоленной реакторной установке и включала до 5 этапов.

Периодичность таких промывок регламентируется инструкцией по эксплуатации парогенераторов и нормативно-технической документацией по водно-химическому режиму второго контура, согласно которым, на сегодняшний день, промывка должна проводиться до достижения удельной загрязненности труб 150 г/см². В качестве моющего раствора при отмывке от оксидов железа используется композиция на основе ЭДТК, лимонной или щавелевой кислоты и гидразин-гидрата при величине рН исходного раствора 5.0–5.5. При промывке от оксидов меди и металлической меди применялась композиция на основе ЭДТК (или двух-четырёхзамещенной соли ЭДТК) и пероксида водорода при исходной величине рН 9.8–10.2.

Для приготовления промывных растворов и их подачи в аппаратное отделение используется оборудование узла дезактивации. Циркуляция раствора внутри парогенератора осуществляется с помощью подачи в инжектор пара под давлением 9–12 кгс/см² или сжатого воздуха под давлением 6–8 кгс/см². Поддержание необходимой температуры промывного раствора осуществляется подачей на инжекторы пара.

Дренирование отработанных растворов проводится по линии продувки или дренажа парогенератора в бак кубового остатка с последующей переработкой на СВО-3. Схему проведения промывки ПГВ-1000 на Балаковской АЭС и её эффективность иллюстрирует табл. 4.17.

Таблица 4.17. Результаты химических промывок ПГ БалАЭС в период ППР

| Э/б БалАЭС | ПГ | Длительность эксплуатации ПГ до промывки, ч | Кол-во этапов | Количество удаленных отложений, кг | | |
|---------------|----|---|------------------|--|--------------------------|-------|
| | | | | Оксидов железа (Fe ₂ O ₃) | Оксидов меди (CuO) | Сумма |
| 1 | 1 | 29000 (ППР-96) | 4 | 493 | 348 | 841 |
| | 2 | | 4 | 478 | 280 | 758 |
| | 3 | | 4 | 481 | 290 | 770 |
| | 4 | | 4 | 508 | 319 | 827 |
| 2 | 1 | 57000 (ППР-97) | 5 | 1117 | 711 | 1828 |
| | 3 | | 4 | 914 | 605 | 1519 |
| | 4 | | 5 | 811 | 668 | 1479 |
| 3 | 1 | 52000 (ППР-97) | 5 | 923 | 598 | 1522 |
| | 2 | | 5 | 1089 | 576 | 1665 |
| | 3 | | 5 | 1058 | 506 | 1565 |
| | 4 | | 5 | 966 | 506 | 1472 |
| 4 | 1 | 30000 (ППР-97) | 4 | 484 | 260 | 744 |
| | 2 | | 4 | 458 | 234 | 692 |
| | 3 | | 4 | 454 | 277 | 731 |
| | 4 | | 4 | 484 | 285 | 769 |

Эффективность растворения медьсодержащих компонентов отложений на первом этапе промывки дополнительно иллюстрируют рис. 4.40, а поэтапное снижение эффективности удаления отложений рис. 4.41. Из представленных рисунков следует, что на первом этапе промывки в среднем удаляется около 50 % отложений меди по отношению к её общему количеству. Коэффициент использования комплексона с учетом отсутствия его свободных форм в конце этапа в среднем составил 75 % от теоретического, в предположении, что образуется комплекс ЭДТК с медью (II) в соотношении 1 : 1.

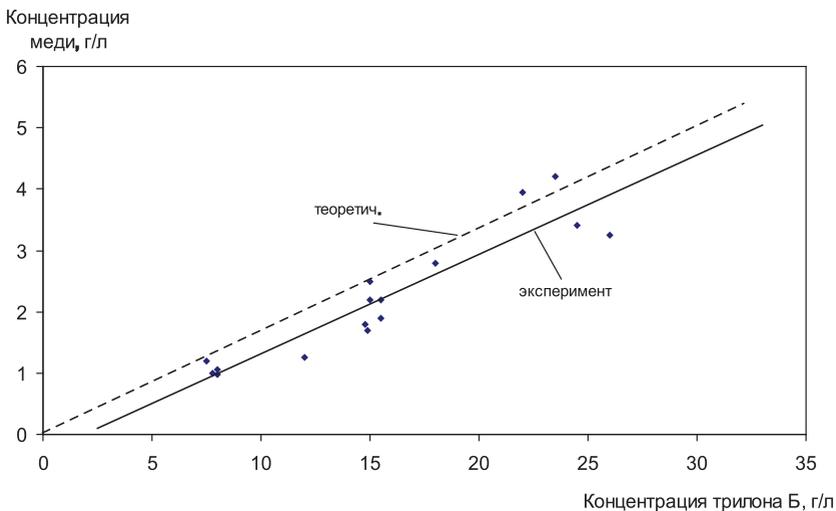


Рис. 4.40. Изменение концентрации меди в промывном растворе в зависимости от концентрации в нем трилона Б на первом этапе

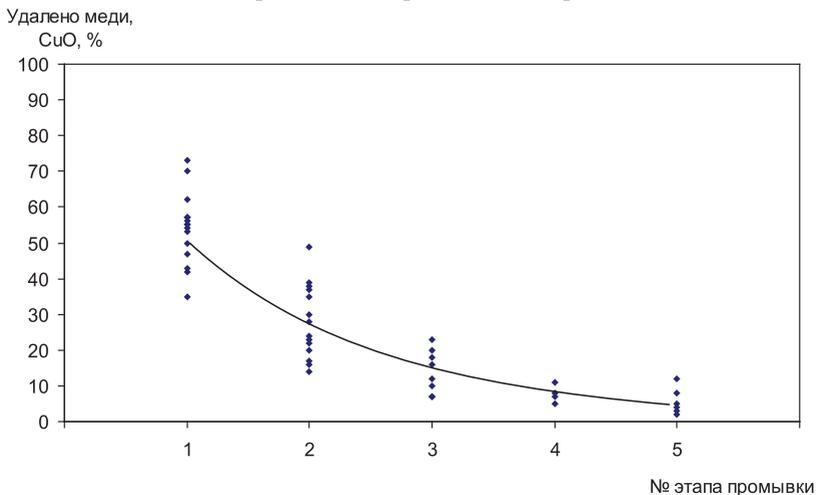
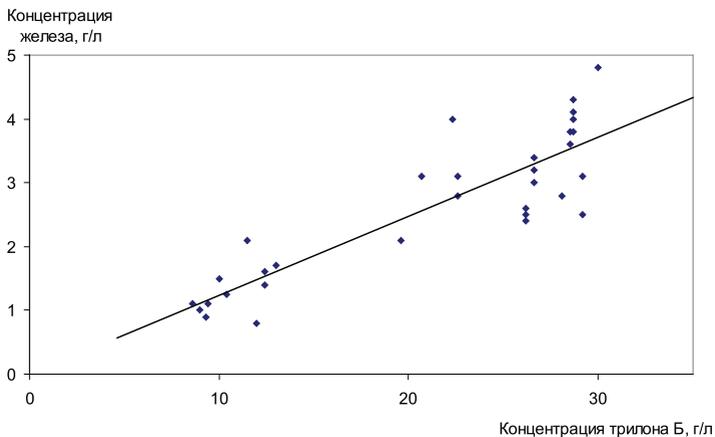


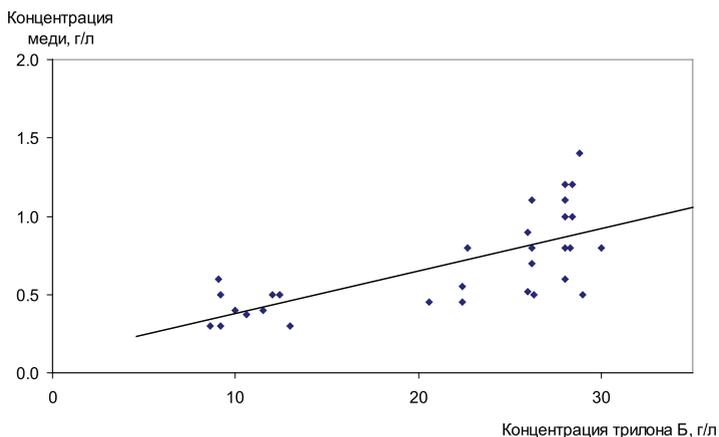
Рис. 4.41. Относительные количества отложений соединений меди в пересчете на CuO , удаленные на отдельных этапах отмывки ПГ БалАЭС

На первых четырех этапах одновременно с растворением оксидов железа происходило растворение и медьсодержащих отложений (рис. 4.41). При этом, содержание меди и железа в промывном растворе находилось в соотношении примерно 1:3.7. Суммарная

емкость растворов по Fe и Cu была близка к теоретической с учетом средневзвешенного коэффициента пересчета, экспериментально найденного равным 5.85. Превышение экспериментальной емкости над теоретической, рассчитанной по содержанию в растворе ЭДТК, примерно на 8 %, может быть объяснено вкладом щавелевой кислоты — одного из компонентов рецептуры промывного раствора.



а)



б)

Рис. 4.42. .Изменение концентрации железа (а) и меди (б) в зависимости от концентрации трилона Б.

Результаты, полученные на заключительных пятых этапах промывки ПГВ-1000, предназначенных для доотмывки ПГ от элементарной меди, показали, что при концентрации трилона Б в промывном растворе на уровне 3.0–9.4 г/л, на завершающем этапе из парогенератора было удалено в среднем до 4 % меди от ее общего количества, вымытого из ПГ за все этапы промывки, что свидетельствует о том, что к пятому этапу большая часть меди была уже удалена, но при этом необходимо принимать во внимание, что и остаточное количество меди в элементарном состоянии представляет опасность с точки зрения провоцирования локальной коррозии ПГ, что подтверждает целесообразность проведения пятого этапа промывки. Однако опыт проведения серии пятиэтапных промывок показал недостаточную эффективность отмычки ПГ от элементарной меди на пятом этапе, причиной чего является термохимическая нестойкость применяемого окислителя — пероксида водорода.

Усредненные данные по общему количеству отложений, смытых с парогенераторов Балаковской АЭС приведены в таблице 4.18.

Таблица 4.18. Усредненные данные по количеству железомедных отложений, удаленных при промывках парогенераторов Балаковской АЭС

| № э/б | № ПГ | Ввод в работу | Время работы до промывки | Дата проведения отмычки | Время работы до промывки | Усредненное кол-во отложений, вымытых из одного ПГ, кг | |
|-------|------------|---------------|--------------------------|-------------------------|--------------------------|--|--------------------------------|
| | | | | | | CuO | Fe ₂ O ₃ |
| 1 | 1, 2, 3, 4 | 11.1990 г. | 6 лет 6 мес. | 05.1997 г. | 6 лет 6 мес. | 320 ± 50 | 490 ± 20 |
| 2 | 1, 3, 4 | 10.1987 г. | 9 лет 2 мес. | 10–12.1999 г. | 9 лет 2 мес. | 650 ± 100 | 960 ± 140 |
| | 2 | 05.1991 г. | 5 лет 4 мес. | 09.1996 г. | 5 лет 4 мес. | 220 ± 30 | 230 ± 80 |
| 3 | 1, 2, 3, 4 | 12.1988 г. | 8 лет 6 мес. | 05–07.1997 г. | 8 лет 6 мес. | 550 ± 50 | 980 ± 80 |
| 4 | 1, 2, 3, 4 | 04.1993 г. | 4 г. 3 мес. | 07.1997 г. | 4 г. 3 мес. | 250 ± 40 | 470 ± 20 |

Остаточная загрязненность ПГ после промывки в среднем составила 25–43 г/м², что позволило оценить длительность допустимого межпромывочного периода величиной примерно 4 года.

На основании проведённого анализа опыта применения известных технологий удаления отложений из ПГ на объектах атомной энергетики можно сделать вывод о том, что при существующем многообразии рецептур промывных растворов и технологических схем их применения, рассмотренных выше, практически невозможно дать объективную оценку достоинств и недостатков каждого из рассмотренных технологических решений и выбрать среди них оптимальное. Сложившаяся ситуация во многом связана с тем, что до определённого момента времени выбор рецептур промывочных растворов и регламентов технологических процессов основывался на эмпирических подходах и проводился без предварительных лабораторных и автоклавных исследований с целью оптимизации технологических решений. Последнее заставило вернуться к начальному этапу всех химико-технологических разработок — к лабораторным исследованиям эффективности применения тех или иных рецептур растворов в зависимости от состава отложений и условий проведения процесса промывки.

Качественное улучшение эффективности технологий промывки ПГ было достигнуто на счёт применения для очистки теплообменных поверхностей оборудования ЯЭУ от медьсодержащих отложений растворов на основе ацетата аммония, впервые предложенных и испытанных в НИТИ им. А. П. Александрова. Для очистки ПГ ЯЭУ транспортного назначения от отложений меди предложен раствор, содержащий 10–50 г/л ацетата аммония и 3–5 г/л пероксида водорода. Выбор ацетата аммония как основного компонента рецептур промывных растворов для удаления медь-содержащих отложений основывался на результатах лабораторных исследований (см. раздел 4.4.4)

В развитие идеи применения для промывки ПГ растворов на основе ацетата аммония авторы работы [189] сообщают о положительном опыте отмытки от отложений растворами ацетата аммония испарительных секций ПГН-200М блока БН-600. Согласно предложенной технологии на первом этапе для удаления отложений меди использовали раствор ацетата аммония с исходной концентрацией 15–20 г/л при величине рН = 10.5–11.0, регулируемой аммиаком,

с добавкой нитрита натрия до 5–10 г/л. При этом концентрация меди в растворе достигла значения 1.3 г/л за 4–5 часов при отсутствии ее обратного осаждения на очищаемые поверхности. На стадии удаления отложений оксидов железа в контур вводился раствор ЭДТК при величине рН = 9.0–9.5 с восстановительной добавкой гидразина. Всего за время промывки из ПГ № 4 было удалено 1348 кг Fe₃O₄ и 100 кг оксидов меди. Средняя скорость коррозии за время промывки составила величину 0.7 г/м² · час при суммарном травлении металла на глубину 18 мкм.

4.4.4. Обоснование выбора наиболее эффективных рецептур промывных растворов для отмывки парогенераторов

Исходя из того, что из двух матричных компонентов отложений на ПГ со стороны вторых контуров в существующих рецептурах промывных растворов использование ЭДТК позволяет успешно решать проблему удаления железооксидной составляющей, при поиске усовершенствованных рецептур основное внимание уделено удалению меди, как в оксидной форме, так и в элементарном состоянии. Принципиально новым решением явилось использование в качестве реагента для растворения медной составляющей отложений ацетата аммония [187]. Сопоставление растворов ЭДТК и NH₄Ac по равновесной емкости при растворении CuO показало, что растворы NH₄Ac обладают большей емкостью по меди: Табл. 4.19.

Таблица 4.19. Равновесная емкость растворов на основе ЭДТК и ацетата аммония по меди. Температура — 20 °С

| Состав раствора, г/л | Конц-ция меди, мг/л | рН _{кон} | Состав раствора, г/л | Конц-ция меди, мг/л | рН _{кон} |
|---------------------------------------|---------------------|-------------------|--|---------------------|-------------------|
| Трилон Б—5 | 790 | 7.4 | ЭДТК-30 NH ₄ OH до рН=10.0 | 8900 | 10.4 |
| ЭДТК-5, NH ₄ OH до рН=9.0 | 890 | 9.2 | NH ₄ Ac—10 NH ₄ OH до рН=9.5 | 1650 | 9.7 |
| ЭДТК-5, NH ₄ OH до рН=9.5 | 980 | 9.6 | NH ₄ Ac—10 NH ₄ OH до рН=10.0 | 2580 | 10.3 |
| ЭДТК-5, NH ₄ OH до рН=10.0 | 1250 | 10.1 | NH ₄ Ac—10 NH ₄ OH до рН=10.5 | 3300 | 10.7 |

| | | | | | |
|--|------|------|--|------|------|
| ЭДТК-5, NH ₄ OH до pH=10.5 | 1500 | 10.6 | NH ₄ Ac—10 NH ₄ OH до pH=11.0 | 4520 | 11.5 |
| ЭДТК-5, NH ₄ OH до pH=11.0 | 2100 | 11.7 | NH ₄ Ac—20 NH ₄ OH до pH=10.0 | 5300 | 10.4 |
| ЭДТК-10, NH ₄ OH до pH=10.0 | 4500 | 10.8 | NH ₄ Ac—30 NH ₄ OH до pH=10.0 | 7700 | 10.6 |
| ЭДТК-20, NH ₄ OH до pH=10.0 | 7450 | 10.6 | | | |

В табл. 4.20 и на рис. 4.43 приведены данные о кинетике растворения отдельных компонентов отложений. Растворение CuO и элементарной меди, соответственно, в растворах ЭДТК и ацетата аммония с добавками аммиака до pH = 10 осуществлялось в условиях барботирования воздуха через объем раствора с целью его перемешивания и поддержания в системе постоянной концентрации O₂, выступающего в качестве окислителя при растворении элементарной меди.

Таблица 4.20. Увеличение концентрации меди (мг/л) в растворах ЭДТК и ацетата аммония во времени при растворении элементарной меди в условиях барботирования воздуха через объем раствора. Температура— 50 °С

| Состав раствора, г/л | Время, час | | | | pH _{кон} |
|--|------------|------|------|------|-------------------|
| | 1 | 2 | 4 | 6 | |
| ЭДТК—10 NH ₃ , до pH=10.0 | 260 | 470 | 730 | 920 | 7.7 |
| ЭДТК-10, H ₂ O ₂ -5 NH ₃ , до pH=10.0 | 970 | 1080 | 1150 | 1100 | 7.8 |
| NH ₄ Ac—10 NH ₃ , до pH=10.0 | 1530 | 1750 | 2060 | 2150 | 8.8 |

Из представленных в табл. 4.20 данных видно, что при барботаже воздуха происходит снижение величин pH растворов за счет улетучивания аммиака и, соответственно, при этом снижается емкость растворов ЭДТК по меди, тогда как емкость растворов ацетата аммония остается практически неизменной. Аналогичная картина наблюдается и при растворении оксида меди (рис. 4.43). Наблюдаемая более высокая скорость растворения металлической меди в растворах ацетата аммония может быть связана с участием ионов двухвалентной меди в автокаталитической реакции:

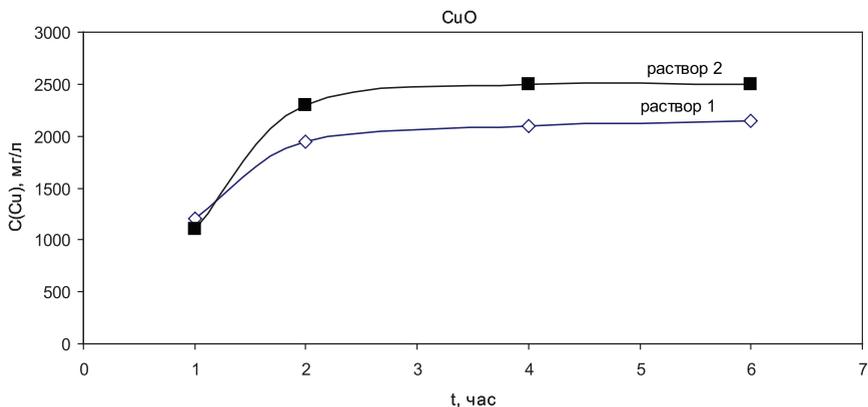
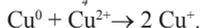


Рис. 4.43. Изменение концентрации меди в растворах ЭДТК (1) и ацетата (2) аммония при растворении оксида меди в условиях барботирования воздуха через объем раствора. Объем раствора—200 мл.

Навеска CuO —1 г. Температура— 50°C . Раствор 1—ЭДТК—10 г/л; NH_3 до $\text{pH}=10.0$. Раствор 2— NH_4Ac —10 г/л; NH_3 до $\text{pH}=10.0$.



Образующаяся одновалентная медь окисляется до двухвалентного состояния кислородом воздуха, что способствует дальнейшему растворению металлической меди.

Для технологий удаления медьсодержащих отложений важной характеристикой является исключение образования вторичных отложений элементарной меди. Для проверки проявления или отсутствия этого эффекта проведены эксперименты по растворению CuO в растворах ЭДТК с ацетатом аммония в присутствии образца стали 10ГН2МФА, из которой обычно изготовлены парогенераторы АЭС с ВВЭР, при барботировании воздухом. При этом в растворах на основе ЭДТК при растворении CuO проявляется эффект образования на поверхности стали отложений металлической меди. В параллельном эксперименте в растворах ацетата аммония в аналогичных условиях вторичного осаждения меди не отмечено.

Эти результаты подтвердились при проведении сравнительных испытаний растворов ЭДТК и ацетата аммония при обработке в условиях барботирования воздуха образцов реальных отложений с внутренних поверхностей ПГ № 1 блока № 1 Балаковской АЭС (Табл. 4.21).

Таблица 4.21. Результаты испытаний аммиачных растворов ЭДТК и NH_4Ac на натуральных образцах железомедных отложений. Температура— 50 °С

| Состав раствора, г/л | NH_4Ac —20 NH_3 до pH=10.2 | | | | | ЭДТК—20 NH_3 до pH=10.2 | | | | |
|---|--|------|------|------|------|--|------|------|------|------|
| | 0.5 | 1 | 2 | 4 | 6 | 0.5 | 1 | 2 | 4 | 6 |
| Время, час | 0.5 | 1 | 2 | 4 | 6 | 0.5 | 1 | 2 | 4 | 6 |
| pH | 9.2 | 8.9 | 8.8 | 8.8 | 8.8 | 8.9 | 8.4 | 8.1 | 7.8 | 7.6 |
| Концентрация меди, мг/л | 1240 | 2100 | 2360 | 2500 | 2480 | 820 | 1190 | 1570 | 1890 | 2050 |
| Состояние образца-свидетеля (ст. 10ГН2МФА) | Вторичные отложения меди не наблюдаются | | | | | Поверхность покрытия металлической медью | | | | |
| Скор. коррозии ст. 10ГН2МФА, г/м ² | 0.01 | | | | | 120 | | | | |

Дополнительные преимущества ацетатных растворов в большей полноте растворения медьсодержащей составляющей отложений проявились и в меньшей скорости коррозии стали. В нерастворенном остатке образцов отложений после их обработки раствором ацетата аммония 10 г/л NH_4Ac при pH = 10.5 меди не обнаружено. Остаточное содержание меди в отложениях после обработки раствором ЭДТК в пересчете на CuO составило 8 % (при исходном— 38.1 %).

Таким образом, применение растворов на основе ацетата аммония по сравнению с растворами ЭДТК обеспечило более высокую скорость растворения и степень извлечения меди из отложений при отсутствии проявления эффекта вторичного осаждения элементарной меди. При этом в растворах ацетата аммония скорость коррозии стали 10ГН2МФА не превышает величины 0.01 г/м² час по сравнению со 120г/м² в случае растворов ЭДТК. Несмотря на отмеченные достоинства растворов на основе ацетата аммония они имеют один недостаток: в предлагаемой рецептуре растворов присутствует аммиак, что усложняет проблему переработки образующихся отходов.

В поисках других компонентов для рецептур промывочных растворов, обеспечивающих удаление меди, анализ литературных данных по устойчивости комплексов, образуемых Cu(II) , показал, что в качестве основы рецептуры для растворения отложений меди, не содержащей аммиака, интерес может представлять аминокислотная кислота (глицин) (табл. 4.22).

Таблица 4.22. Значение констант устойчивости некоторых комплексов, образуемых Cu(II) в водных растворах [19, 20]

| Лиганд | lg K | Лиганд | lg K |
|----------------------------------|------|--------|------|
| CH ₃ COO ⁻ | 1.7 | Cit | 14.2 |
| Глицин | 8.4 | ОЭДФ | 16.9 |
| NH ₄ ⁺ | 12.7 | ЭДТК | 18.8 |

По своим физическим свойствам глицин—бесцветное кристаллическое вещество с температурой плавления 232–236 °С. Растворимость в воде при 25 °С—25.3 %. В водных растворах проявляет практически нейтральную реакцию (рН = 6.8), обусловленную образованием так называемой внутренней соли (биполярного иона): ⁺NH₃—CH₂—COO⁻.

Значение константы устойчивости комплекса глицина с Cu(II) в водных растворах относительно невелико (табл. 4.22), однако экспериментальная проверка показала, что, тем не менее, растворы на основе глицина обладают достаточно высокой равновесной емкостью по меди (табл. 4.23).

Таблица 4.23. Емкость растворов глицина по меди при растворении CuO

| Состав раствора, г/л | Равновесная концентрация меди, мг/л | Состав раствора, г/л | Равновесная концентрация меди, мг/л |
|-------------------------------|-------------------------------------|--------------------------------|-------------------------------------|
| глицин—2 рН = 6.8 | 540 | глицин—10 NaOH—до рН = 9.0 | 2790 |
| глицин—5 рН = 6.8 | 1320 | глицин—10 NaOH—до рН = 9.5 | 2650 |
| глицин—10 рН = 6.8 | 2650 | глицин—10 NaOH—до рН = 10.0 | 2620 |
| глицин—10 NaOH—до рН = 8.0 | 2710 | | |

Из приведённой таблицы следует, что емкость растворов глицина по меди пропорциональна концентрации реагента в растворе и может быть несколько увеличена варьированием величины рН, добавками NaOH. Данные по кинетике растворения CuO в растворах глицина приведены в табл. 4.24.

Таблица 4.24. Кинетика растворения CuO в растворах глицина при 70 °С. Навеска CuO—2 г. Объем раствора—100 мл

| Состав раствора, г/л | Концентрация меди, мг/л | | | | рН _{кон} | Примечание |
|-------------------------------|-------------------------|------|------|------|-------------------|---|
| | Время, час | | | | | |
| | 1 | 2 | 3 | 6 | | |
| глицин—10 NaOH—до рН = 8.0 | 1420 | 2350 | 2700 | 2710 | 8.55 | Наблюдается осадок меди на стали 10ГН2МФА |
| глицин—10 NaOH—до рН = 9.0 | 1150 | 2420 | 2650 | 2720 | 9.5 | Осадок меди на стали 10ГН2МФА отсутствует |
| глицин—10 NaOH—до рН = 9.5 | 1220 | 2310 | 2650 | 2620 | 9.8 | Осадок меди на стали 10ГН2МФА отсутствует |
| глицин—10 NaOH—до рН = 0.0 | 1330 | 2360 | 2730 | 2650 | 10.1 | Осадок меди на стали 10ГН2МФА отсутствует |

Представленные в табл. 4.24 данные свидетельствуют о том, что равновесие в растворах глицина при растворении CuO достигается через 3 часа независимо от рН растворов. Более существенен тот факт, что с ростом рН до значений более 9.0 практически исключается образование отложений металлической меди на поверхности стали. Кроме того, растворы на основе глицина обеспечивают растворение металлической меди.

В табл. 4.25 приведены результаты экспериментов по кинетике растворения металлической меди в растворе, содержащем 10 г/л глицина при начальной величине рН более 9.0, регулируемой едким натром, при барботировании воздуха.

Таблица 4.25. Кинетика растворения металлической меди в растворе, содержащем 10 г/л глицина при барботировании воздуха. Навеска металлической меди—1 г. Объем раствора—100 мл. Температура—70 °С

| Параметр | Время, час | | | |
|-------------------------|------------|------|------|------|
| | 2 | 6 | 8 | 12 |
| рН | 9.1 | 9.2 | 9.4 | 9.5 |
| Концентрация меди, мг/л | 480 | 1460 | 1880 | 2600 |

Представленные выше данные о растворении металлической и оксидной меди в растворах глицина проверены на образцах натуральных отложений. Результаты экспериментов по кинетике растворения медьсодержащих компонентов из натуральных отложений приведены в табл. 4.26.

Таблица 4.26. Кинетика извлечения меди из натуральных образцов отложений в растворе, содержащем 10 г/л глицина при начальной величине рН более 9.0, регулируемой едким натром, при барботировании воздуха. Навеска отложений—2 г. Объем раствора—500 мл. Температура—70 °С

| Параметр | Время, час | | | |
|-------------------------|------------|-----|------|------|
| | 2 | 6 | 8 | 12 |
| рН | 9.2 | 9.3 | 9.4 | 9.4 |
| Концентрация меди, мг/л | 700 | 890 | 1100 | 1200 |

При последующей контрольной обработке не растворившихся отложений в растворе 10 г/л NH_4Ac при барботировании воздуха концентрация меди составила 0.8 мг/л, что свидетельствует о ее практически полном извлечении из отложений в растворе глицина в указанных выше условиях.

Таким образом, результаты выполненных исследований показали, что обработка внутренних поверхностей ПГ раствором глицина, насыщенным кислородом воздуха, при величине рН ≥ 9.0 –10.0, позволяет растворять отложения как оксидов, так и металлической меди.

Следующим этапом лабораторных исследований явилась оптимизация рецептуры растворов на основе ЭДТК для растворения железоксидной составляющей отложений. Необходимость этого показал анализ приведённых в предыдущем разделе 4.4.3 результатов химических промывок ПГ, проведенных на Балаковской АЭС. Из полученных на БалАЭС результатов следует, что помимо необходимости выбора более эффективной рецептуры растворов для удаления меди необходимо, несмотря на в целом положительные результаты, совершенствование рецептуры растворов для удаления отложений оксидов железа в плане исключения из рецептуры на основе ЭДТК щавелевой кислоты и замены ее на другой реагент с целью снижения коррозионной

агрессивности промывного раствора по отношению к стали, из которой изготовлены ПГ, и исключение образования вторичных отложений.

Коррозионным испытаниям стали 10ГН2МФА предшествовали исследования возможности повышения эффективности растворения остатков натуральных отложений после извлечения из них меди растворами на основе ацетата аммония. Полученные результаты приведены в табл. 4.27.

Таблица 4.27. Растворение железоксидной составляющей отложений 1ПГ1 БалАЭС в растворах на основе ЭДТК. Температура—90 °С. Время—24 часа

| Состав раствора, г/л | Концентрация железа, мг/л | pH _{кон} |
|--|---------------------------|-------------------|
| ЭДТК—10 NH ₄ Ac—5 pH = 3.5 | 940 | 4.6 |
| ЭДТК—10 NH ₄ Ac—5 N ₂ H ₄ —1 pH = 4.4 | 1130 | 4.7 |
| ЭДТК—10 NH ₄ Ac—5 N ₂ H ₄ —2 pH = 5.0 | 1210 | 5.1 |
| ЭДТК—10 H ₂ C ₂ O ₄ —5 N ₂ H ₄ —1 pH = 5.0 | 1475 | 7.3 |
| ЭДТК—10 H ₂ Cit—5 N ₂ H ₄ —1 pH = 5.0 | 1285 | 5.4 |
| ЭДТК—10 N ₂ H ₄ —1 pH = 5.0 | 750 | 6.5 |

При визуальном осмотре образцов было замечено, что в растворах ЭДТК и ацетата аммония происходит равномерное травление поверхности стали без образования вторичных отложений. После контакта с растворами, содержащими H₂C₂O₄, на поверхности образцов стали 10ГН2МФА появились вторичные отложения оксалатов Fe(II), причем их плотность увеличивается с ростом концентрации щавелевой кислоты в растворах. Полученные результаты показали: несмотря на то, что растворы на основе ЭДТК и щавелевой кислоты обладают несколько большей емкостью по железу по сравнению с растворами на основе ЭДТК и ацетата аммония, последние имеют преимущество из-за отсутствия вторичных отложений соединений железа.

Результаты коррозионных испытаний стали 10ГН2МФА в растворах тех же составов приведены в табл. 4.28.

Таблица 4.28. Изменение скорости коррозии образцов стали 10ГН2М-ФА в растворах на основе ЭДТК. Температура— 90 °С
 Объем раствора— 50 мл. Площадь образца— 22.4 см².
 Продолжительность опыта— 6 часов

| Состав раствора, г/л | Скорость коррозии, г/(м ² ·ч) | pH _{кон} | Примечание |
|--|--|-------------------|---|
| ЭДТК-10, NH ₄ Ac-5, pH = 3.5 | 12.0 | 6.3 | Равномерная общая коррозия образца, вторичные отложения отсутствуют |
| ЭДТК-10, NH ₄ Ac-5, N ₂ H ₄ -0.2, pH = 3.6 | 11.8 | 5.9 | Равномерная общая коррозия образца, вторичные отложения отсутствуют |
| ЭДТК-10, NH ₄ Ac-5, N ₂ H ₄ -0.5, pH = 3.9 | 11.8 | 6.0 | Равномерная общая коррозия образца, вторичные отложения отсутствуют |
| ЭДТК-10, NH ₄ Ac-5, N ₂ H ₄ -1, pH = 4.4 | 9.7 | 6.1 | Равномерная общая коррозия образца, вторичные отложения отсутствуют |
| ЭДТК-10, H ₂ C ₂ O ₄ -5, N ₂ H ₄ -1, pH=5.0 | 8.2 | 6.7 | По окончании эксперимента образец покрыт вторичными отложениями серо-зеленого цвета (рис. 8.10) |
| ЭДТК-10, H ₃ Cit-5, N ₂ H ₄ -1, pH = 5.0 | 4.0 | 7.7 | Равномерная общая коррозия образца, вторичные отложения отсутствуют |

Полученные при этом данные свидетельствуют о том, что скорость коррозии исследуемой стали снижается в растворе ЭДТК в смеси с NH₄Ac, причем снижение проявляется тем больше, чем выше в растворе концентрация гидразина.

4.4.5. Выбор технологических режимов растворения отложений на поверхностях ПГ новыми рецептурами в условиях, имитирующих расхолаживание реакторной установки.

Приведённые выше данные о возможности оптимизации рецептов промывных растворов для технологий промывок в изотермических условиях позволили вернуться к поиску новых подходов к проведению промывок в процессе расхолаживания реактора. Для моделирования

температурных режимов растворения отложений в условиях, имитирующих расхолаживание ЯЭУ, потребовалась разработка специального автоклава, схема которого приведена на рис. 4.44. Конструкция автоклава, исходя из принципа простоты и доступности, рассчитана на выполнение исследований в статических условиях. Но благодаря простоте конструкции он позволяет имитировать динамические условия серий экспериментов с последовательным изменением одного из параметров процесса, например, температуры

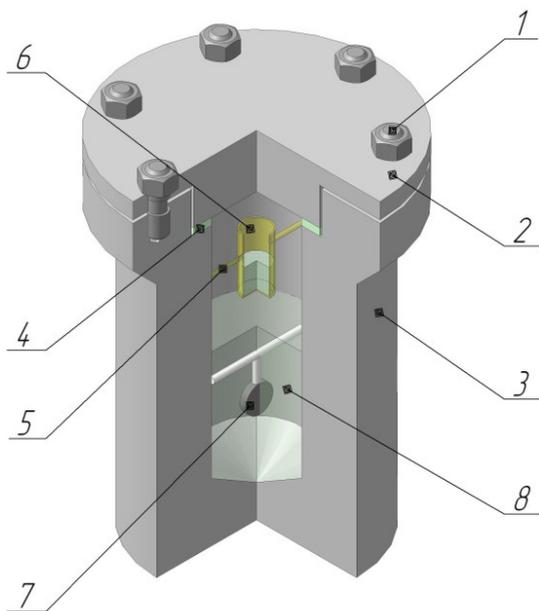


Рис. 4.44.Схема автоклава для выбора условий растворения отложений из ПГ в условиях имитирующих расхолаживание ЯЭУ: 1— крепежное устройство; 2— крышка автоклава; 3— корпус автоклава; 4— уплотнительная прокладка; 5— кронштейн; 6— ампула с концентратом хим. реагентов; 7— образец стали ОХ18Н10Т, 10ГН2МФА; 8— исходный промывной раствор

Материал корпуса и крышки автоклава—нержавеющая сталь марки ОХ18Н10Т. Внутренний объем автоклава—70 см³. Объем заливаемого в автоклав раствора—50 см³. При необходимости

проведения коррозионных испытаний в автоклав помещается специальный кронштейн, на котором подвешиваются образцы исследуемых сталей и ампулы с концентратами реагентов. Имитацию ввода дополнительной порции растворов реагентов на завершающем этапе промывки ПГ в режиме расхолаживания ЯЭУ осуществляли переводением концентрата реагента из фторопластовой ампулы, закрепленной в газовом объеме автоклава, в исследуемый промывной раствор, что достигалось простым переворачиванием автоклава. Температурный режим, реализуемый в автоклаве при проведении экспериментов без ввода и с вводом в зону реакции дополнительной порции химических реагентов, характеризует кривая, приведённая на рисунке 4.45.

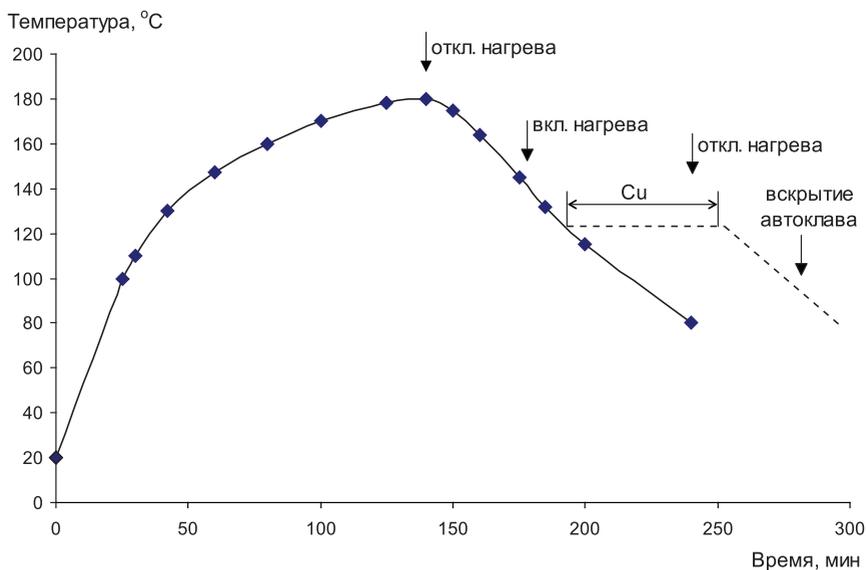


Рис. 4.45. Динамика изменения температуры автоклава в процессе эксперимента

Этот режим близок к температурному режиму расхолаживания ЯЭУ. Навески отложений, образцы исследуемых конструкционных материалов, ампулы с химическими реагентами помещали в автоклавы с раствором после их разогрева до температуры 95 ± 5 °С.

В качестве модельных образцов эксплуатационных отложений использовали синтетические и природные оксиды железа и меди, опилки металлической меди, смесь оксидов состава: $47.5\%_{\text{вес}}$. — син-

тетический гематит (Fe_2O_3); 47.5 %_{вс.} — природный магнетит (Fe_3O_4); 5 %_{вс.} — синтетический оксид меди (CuO), а также реальные отложения из ПГ. Выбор компонентного и процентного состава модельных отложений был сделан на основании результатов элементного и фазового анализа реальных отложений.

Коррозионные исследования и изучение закономерностей поведения меди в системе «промывной раствор—поверхность сталей» проводили с использованием образцов:

- коллекторной стали ПГ марки 10ГН2МФА;
- перлитной стали марки Ст20;
- нержавеющей стали марки 0Х18Н10Т.

В качестве компонентов рецептур промывных растворов были испытаны аммонийные соли муравьиной и уксусной кислот, а также глицин, целесообразность применения которого в качестве компонента безаммиачных рецептур была обоснована в предыдущем разделе.

Результаты автоклавных экспериментов с целью оценки эффективности растворения модельных отложений в промывных растворах различных рецептур при температурном режиме, имитирующем расхолаживание ЯЭУ, приведены в таблице 4.29.

Из представленных в этой таблице результатов видно, что растворы на основе композиции ЭДТК с добавками практически всех исследуемых химических реагентов по достигаемой за время опыта концентрации железа и меди, а также по степени извлечения элементарной меди из отложений, несколько эффективнее, чем в случае базового варианта технологии, в которой использовалась композиция ЭДТК и $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$, из чего следует, что, при проведении отмывки ПГ в режиме планового расхолаживания ЯЭУ на начальном этапе промывки целесообразна замена в рецептуре щавелевой кислоты на ацетат (формиат) аммония или на аминокислоту. Базовый вариант методики промывки ПГ в режиме расхолаживания ЯЭУ предусматривает для повышения эффективности отмывки ПГ от элементарной меди ввод в ПГ при температуре 120 °С дополнительной порции щелочного раствора ЭДТК с H_2O_2 . В качестве альтернативы термически нестойкому пероксиду водорода в автоклавных экспериментах на этой стадии процесса использовали нитрит натрия.

Таблица 4.29. Результаты автоклавного изучения закономерностей растворения модельных отложений в условиях температурного режима, имитирующего расхолаживание РУ. Скорость охлаждения ~ 25 °С/час. Объем раствора— 50 см³. Навеска отложений— 300 мг

| Состав раствора, г/л | Усредненные значения контролируемых параметров в конце эксперимента | | | | | | Цвет раствора после эксперимента |
|--|---|-------------------|------------------------|------------------------|---|---|--|
| | pH _{нач} | pH _{кон} | C _{Fe} , мг/л | C _{Cu} , мг/л | Введено CuO в пересчете на Cu ⁰ , мг | Найдено в растворе Cu ⁰ , мг | |
| ЭДТК— 10 C ₂ H ₂ O ₄ —5 (базовый вариант) | 5.0 | 6.4 | 484 | 215 | 12±2 | 10.7 | Темно-зеленого цвета. В процессе охлаждения в контакте с воздухом буреет |
| ЭДТК— 10 NH ₄ Ac— 5 | 5.2 | 5.6 | 586 | 232 | 12±2 | 11.6 | Изумрудно-зеленого цвета. В процессе охлаждения в контакте с воздухом цвет не изменяется |
| ЭДТК— 10 глицин— 5 | 5.2 | 6.9 | 462 | 278 | 12±2 | 13.9 | Темно-зеленого цвета. В процессе охлаждения в контакте с воздухом буреет |
| ЭДТК— 10 NH ₄ Form- 5 | 5.0 | 6.4 | 548 | 275 | 12±2 | 13.7 | Темно-зеленого цвета. В процессе охлаждения в контакте с воздухом буреет |

Проведённые лабораторные исследования позволили рекомендовать при проведении химической очистки парогенераторов ПГВ-1000 при плановом расхолаживании энергоблока использовать следующие рецепты промывных растворов.

Вариант-1

1-й раствор: На начальном этапе промывки при t 180–120°С, время 2.5–3.5 часа

ЭДТК— 10–30 г/л

NH₄Ac— 5–15 г/л

pH— 5 ± 0.2 (корректируется NaOH);

2-й раствор: На завершающем этапе промывки при $t=120^{\circ}\text{C}$; время 1–2 часа

а) NH_4Ac — 3–10 г/л или б) ЭДТК- 3–10 г/л
 NaNO_2 —1.5–5 г/л NaNO_2 —1.5–5 г/л
 pH — 10.0 ± 0.2 pH — 10.0 ± 0.2
(pH корректируется NaOH).

Вариант 2

1-й раствор: На начальном этапе промывки при t 180–120 $^{\circ}\text{C}$, время 2.5–3.5 часа

ЭДТК — 10–30 г/л
АУК — 5–15 г/л
 pH — 5 ± 0.2 (корректируется NaOH);

2-й раствор: На завершающем этапе промывки при $t=120^{\circ}\text{C}$; время 1–2 часа

а) NH_4Ac — 3–10 г/л или б) ЭДТК — 3–10 г/л
 NaNO_2 —1.5–5 г/л NaNO_2 —1.5–5 г/л
 pH — 10.0 ± 0.2 pH — 10.0 ± 0.2
(pH корректируется NaOH).

Необходимые концентрации химических реагентов определяются исходя из удельной загрязненности теплопередающих поверхностей ПГ, химического состава отложений и приведенных выше данных о емкости промывных растворов выбранной рецептуры.

Эффективность выбранных рецептур растворов для проведения отмывок ПГ АЭС с ВВЭР в режиме расхолаживания ЯЭУ проверены на натуральных образцах отложений отобранных из 5ПГ1 Ново-Воронежской АЭС, химический состав которых приведен в таблице 4.30. Эксперименты проводились в присутствии в зоне реакции образцов корпусной стали ПГ марки 10ГН2НФА, приведенных в контакт с образцами нержавеющей стали марки ОХ18Н10Т.

Таблица 4.30. Химический состав отложений на поверхностях 5ПГ1НВАЭС

| Компоненты, % масс. | | | | | |
|-------------------------|--------------|--------------|--------------|----------------|-------------------------|
| Fe_2O_3 | CuO | NiO | ZnO | MnO_2 | Cr_2O_3 |
| 78.8 | 7.2 | 1.1 | 2.6 | 0.83 | 0.39 |

В ходе проведенных испытаний установлено:

- реализуемая в условиях проведения экспериментов емкость растворов по железу и меди составила от 1070 до 2060 г/л и от 130 до 210 г/л, соответственно;
- степень извлечения меди из отложений — от 60 до 93 %;
- удельная загрязненность образцов стали 10ГН2МФА медью к концу эксперимента не превышала 0.05 г/м²;
- на образцах стали 0X18Н10Т в конце эксперимента меди не обнаружено;
- скорость коррозии стали 10ГН2МФА не превышала 14 г/м²·час.

Проведенные испытания выбранной рецептуры промывных растворов в режиме, имитирующем расхолаживание ЯЭУ, показали, что они могут быть рекомендованы для промывок ПГ АЭС с ВВЭР в режиме планового расхолаживания ЯЭУ.

Опытно-промышленные испытания «модернизированной» технологии химической промывки парогенераторов ПГВ-1000М с использованием растворов на основе ацетата аммония были проведены на Балаковской АЭС в 2000–2001 годах.

В июне-июле 2001 года была проведена промывка 8-ми парогенераторов ПГВ-1000М энергоблоков № 3 и 4 с учетом опыта применения ацетата аммония на первой и третьей стадиях промывки парогенераторов 1-го энергоблока. При выборе концентраций реагентов в промывных растворах учитывалась исходная удельная загрязненность теплообменных поверхностей и содержание в отложениях меди до проведения промывки ПГ, которые коррелировали с длительностью межпромывочных периодов эксплуатации ПГ. Эти периоды составляли до 3-х лет и 8-ми-11-ти месяцев (промывки 1ПГ1–4, 3ПГ1–4 и 4ПГ1.2 и 4 в 2000–2001 годы) до 4-х лет и 3-х месяцев (промывки 4ПГ1–4 в 1997 году). Кроме того, при сравнении результатов промывок была учтена 3-х этапная промывка 2ПГ2 1996 года (межпромывочный период — 5 лет 4 месяца) и 2ПГ1 при промывке которого в 1996 году применялась ЭДТК, а исходная удельная загрязненность трубчатки составляла более 300 г/м².

Результаты проведения промывок парогенераторов ПГВ-1000М Балаковской АЭС по «штатному» и «модернизированному» вариантам технологии приведены в табл. 4.31.

Таблица 4.31. Обобщенные результаты проведения химических промывок парогенераторов Балаковской АЭС по «штатному» и «модернизированному» вариантам технологии

| Технология, год промывки | № э/б и (ПГ) | Удалено ПК из ПГ | | Расход основных химических реагентов на отмывку одного ПГ, кг | | | |
|-----------------------------|-----------------|---------------------|------------------|--|------|--|--------------------|
| | | кг | г/м ² | Трилон Б | ЭДТК | C ₂ H ₂ O ₄ | NH ₄ Ac |
| «штатная», 1996–1997 гг. | 1(1–4) | 800 | 154 | 4330 | - | 1550 | - |
| | 4(1–4) | 734 | 141 | 3840 | - | 1225 | - |
| «модерн», 2001 г. | 3(1–4) | 758 | 146 | - | 1875 | - | 2075 |
| | 4(1.2.4) | 546 | 105 | - | 1633 | - | 2067 |

Примечания:

- 1) Поверхность теплообмена ПГ принята равной 5200 м².
- 2) Исходная удельная загрязненность теплообменных поверхностей ПГ составляла от 105 до 154 г/м².

На рисунке 4.46 показан внешний вид теплообменных трубок парогенератора ПГВ-1000 до и после промывки по модернизированной технологии.



а)

б)

Рис. 4.46. Внешний вид оборудования ПГ до (а) и после (б) химической промывки

Чтобы распространить выводы, сделанные по результатам испытаний предлагаемой технологии промывки ПГ на другие объекты

атомной энергетики, в 2003 г. она была испытана на энергоблоках ВВЭР-440 Ново-Воронежской АЭС. При этом проводилась последовательная промывка всех ПГ энергоблоков № 3,4, причем ПГ энергоблока № 3 промывались по штатной технологии, а ПГ энергоблока № 4 — по модернизированной.

О преимуществах модернизированной технологии можно судить по общему количеству отложений, удаленных с поверхности ПГ в том и другом случае (табл. 4.32 и 4.33).

Таблица 4.32. Количество отложений, удаленных при химической промывке ПГ блока 3 НВАЭС по штатной технологии

| Отложения в пересчете на оксиды | Количество отложений, удаленных с ПГ в пересчете на оксиды, кг | | | | | |
|---------------------------------------|---|-------|-------|-------|-------|-------|
| | 3ПГ-1 | 3ПГ-2 | 3ПГ-3 | 3ПГ-4 | 3ПГ-5 | 3ПГ-6 |
| CuO | 169 | 225 | 289 | 385 | 309 | 420 |
| Fe ₂ O ₃ | 307 | 212 | 193 | 257 | 257 | 172 |
| Суммарно | 476 | 437 | 482 | 642 | 566 | 592 |

Таблица 4.33. Количество отложений, удаленных при химической промывке ПГ блока 4 НВАЭС по модернизированной технологии

| Оксиды | Количество отложений, удаленных с ПГ в пересчете на оксиды, кг | | | | | |
|--------------------------------|---|-------|-------|-------|-------|-------|
| | 4ПГ-1 | 4ПГ-2 | 4ПГ-3 | 4ПГ-4 | 4ПГ-5 | 4ПГ-6 |
| CuO | 427 | 365 | 423 | 387 | 400 | 302 |
| Fe ₂ O ₃ | 420 | 352 | 468 | 488 | 486 | 438 |
| Суммарно | 847 | 717 | 871 | 875 | 886 | 740 |

Можно видеть, что количество отложений удаленных с поверхностей ПГ при промывке парогенераторов 4-го энергоблока по модернизированной технологии примерно в 1.5–2.0 раза больше, чем в случае парогенераторов энергоблока № 3, промывавшихся по «штатной» технологии. Полученные данные еще раз подтвердили преимущества модернизированной технологии.

4.4.6. Практические рекомендации по совершенствованию технологий промывки ПГ со стороны 2-х контуров

Приведенные выше данные об эффективности различных рецептов растворов для промывок ПГ относятся к различным условиям их проведения. В первом случае, речь идет о традиционной схеме проведения промывок на расхоложенных реакторных установках. До настоящего времени эта схема является общепринятой. В ее рамках основной прогресс в технологиях промывок ПГ может быть достигнут только за счет оптимизации рецептов промывных растворов и регламентов их применения, согласно результатам исследований, которые приведены в разделе 4.4.3. Из тех же результатов следует, что принятая на отечественных АЭС с ВВЭР в качестве «штатной» технология промывки ПГ с использованием кислых и щелочных растворов на основе этилендиаминтетрауксусной, шавелевой или лимонной кислот и гидразина [178] страдает рядом недостатков, наиболее существенным из которых является возможность выпадения вторичных отложений трудно растворимых оксалатов железа и элементарной формы меди на очищаемых поверхностях ПГ. Кроме того, эта технология характеризуется сложностью приготовления концентрата кислого раствора ЭДТК, из-за ограниченной растворимости последней в воде при рабочих значениях pH раствора. В качестве альтернативы «штатной» технологии промывки ПГ предложена технология, в которой для растворения отложений используются комбинированные растворы на основе ЭДТК и ацетата аммония [184], называемая в тексте «модернизированной».

Данная технология разработана применительно к очистке поверхностей парогенератора от эксплуатационных железомедных отложений при их количестве, соответствующим средним значениям удельного поверхностного загрязнения трубки от 400 г/м² и более. При этом промывку целесообразно проводить в два-три этапа, количество которых увеличивается пропорционально удельной поверхностной загрязненности трубки ПГ. Обычно в зависимости от состава отложений, а именно от содержания в них меди, модернизированная технология предусматривает последовательное проведение двух или трех этапов промывки ПГ. Проведение трех последовательных

этапов промывки ПГ необходимо при содержании меди в отложениях более 10 % масс.

Предложенная схема проведения промывки ПГ на расхоленной ЯЭУ включает следующие этапы:

Первый этап (удаление медьсодержащей составляющей отложений, разрыхление их структуры):

Ацетат аммония (NH_4Ac), г/л 10–30
Аммиак (NH_4OH) до величины рН 10.0–10.5
Пероксид водорода (H_2O_2), г/л 1–3
Перемешивание промывочного раствора воздухом
Температура раствора, °С 20–40

Второй этап (удаление железоксидной составляющей отложений):

ЭДТК, г/л 10–40
Ацетат аммония (NH_4Ac), г/л 5–20
Гидразин (N_2H_4), г/л 1–4
Начальное значение рН раствора 5.0–5.5
Соотношение компонентов в растворе 1: 0.65: 0.1
Нагрев и перемешивание раствора пар
Температура раствора, °С 85–95

Третий этап (удаление остаточной и (или) вторично образованной составляющей отложений, образованных из меди в элементарном состоянии, и пассивация):

Ацетат аммония (NH_4Ac), г/л 3–10
Аммиак (NH_4OH) до значения рН 10.0–10.5
Пероксид водорода (H_2O_2), г/л 3–10
Температура раствора, °С 20–40

Перемешивание промывочного раствора воздухом

При содержании меди в отложениях менее 10 % масс. технология допускает проведение двух этапов промывки. Исключается первый. Промывка включает только второй и третий, с использованием двух соответствующих растворов.

Дальнейший прогресс в повышении эффективности промывок ПГ со стороны 2-х контуров может быть достигнут при переходе к альтернативной схеме их выполнения в режиме расхолаживания ЯЭУ. Переход к этой схеме позволяет повысить эффективность промывки за счёт использования остаточного тепловыделения ЯЭУ. Вопрос о широком использовании технологий этого типа пока остается открытым.

Литература к Разделу 4 2 тома

1. *Ефимов А. А., Москвин Л. Н.* Совершенствование технологий химических промывок и оксидирования внутренних поверхностей контуров энергоблоков // Теплоэнергетика. 2009. № 7. С. 7–12.
2. *В. М. Седов, А. Ф. Нечаев, В. А. Доильницын, П. Г. Крутиков* Химическая технология ядерных энергетических установок / . М.: Энергоатомиздат, 1985.
3. *Мартынова О. И., Маргулова Т. Х.* Водные режимы тепловых и атомных электростанций. М.: Энергоатомиздат, 1981.
4. *Крутиков П. Г., Седов В. М.* Водно-химические режимы в период пуска АЭС. М.: Энергоатомиздат, 1981.
5. *Маргулова Т. Х.* Применение комплексонов в теплоэнергетике. М.: Энергоатомиздат, 1986.
6. Обоснование и результаты внедрения комплексонно-щелочного режима / Т. Х. Маргулова, Л. Н. Москвин, А. А. Ефимов, А. Б. Вайнман, Е. Ю. Журавлева // Теплоэнергетика. 1983. № 8. С. 39–44.
7. *Ulrich E. A.* Uber die Einsatzmodlichkeit von Chelaten (EDTA) furdie Nachbehandlungdes Kesselspeisewassers und Kesselwassers // Mitt V. G. B. Sonderheftuberdie V. G. B. Speisewassertagung. 1965.
8. *Ahrnbom L.* Schwedische Erfahrungenbei Dosierungvon EDTA und anlichen Komplexbildner zum Kesselspeisewassers // Mitt V. G. B. Sonderheftuberdie V. G. B. Speisewassertagung. 1965.
9. *Margulova T. Chr.* Zur Bildungsmechanismus von Oxidschichten auf den Oberlachen von Konstruktionswerkstoffen in Wassrigern Milieu bei Hohen Themperaturen und die Schutzeigenschaften solchen Schichten// Kernenergie. 1975. Bd. 18. № 12.
10. *Лавров А. В., Москвин Л. Н., Ефимов А. А.* Пассивирование перлитных сталей при оксидировании в ацетатных растворах // Теплоэнергетика. 1989. № 5. С. 71–73.
11. Механизм термохимического оксидирования перлитных сталей в условиях комплексонного режима / А. В. Лавров, А. А. Ефимов, Л. Н. Москвин, Б. А. Гусев // Теплоэнергетика. 1994. № 7. С. 14–19.

12. Методы химического и радиохимического контроля в ядерной энергетике / Л. Н. Москвин, М. Ф. Гумеров, А. А. Ефимов, В. М. Красноперов, Г. Г. Леонтьев, В. А. Мельников: под ред. Л. Н. Москвина.— М.: Энергоатомиздат, 1989.
13. Удаление золовых отложений с одновременной пассивацией труб конвективного пучка котлов путем обработки ацетатными растворами / Б. А. Гусев, А. А. Ефимов, А. В. Лавров, В. В. Мартынов // Промышленная энергетика. 1990. № 9. С. 23–25.
14. *Гусев Б. А., Ефимов А. А., Мартынов В. В., Лавров А. В.* Способ очистки поверхности нагрева теплоэнергетического оборудования от золовых отложений. А.С. СССР, № 1508089, 1989.
15. Анализ фазового состава отложений продуктов коррозии на поверхностях трубного пучка парогенератора ПГ–440 методом месбауэровской спектроскопии / А. А. Ефимов, В. Г. Семенов, Б. А. Гусев, М. М. Костин, И. В. Мирошниченко, В. В. Панчук, В. С. Володин // Теплоэнергетика. 2009. № 2. С. 64–65.
16. Физко-химическое состояние металлических поверхностей оборудования ядерных энергетических установок / П. Г. Крутиков, Н. И. Ампелогова, Н. В. Немиров и др. М.: ЦНИИАтоминформ, 1983. С. 28.
17. *Федосеев Б. С., Полевич А. Н.* Теоретическое обоснование метода парохимической очистки поверхности нагрева от эксплуатационных отложений // Энергетик. 2007. № 6. С. 31–32.
18. *Соловьев Б. В., Константинов Е. А.* Предпусковые очистки и промывки оборудования ЯЭУ. М.: Энергоатомиздат, 1984.— 160 с.
19. Экологически безопасная технология химической обработки внутренних поверхностей котельного оборудования молочной кислотой / Е. Ю. Журавлева, А. А. Ефимов, Б. А. Гусев, Л. Н. Москвин // Промышленная энергетика. 1991. № 7. С. 33–35.
20. *Несмеянова К. А.* Влияние кислорода на коррозию сталей в пароводяных потоках при 280 °С // Атомная энергия. 1970. Т. 29. № 2. С. 86–91.
21. Влияние концентрации кислорода и скорости движения обессоленной воды на коррозию перлитной стали / К. А. Несмеянова, В. И. Касаткин, В. А. Гашенко, В. Г. Касаткина // Теплоэнергетика. 1973. № 11. С. 79–80.

22. Исследование защитной способности окисных пленок на перлитной стали / К. А. Несмеянова, В. И. Касаткин, В. А. Гашенко, В. Г. Касаткина // Теплоэнергетика. 1976. № 1. С. 54–59.
23. *Bohnsack G.* Die Bedeutung des Sauerstoffs auf das System Eisen-Wasser // V.G.B.—Kraftwerkstechnik. 1973. В. 53. № 6. S. 382–393; № 7. S. 472–491.
24. *Bohnsack G.* Die Bedeutung des Sauerstoffs den Wasser-Dampfkreislauf // V.G.B.—Kraftwerkstechnik. 1976. В. 65.
25. Коррозионное поведение углеродистой стали в кислородсодержащей воде высокой чистоты / В. Н. Белоус, А. И. Громова, А. Н. Толстых и др. // Теплоэнергетика. 1983. № 12. С. 58–60.
26. *Маргулова Т.Х., Акользин П.А., Разумовская Е.Д.* О концентрациях газообразного кислорода при дозировании его в конденсат энергоблоков. с.к. д. // Теплоэнергетика. 1973. № 11. С. 79–80.
27. *Крицкий В.Г.* Проблемы коррозии и водно-химических режимов АЭС. СПб.: Изд-во СИНТО, 1996.
28. *Маргулова Т.Х.* Исследование нейтральных водных режимов на промышленных энергоблоках сверхкритических параметров // теплоэнергетика. 1978. № 10. С. 41–46.
29. Анализ продуктов коррозии в тракте циркуляции теплоносителя АЭС с РБМК / А. А. Ефимов, Л. Н. Москвин, В. Я. Бредихин и др. // теплоэнергетика. 1984. № 11. С. 8–10.
30. Влияние концентрации растворенного кислорода на поведение диспергированных в теплоносителе кипящего реактора продуктов коррозии / А. А. Ефимов, В. Г. Крицкий, Л. Н. Москвин и др. // Теплоэнергетика. 1988. № 4. С. 37–39.
31. *Москвин Л.Н., Ефимов А.А.* О нейтральном кислородном водном режиме на АЭС // Теплоэнергетика. 1985. № 11. С. 60–61.
32. О применимости перлитных сталей в реакторных установках одноконтурных АЭС / Т.Х. Маргулова, Л.Н. Москвин, А.А. Ефимов, Л.Н. Караханьян // Теплоэнергетика. 1990. № 7. С. 33–36.
33. *Прозоров В.В., Кондратьев А.Н., Вологодина Г.П.* Поведение оксидированных перлитных сталей в растворах ингибиторов // Теплоэнергетика. 1984. № 6. С. 65–67.
34. *Feijes P.* Wasserchemie in schwedischen Siedewasserreaktoren

- // V.G.B.—Kraftwerkstechnik. 1977. Bd. 57. № 2. S. 112–116.
35. Герасимов В. В., Монахов А. С. Материалы ядерной техники. М.: Энергоатомиздат, 1982. — 288 с.
 36. О возможности отказа от стали 08X18H10T в системе ПНД одноконтурных АЭС / В. Ф. Тяпков, Т. Х. Маргулова, В. А. Мамет, В. А. Юрманов // Теплоэнергетика. 1983. № 10. С. 65–66.
 37. Поведение газовых и органических примесей в теплоносителе АЭС с РБМК / В. А. Мамет, Н. И. Богданов, В. Ф. Тяпков и др. // Теплоэнергетика. 1982. № 7. С. 14–17.
 38. Горшков А. И., Гумеров М. Ф., Москвин Л. Н. Хроматографический анализ газов и перекиси водорода в водном теплоносителе // Теплоэнергетика. 1980. № 10. С. 25–26.
 39. Freier R. K. Deckschichtbildung auf Stahl Durch Sauerstoff im neutralen salzfreien Wasser // V.G.B.—Speisewassertagung. 1969.
 40. Юрманов Е. В., Белоус В. Н., Юрманов В. А. Совершенствование водно-химического режима РБМК-1000 /// Годовой отчет 2011 г. ОАО «Ордена Ленина Научно-исследовательского и конструкторского института им. Н. А. Доллежала» (НИКИ-ЭТ—предприятие госкорпорации «Росатом»). М.: Изд-во НИКИЭТ, 2012. С. 246–249.
 41. Маргулова Т. Х. Использование термохимической сорбции в организации водного режима // Теплоэнергетика. 1987. № 12. С. 5–7.
 42. Исследование взаимодействия водных растворов перекиси водорода с перлитными сталями / Л. Н. Москвин, А. А. Ефимов, С. Б. Томилов, Э. П. Бредихина, А. И. Горшков // Теплоэнергетика. 1980. № 6. С. 9–13.
 43. Итоги шестилетней эксплуатации кипящего реактора в кислородном режиме / А. И. Забелин, А. Б. Андреева, В. М. Ещеркин, В. Е. Шмелев // Всесоюзная конференция «Химия теплоносителей и физико-химические процессы ЯЭУ», г. Ленинград, 18–20 сентября 1984 г. (тезисы докладов).—М.: ЦНИИАтоминформ, 1984. С. 16.
 44. Нейтральный водно-химический режим с дозированием перекиси водорода на блоке АМБ-200 / А. Р. Цех, В. И. Данилов, М. В. Дроздов, Ю. И. Петухов // Теплоэнергетика. 1988. № 12. С. 32–34.

45. *Прозоров В. В.* Защита от коррозии перлитной стали в стояночных и переходных режимах ЯЭУ // Атомная энергия. 1985. Т. 58. № 2. С. 162–165.
46. *Ефимов А. А., Пыхтеев О. Ю., Москвин Л. Н.* Направленное оксидирование сталей как основа экологически сбалансированных технологий защиты энергетического оборудования от коррозии // Экология и атомная энергетика. Научно-технический сборник. Сосновый Бор.: Изд-во ЛАЭС. 2000. № 2. С. 57–61.
47. *Лысенко А. А.* Перспективы использования малоотходных технологий обработки контурного оборудования в атомной энергетике // Защита металлов. 2006. Т. 42. № 1. С. 21–24.
48. *Прозоров В. В.* Оксидирование перлитных сталей в нитратных растворах // Защита металлов. 1987. Т. 23. № 9.
49. *Герасимов В. В., Касперович А. И., Мартынова О. И.* Водный режим атомных электростанций. М.: Атомиздат, 1976.
50. *Брусов К. Н., Крутиков П. Г., Осминин В. С.* и др. Продукты коррозии в контурах атомных станций.—М.: Энергоатомиздат, 1989.
51. *Александрова В. Н., Рябов В. А., Щапов Г. Д.* Дисперсный состав продуктов коррозии коррозионно-стойкой стали в воде первого контура АЭС с аммиачным водным режимом // Вопросы атомной науки и техники. Сер. физика и техника атомных реакторов. 1978. Вып. 2/2. С 81–85.
52. *Егоров Ю. А., Носков А. А., Скляр В. П.* и др. Исследование и применение модели ТРАКТ-1 для расчета активности продуктов коррозии в технологическом контуре АЭС с канальным реактором // Радиационная безопасность и защита АЭС. 1981. вып. 5, с. 10–22.
53. Decontamination of Nuclear Facilities to Permit Operation, Inspection, Maintenance, Modification or Plant Decommissioning. TRS no. 249, IAEA, 1985.
54. *Ампелогова Н. И., Симановский Ю. М., Тропезников А. Л.* «Деактивация в ядерной энергетике». М.: ЭнергATOMиздат, 1982, 192 с.
55. *Erve M., Maussner G., Wieling N., Tenckhoff E.* Aging assessment and plant life management. Kerntachnik, 1992. V. 57, № 6, P. 353–359.

56. *Антикайн П. А.* Продление срока службы оборудования и трубопроводов АЭС. Атомная техника за рубежом, 1995. № 1, С. 3–6.
57. *Bartlett J.* Radioactivity build-up in reactor systems components.—Power Engineering, 1969, № 2, p. 36–37.
58. Experience from operating and fuelling nuclear power plants.—Vienna, IAEA, 1974.
59. *Уринцев Я. С.* Радиационное облучение персонала при ремонте и обслуживании зарубежных АЭС.—Энергохозяйство за рубежом, 1977, № 4, с. 7–14.
60. *Lhuillery A.* Influence of operating problem on nuclear plants design. Trans. Amer. Nucl. Soc, 1975, v. 20, p. 424. 277.
61. *Dickson H.* Controlling occupational radiation exposure at operating nuclear power stations.—Nucl. Safety, 1977, v. 18, № 4, p. 492–501.
62. Nucl. Engng Intern., 1979, N281, p. 36.
63. *Шульга Н. А., Блинова И. В., Соколова И. Д.* Технологии дезактивации оборудования при выводе из эксплуатации ядерных установок // Атомная техника за рубежом, 2007, № 6/
64. *Юрманов В. А., Амосов М. М., Мамет В. А.* / Водно-химический режим реакторов ВВЭР в периоды останова энергоблоков // Теплоэнергетика. 1996. № 8. С. 7–16.
65. *Орленков И. С., Красноперов В. М., Гусев Б. А., и др.* / Повышение эффективности вывода продуктов коррозии штатными фильтрами очистки теплоносителя из первых контуров водо-водяных реакторов (ВВР) // Теплоэнергетика. 1998. № 11, с. 17–19.
66. *Лузанова Л. М., Проселков В. Н.* Роль переходных режимов работы реактора в перераспределении радиоактивных продуктов коррозии в первом контуре. В кн.: Радиационная безопасность и защита АЭС. Вып. 5, М.: Атомиздат, 1981, с. 8–11.
67. *Rosenberg Y., Alug Y. C., Kohan H., Robert Y.* Выход активированных продуктов коррозии при термических ударах в 1-м циркуляционном контуре реактора. International Conference on Water Chemistry of Nuclear Reactor Systems/British Nuclear Energy Society. т. 226. 27 октября 1976–178. с. 72–74.
68. *Динов Т. А., Колев С. Т.* Поведение продуктов коррозии в первом контуре АЭС с ВВЭР во время переходных режимов. Те-

- плоэнергетика, 1985, № 12, с. 72–73.
69. *Sohulz K.D., Winkler R.* Unter auch ungen zur Hauptguelle radioaktiver Korrosionsprodukte im Primarkreislauf von Druckwasserreaktoren. — *Kernenergie.*, 1978, 2, p. 45–48.
 70. *Aizowa M.* и др. Эксплуатационные меры по снижению уровня радиоактивных отложений в системах расхолаживания ВВР. *J. Nucl. Sci. and Technol.* 2002, 39, № 10, с. 1051–1059.
 71. Поведение продуктов коррозии в главном контуре ВВР. *J. Nucl. Sci. and Technol.* 1992, 29, № 5, с. 493–496.
 72. *Винкляр Р.* 10-летие АЭС в Рейнсберге. Атомная техника за рубежом, 1977, № 1. с. 36.
 73. *Морозова И. К., Громова А. И., Герасимов В. В.* и др. Вынос и отложения продуктов коррозии реакторных материалов. М.: Атомиздат, 1975.
 74. *Седов В. М., Сенин Е. В., Нестеренко А. П., Захаров Е. В.* / Дезактивация АЭС // *Атомная энергия.* 1988. Т. 65, № 6, С. 399–402.
 75. *Ефимов А. А., Москвин Л. Н., Белозерский Г. Н.* // *Атомная энергия.* 1989. Т. 67, № 6, С. 389–392.
 76. *Москвин Л. Н., Ефимов А. А., Варовин И. А.* и др. / Определение фазового состава продуктов коррозии конструкционных материалов основного контура реактора РБМК-1000 с нейтральным водным режимом с помощью ЯГР-спектроскопии // *Атомная энергия.* 1979. Т. 46, вып. 1, с. 28–32.
 77. *Алешин А. М., Гусев Б. А., Епихин А. И., Красноперов В. М., Орленков И. С.* / Опыт проведения дезактиваций КМПЦ энергоблоков с РБМК // В сб. докладов Международного научно-технического совещания «Водно-химический режим АЭС, Смоленская АЭС», М. 2005. С. 255–261.
 78. *Алешин А. М., Гусев Б. А., Красноперов В. М., Орленков И. С.* и др. Способ дезактивации внутренних поверхностей оборадования ядерного реактора. Патент РФ № 2331125, опубл. 10.08.2008. Бюл. № 22.
 79. *Крицкий В. Г., Стяжкин П. С., Родионов Ю. А., Березина И. Г.* / Критерии определения момента окончания дезактивации контура АЭМ // *Теплоэнергетика.* 2006, № 8.
 80. Технологии обеспечения радиационной безопасности на объектах с ЯЭУ: Монография / Под общ. ред. В. А. Василенко. —

- СПб.: ООО «НИЦ «Моринтекс», 2010.
81. Decontamination of Nuclear Facilities to Permit Operation, Inspection, Maintenance, Modification or Plant Decommissioning / International Atomic Energy, Technical Reports Series, N249, VIENNA, 1985.
 82. *Ayres J.* Decontamination of nuclear reactors and equipment. N.Y., Ronald Press Co., 1970.
 83. *Ампелогова Н. И., Симановский Ю. М., Трапезников А. А.* Деактивация в ядерной энергетике. М.: Энергоиздат, 1982.
 84. *Pick M., Segal M.* Chemical Decontamination of water reactors. // Nuclear Energy. 1983. Vol. 22, N6. P. 433–444.
 85. *Маргулова Т. Х.* Применение комплексонов в теплоэнергетике. М.: Энергоиздат, 1986.
 86. *Дятлова Н. М., Темкина В. Я., Попов К. И.* Комплексоны и комплексоны металлов. М.: Химия. 1988.
 87. Decontamination and Decommissioning of Nuclear Facilities / New York and London, Plenum Press, 1980.
 88. *Murray A. P., Eckhardt D. A. and Weisberg S. L.* Dilute Chemical Decontamination Process for pressurized and boiling water reactor applications. // Nuclear Technology. 1985. Vol. 71, N2. P. 482–497.
 89. *Velmurugan S., Narasimhan S. V., Mathur P. K., and Venkateswarlu K. S.* Evaluation of a dilute chemical decontamination for pressurized heavy water reactors // Nuclear Technology, dec.1991, Vol. 96. P. 248–258. 279
 90. Methodology and Technology of Decommissioning Nuclear Facilities / International Atomic Energy, Technical Reports Series, N267, VIENNA, 1986.
 91. *Седов В. М., Нечаев А. Ф., Доильницын В. А., Крутиков П. Г.* Химическая технология теплоносителей ядерных энергетических установок, 1985.
 92. *Murray A. P.* Modeling nuclear decontamination processes.— Nuclear Technology, vol. 77, may 1987, page 197.
 93. *Тяпков В. Ф., Чудакова И. Ю., Тишков В. М., Яцко О. В.* Внедрение намывной ионообменной фильтрации в установках спецводоочисток на действующих АЭС с РБМК-1000 // Теплоэнергетика. 2005. № 7. с. 36.
 94. *Веселкин А. П., Шах О. Я.* Влияние системы очистки на нако-

- пление активных продуктов коррозии в реакторе с водой под давлением // Атомная энергия. 1966. Т. 29, № 3. С. 247–252.
95. International Conference on Water Chemistry of Nuclear Reactor Systems/ British Nuclear Energy Society. т. 226–27 октября 1976. P. Darras, W. Dolle, p. 285.
96. Сандлер Н. Г., Красноперов В. М., Орленков И. С., Гусев Б. А. и др. Роль системы очистки в поддержании качества водного теплоносителя первого контура судовых ЯЭУ // Атомная энергия, т. 99, вып. 5, 2005, с. 372.
97. Водно-химический режим АЭС. Вып. 6. М.: РНЦ КИ, 1984.
98. Крицкий В. Г., Царев В. В., Прохоров Н. А. и др. Анализ эффективности работы высокотемпературного механического фильтра на действующих АЭС с ВВЭР-1000.— Теплоэнергетика. 1992, № 7. С. 15–19.
99. Ефимов А. А., Москвин Л. Н., Гусев Б. А. и др. Влияние высокотемпературной фильтрации на состав примесей теплоносителя первых контуров энергоблоков с ВВЭР-1000.— Теплоэнергетика. 1992, № 10. С. 49–52.
100. Гришин А. А., Мацкевич Г. В., Сотников Л. Ф. и др. Система высокотемпературной очистки первого контура ВВЭР-1000.— Сб. докладов первой межотраслевой конференции по ВХР АЭС. Т. 1, С. 276. Л.: ВНИПИЭТ, 1979.
101. Хамьянов С. П. Состояние и перспективы развития методов радиационно-технологического контроля на АЭС // Атомные электрические станции, вып. 4, 1981, с. 51.
102. Тебенихин Е. Ф. Безреагентные методы обработки воды в энергоустановках.— М.: Энергоатомиздат, 1985, 144 с.
103. Кульский Л. А., Душкин С. С.. Магнитное поле и процессы водообработки.— Киев: Наукова Думка, 1987.
104. Сандуляк А. В. Магнитно-фильтрационная очистка жидкостей и газов.— М.: Химия, 1988, 136 с.
105. Патент, Бельгия, № 460560, 1945.
106. Зубов И. В., Кузмичева Л. В., Богачко Ю. И. и др. Работа электромагнитного фильтра в схеме энергоблока сверхкритического давления // Теплоэнергетика, 1976, № 12, с. 66–69.
107. Мартынова О. И., Копылов А. С. О применении электромагнитных фильтров для удаления из воды ферромагнитных при-

- месей // Теплоэнергетика, 1972, № 3, с. 67–69.
108. *Сандуляк А. В., Федоткин И. М.* Магнитное обезжелезивание конденсата. М.: Энергоатомиздат, 1983.
 109. Обезжелезивание вод теплоэнергетических установок с помощью электромагнитных фильтров / В. С. Кириченко, М. Я. Полянский, К. А. Бликов, Е. В. Шевченко // Водоподготовка, водный режим и хим. контроль. 1976, вып. 6, с. 139–142.
 110. *Мартынова О. И.* Вопросы очистки и обработки добавочной воды на крупных ТЭС. М.: Энергия. 1974.
 111. *Heitmann H. G., Donath G., Beyer W.* Пат. 1277488 (ФРГ). Ein-richtung zur elektromagnetischen Entfernung von Eisenoxiden aus Flüssigkeit.— Оpubл. 30. 04. 69.
 112. Промышленные испытания электромагнитного фильтра на питательной воде АЭС / Л. А. Кудряшов, Г. Д. Волгин, А. П. Еперин, М. Н. Леонов // Вопросы атомной науки и техники; сер.: физ. и техн. ядерных реакторов. 1986, вып. 3, с. 40–43.
 113. *Schneider V. Heitman H. G., Rehfeld H.* Versucher—gebnisse mit Hochleistungs—Electromagnetfilter und deren genetable Bedentung fur die Korrosionsproductfiltration in kraftwerke // V.G.B.—kraftwerkstecnic. 1987. v. 67, № 5, S. 514–519.
 114. Результаты испытаний электромагнитного фильтра на втором контуре АЭС с ВВЭР-440 / Д. Л. Цырульников, Е. В. Юрчевский, Ф. И. Велан и др. // Теплоэнергетика. 1987, № 4, с. 34–37.
 115. *Лапотышкина Н. П., Синуцын В. С., Мусарова Г. М.* Магнитное обезжелезивание турбоконденсата в схеме конденсатоочистки блочных ТЭС. Тр. ВТИ, 1975, вып. 5, с. 34–43.
 116. *Москвин Л. Н., Ефимов А. А., Варовин И. А.* и др. Определение фазового состава продуктов коррозии конструкционных материалов основного контура реактора РБМК-1000 с нейтральным водным режимом с помощью ЯГР-спектроскопии // Атомная энергия. 1979. Т. 46, вып. 1, с. 28–32. 281
 117. *Ефимов А. А., Москвин Л. Н., Гусев Б. А.* и др. Применение ЯГР- спектроскопии для определения фазового состава мелкодисперсных продуктов коррозии реакторных материалов в водном теплоносителе // Атомная энергия. 1981. Т. 51, вып. 6, с. 383–386.
 118. *Kolm H. H.* Magnetism and Magnetic Materials Conference, Pro-

- ceedings, 1971 (Abstract).
119. *Kolm H.H.* Magnetic Devece, 1972, U. S. Patent 3.676.337.
 120. *Marston P.* Magnetic Separator, 1971, U. S. Patent 3.627.678.
 121. *Kolm H.H.* IEEE Trans. Magnetics, 1976, v. MAG-12, N5, p. 450.
 122. *Melville D., Paul F., Roath S.*—IEEE Trans. Magnetics, 1975, v. MAG-11, p. 1701.
 123. *Gill S., Malone C.* Force on a small particle in the vicinity of a cylinder in a homogeneous magnetic field.—Rev.Sci. Instrum., 1963, v. 34, N7, p. 788–790.
 124. *Oberteuffer J.* High gradient magnetic separation.—IEEE. Trans, on Magnetics, 1973, v. 9, p. 303–306.
 125. *Watson Y.H.P.*—J. Appl. Phys., 1973, v.44, № 9, p. 4209.
 126. *Watson Y.H.P.*—JEEEL Trans. Magnetics, 1975, v. MAC-11, p. 1597.
 127. *Дергач В. Г., Владимиров Т. Е., Кармазин В. В., Павлов О. С.* Магнитный сепаратор. Авт. свид. № 194677, Бюл. изобр. 1967, № 9.
 128. *Maxwell S.*—Crioogenics, 1975, N4, p. 179.
 129. *Watson J.H.P.*—J. AppLPhys., 1973, v. 44, N9, p. 4209.
 130. *Watson J.H.P.*—IEEE Trans. Magnetics, 1975» v. MAG-11, p. 1597.
 131. *Watson J.H.P., Hocking D.*—IEEE Trans. Magnetics, 1975, v. MAG-11, p. 1588.
 132. *Stekly Z.J.J., Minervini J.V.*—IEEE Trans. Magnetics, 1976. v. MAG-12, p. 474.
 133. *Prieve D. G., Ruckenstein E.*—AIOneJ, 1974, v. 20, p. 1179.
 134. *Gummingз D.L., Prieve D. C., Powers G.J.*—IEEE Trans. Magnetics, 1976, v. MAG-12, p.471.
 135. *Zebel G.-J.* Colloid Science, 1965, v. 20, p. 522.
 136. *Luborsky F.E., Drummond B.J.*—IEEE Trans. Magnetics, 1975, v. MAG–11, p. 1696.
 137. *Luborsky F.E., Drummond B.J.*—IEES Trans. Magnetics, 1976, v. MAG–12, p. 463.
 138. *Birss E.R., Gerber B., Parker H.*—Proceeding II Conference on advances in Magnetics Material, 1976, sept., p. 74.
 139. *Cowen C.M., Friedlaender F.J., Jaluria R.*—IEEE Trans. Magnetics, 1975, v. MAG-11, p. 1600.
 140. *Cowen C, Friedlaender F.J., Jaluria R.*—IEEE Trans. Magnetics,

- 1976, v. MAG-12, p. 446.
141. *Гусев Б. А., Ефимов А. А., Москвин Л. Н.* и др. Высокоградиентный магнитный фильтр. А.С. № 1785104, опубл. 10.06.1998. Бюл. № 16 (ч. 2).
 142. *Гусев Б. А.* Высокоградиентный магнитный фильтр. Патент РФ № 2190453, опубл. 10.10.2002. Бюл. № 28.
 143. *Гусев Б. А., Ефимов А. А., Исаев А. С.* и др. Высокоградиентный магнитный фильтр. А.С. № 1777269, не опубликован.
 144. *Гусев Б. А., Чилипенко Л. Л., Козлов Е. П.* и др. Высокоградиентный магнитный фильтр. Патент РФ № 2203124, опубл. 27.04.2003. Бюл. № 12.
 145. *Гусев Б. А., Кирпиков Д. А.* Высокоградиентный магнитный фильтр. Патент РФ № 2360740, опубл. 10.07.2009. Бюл. № 19.
 146. *Гусев Б. А.* Высокоградиентный магнитный фильтр. Патент РФ № 109004, опубл. 10.10.2012. Бюл. № 1.
 147. *Гусев Б. А., Ефимов А. А., Москвин Л. Н., Панчук В. В.* Очистка водных сред от примесей продуктов коррозии железа методом высокградиентной магнитной фильтрации // Теплоэнергетика. 2023. № 4. С. 34–44.
 148. *Трунов Н. Б., Логвинов С. А., Драгунов Ю. Г.* Гидролитические и теплохимические процессы в парогенераторах АЭС с ВВЭР. 2001. М.: Энергоатомиздат, 317 с.
 149. *Штольценберг Н., Томас Р.* Применение химического способа очистки трубных досок парогенераторов от шлама / Н. Штольценберг, Р. Томас // Атомная техника за рубежом.— 1987.— № 11.— С. 30–33.
 150. Опыт эксплуатации парогенераторов на АЭС. Основные проблемы и пути их решения.— Атомная техника за рубежом.— 1992.— № 8.— С. 23–25.
 151. *Tapping R. L., Turner C. W., Thompson R. H.* Steam generator deposits—a detailed analysis and some interferences / *Tapping R. L., Turner C. W., Thompson R. H.* // Corrosion.—1991.— V. 47.— № 7.— P. 489–495.
 152. Химическая очистка парогенераторов АЭС Doel, Бельгия.— РЖ, сер. «Атомные станции».— 1993.— № 2.— Реф. 2471.
 153. Paks SGs cleaned. Nucl. Eng. Int.—1991.— V.36.— № 447.— P. 3.
 154. Химическая очистка парогенератора на АЭС Paks.— РЖ, сер.

- «Ядерные реакторы». — 1992. — № 3. — Реф. 3.50.167.
155. Развитие робототехники для нужд ядерной энергетики. — Атомная техника за рубежом. — 1992. — № 7. — С. 21–24.
156. *Bohmann W., Potz F.* Servicing NPPs in Japan, Korea and Taiwan / *Bohmann W., Potz F.* // *Jbid.* — 1991. — Р. 20–21.
157. *Мартынова О. И., Копылов А. С.* Водно-химические режимы АЭС, системы их поддержания и контроля / *О. И. Мартынова, А. С. Копылов* — М.: Энергоатомиздат, 1983.
158. *Крицкий В. Г.* Проблемы коррозии и водно-химических режимов АЭС / *В. Г. Крицкий* — Санкт-Петербург, 1996.
159. *Мартынова О. И., Мамет В. А.* Проблема выбора ВХР второго контура ВВЭР-1000 / *О. И. Мартынова, В. А. Мамет* // *Теплоэнергетика.* — № 7. — 1991.
160. *Морозова И. К., Громова А. И., Герасимов В. В.* и др. Вынос и отложения продуктов коррозии реакторных материалов / *И. К. Морозова, А. И. Громова, В. В. Герасимов* и др. — М.: Атомиздат, 1975.
161. *Герасимов В. В.* Коррозия реакторных материалов / *В. В. Герасимов* — М.: Атомиздат, 1980.
162. *Брусов К. Н., Крутиков П. Г., Осминин В. С., Чекмарев А. М.* Продукты коррозии в контурах атомных станций / *Брусов К. Н., Крутиков П. Г., Осминин В. С., Чекмарев А. М.* — М.: Энергоатомиздат, 1988.
163. *Мамет В. А., Мартынова О. И.* Процессы «хайд-аут» (местного концентрирования) примесей котловой воды парогенераторов АЭС и их влияние на надежность работы оборудования / *В. А. Мамет, О. И. Мартынова* // *Теплоэнергетика.* — № 7. — 1993.
164. *Мамет В. А., Ерпылева С. Ф., Банюк Г. Ф., Харитонов Ю. В., Шарафутдинов Р. Б.* О подходе к нормированию водного режима второго контура АЭС с ВВЭР-1000.
165. *Буланова Т. Х.* и др. Анализ механизмов коррозионного повреждения теплообменных трубок парогенераторов 2ПГ1 и 2ПГ3 Балаковской АЭС / *Т. Х. Буланова* и др. // *Пятая межотраслевая конференция по реакторному металлосведению.* Димитровград, 8–12 сентября 1997 г.: Сб. тезисов докладов. — Димитровград: ГНЦ РФ НИИАР.
166. *Маргулова Т. Х.* Химические очистки теплоэнергетического

- оборудования / Т. Х. Маргулова—М.: Энергия, 1969.
167. *Маргулова Т. Х.* Применение комплексонов в теплоэнергетике / *Маргулова Т. Х.*—М.: Энергоатомиздат, 1986.
168. *Дятлова Н. М., Темкина В. Я., Попов К. И.* Комплексоны и комплексоны металлов / Н. М. Дятлова, В. Я. Темкина, К. И. Попов—М.: Химия, 1988.
169. *Douglas J.* Longer life for steam generators / *Douglas J.* // *EPRJ Journal.*—1984.— 10.— P. 20–27.
170. *Chemi D. H.* Balakrishnan cal cleaning P.U of nuclear steam generator / *D. H. Chemi.* // *Water chemistry.*—2 BNES.— 1980.— P. 417–422, Lister.
171. *Maroto A. J. G., Blesa M. A.* et al. The Dissolution of Magnetite by Nitrilotriacetatoferrate (II) / *A. J. G. Maroto, M. A. Blesa et al.* // *J. Chem. Soc.*—*Faraday Trans 1.*— 1988.— 84 (1).— P. 9–18.
172. *Ayres J. A.* Decontamination of Nuclear Reactors and Equipment / *J. A. Ayres.*—New York: The Ronald Press Company, 1970.
173. Способ очистки теплоэнергетического оборудования от эксплуатационных медесодержащих железооксидных отложений. А.С., № 1254834, 1984.
174. *Ермолаев Н. П., Смыков В. Б., Шевченко Н. Н.* Опыт эксплуатационных химических промывок испарителей парогенераторов энергоблоков с реакторами на быстрых нейтронах БН-350 и БН-600 / *Н. П. Ермолаев, В. Б. Смыков, Н. Н. Шевченко* // *Теплоэнергетика.*— 1997.— № 8.
175. *Balackrisnan P. V.* e.c. Chemical Cleaning Process for Nuclear Stem Generators / *Balackrisnan P. V.* e. a. // *Nuccler Technology.*—V.55.— № 11.— 1981.
176. *Gatewood J. R.,* e.c. Chemical Cleaning of Secondary Units of PWR Power System / *J. R. Gatewood,* e.c. // *Materials Performance.*—V.18.— № 7.— 1979.
177. *Pocock F. J., Leedy W. S.* Chemical Cleaning research for nuclear steam generators / *F. J. Pocock, W. S. Leedy* in: *Proc. 32nd Int. Water Conf. Engineers Society of Western Pennsylvania.*—Pittsburg, Pennsylvania, November 3, 1971.—P. 67.
178. Парогенератор ПТВ-100М с торами. ТОиИЭ № 320.05.00.00.000 ТО, 1991.
179. *Брыков С. И., Архипов О. П., Сиряпина Л. А., Мамет В. А.* Опыт

- проведения химических промывок парогенераторов АЭС с ВВЭР1000 в период ППР / С.И. Брыков, О.П. Архипов, Л.А. Сиряпина, В.А. Мамет // Теплоэнергетика.— 1999.— № 6.
180. Способ очистки теплообменной поверхности парогенератора АЭС с водо-водяным энергетическим реактором. Патент РФ, № 2011948, 1994.
181. *Lahner K.* New ABB Reactor tackles inspection, repair and cleaning of SG tubes / *Lahner K.* // *Nuclear Engineering International*.— V.36.— № 438.— 1991.— P. 38–39.
182. *Stolzenberg N., Thomas R.* Employing a Chemical method for Tubesheet Sludge Removal / *Stolzenberg N., Thomas R.* // *Nuclear Engineering International*— V. 32.— № 390.— 1987.
183. *Брыков С. И., Банюк Г. Ф., Шарафутдинов Р. Б.* Опыт проведения эксплуатационной химической отмывки ПГ второго блока АЭС «Козлодуй» в период ППР-88 / С.И. Брыков, Г.Ф. Банюк, Р.Б. Шарафутдинов // Доклад на совещании «Поддержание водно-химического режима АЭС с ВВЭР».—г. Нетешин.— 1989.
184. Парогенератор ПГВ-1000М с опорами. Техническое описание и инструкция по эксплуатации. 320.05.00.000 ТО. ОКБ «Гидропресс», 1981.
185. *Гусев Б. А., Ефимов А. А.* Анализ результатов промывки парогенераторов Балаковской АЭС на расхоленном оборудовании с использованием растворов на основе ацетата аммония / Б. А. Гусев, *Ефимов А. А.* // Доклад на 6-м международном семинаре по химии воды 1–2-го контуров атомных электростанций.— Будапешт, 16–19.05.2005.
186. *Брыков С. И., Банюк Г. Ф., Ерпылева С. Ф., Круглов Н. С.* Опыт-но-промышленное проведение химической отмывки парогенератора ПГВ-1000 при расхолаживании энергоблока / С.И. Брыков, Г.Ф. Банюк, С.Ф. Ерпылева, Н.С. Круглов // Теплоэнергетика.— 1993.— № 7.— С. 18–20.
187. *Андреинов А. К., Гусев Б. А., Ефимов А. А., Кривообоков В. В.* и др. Способ отмывки парогенератора. Патент РФ, № 2203461, 2001.
188. *Архипов О. П., Брыков С. И., Гусев Б. А.* и др. Совершенствование технологии химических промывок парогенераторов АЭС

- с ВВЭР / О. П. Архипов, С. И. Брыков, Б. А. Гусев и др. // Теплоэнергетика.— 2001.— № 8.— С. 13–19.
189. *Ермолаев Н. П., Смыков В. Б., Шевченко Н. Н.* Опыт эксплуатационных химических промывок испарителей парогенераторов энергоблоков с реакторами на быстрых нейтронах БН-600 и БН-350. / Н. П. Ермолаев, В. Б. Смыков, Н. Н. Шевченко // Теплоэнергетика.— 1997.— № 8.— С. 25–30.
190. *Маргулова Т. Х., Мартынова О. И.* Водные режимы тепловых и атомных электростанций / *Маргулова Т. Х., Мартынова О. И.*—М.: Высшая школа, 1981.
191. *Петрова Л. В., Якимец Е. М.* О поведении металлической меди при растворении накипи композициями на основе трилона Б / Л. В. Петрова, Е. М. Якимец // Теплоэнергетика.— 1969.— № 7.— С. 45–47.
192. Способ отмывки парогенератора. Патент РФ, № 2153644, 2000.

Раздел 5. Химические технологии переработки ЖРО, образующихся на транспортных ЯЭУ

Введение. Технологии обращения с радиоактивными отходами и их место в кругу радиохимических проблем атомной энергетики

Как уже отмечалось в 1-й части данной монографии, радиационная безопасность объектов атомной энергетики во многом определяется уровнем технологий обращения с радиоактивными отходами (РАО), образующимися в процессе их эксплуатации. Понятие «обращение» в данном случае охватывает весь комплекс мероприятий, направленных на то, чтобы исключить попадание радионуклидов в окружающую среду. Эти мероприятия начинаются со сбора и переработки жидких радиоактивных отходов (ЖРО) с последующим отверждением концентратов, чтобы обеспечить их длительное хранение или захоронение. Для обеспечения длительной эксплуатации ЯЭУ важнейшим мероприятием является дезактивация, проводимая с целью выведения из 1-х контуров накопленных в них в процессе эксплуатации радионуклидов, создающих фон, определяющий дозовые нагрузки на персонал, обслуживающий ЯЭУ, в периоды выведения их из действия. Проведение дезактивации водными растворами химических реагентов приводит к дополнительному образованию ЖРО, требующих переработки.

Для решения возникающих проблем требуются свои специфические радиохимические технологии. Специфика, которых в первую очередь проявляется в направленности на определенные объекты применения этих технологий: стационарные или транспортные ЯЭУ. Помимо очевидных различий между ними, связанных с различиями конструкционных материалов 1-х контуров, конструкций твэлов и применяемого топлива существенными являются и субъективные факторы, предопределившие различия в развитии инфраструктуры для сбора, хранения и переработки РАО вообще и ЖРО в частности. Ещё одним существенным фактором являются различия в условиях эксплуатации, такие как уровень минерализации охлаждающей воды, которая всегда в тех или иных пропорциях входит в состав ЖРО.

Наконец, АЭС по сравнению с ТЯЭУ являются более доступными объектами для проведения исследований, разработки и внедрения новых технологий. В последнем случае ситуация существенно изменилась с появлением наземных стендов — прототипов ТЯЭУ в Научно-исследовательском технологическом институте им. А. П. Александрова, явившегося его основателем. Последнее позволило существенно углубить наши знания об условиях формирования ЖРО на ТЯЭУ, их радионуклидного и химического состава, а соответственно найти новые подходы к их переработке, также как к организации радиохимического контроля. Найденным решениям в области радиохимического контроля посвящена вторая часть 1-го тома данной монографии. Результаты исследований в области совершенствования существующих и создания новых радиохимических технологий для ТЯЭУ легли в основу заключительного 5-го раздела. При этом необходимо отметить, что также как и в случае радиохимического контроля, многие найденные технологические решения, несмотря на отмеченные выше различия объектов их применения, могут быть распространены и на стационарные объекты атомной энергетики. При подходе к выбору готовых решений и разработке новых технологий переработки ЖРО главными исходными предпосылками являются их радионуклидный и химический состав.

При этом важнейшее значение имеет концептуальный подход к выбору принципиальной схемы обращения с ЖРО ТЯЭУ. Существующая общая концепция обращения с ЖРО, образующимися в ТЯЭУ, предполагает их суммарный сбор и доставку на специальных вспомогательных судах к местам централизованной переработки, что дополнительно увеличивает вероятность попадания в ЖРО морской воды и увеличивает вероятность их попадания в окружающую среду, требует пересмотра.

5.1. Формирование радионуклидного и химического состава ЖРО транспортных ЯЭУ

5.1.1. Формирование радионуклидного состава ЖРО ТЯЭУ

Активность ЖРО ТЯЭУ определяется активностью теплоносителей 1-го и 3-го контуров, отчасти и в меньшей степени 2-го контура,

водой бассейнов выдержки ОТВС и цистерн биологической защиты. Данные о формировании радионуклидного состава ЖРО ТЯЭУ, приведенные во 2-й части 1-го тома, в настоящем разделе существенно дополнены сведениями, полученными при испытании стенда КВ-1 (Табл. 5.1.).

Таблица 5.1. Объемная активность радионуклидов в технологических рядах ЯЭУ.

| Радионуклид | Объемная активность, Бк/м ³ | | Частота*) обнаружения% | Среднее значение, кБк/м ³ |
|--|--|-------|---------------------------|---|
| | min | max | | |
| Теплоноситель I-го контура до фильтров очистки (усредненные данные по 34 пробам) | | | | |
| ⁵¹ Cr | 60 | 19600 | 74 | 5600 ± 1400 |
| ⁵⁴ Mn | 10 | 1260 | 100 | 200 ± 30 |
| ⁵⁸ Co | 20 | 10400 | 94 | 1200 ± 160 |
| ⁶⁰ Co | 10 | 900 | 100 | 200 ± 20 |
| ⁵⁹ Fe | 30 | 1200 | 41 | 230 ± 80 |
| ⁹⁰ Sr | 190 | 5500 | 100 | 1500 ± 230 |
| ⁹⁵ Zr | 30 | 12600 | 100 | 2300 ± 390 |
| ⁹⁵ Nb | 60 | 31300 | 100 | 5200 ± 500 |
| ¹⁰³ Ru | 30 | 1800 | 53 | 300 ± 120 |
| ^{110m} Ag | 10 | 2100 | 35 | 540 ± 80 |
| ¹²⁴ Sb | 40 | 1600 | 18 | 540 ± 160 |
| ¹³⁴ Cs | 60 | 16600 | 100 | 4800 ± 780 |
| ¹³⁷ Cs | 560 | 20500 | 100 | 7100 ± 360 |
| ¹⁴¹ Ce | 20 | 780 | 12 | 220 ± 110 |
| ¹⁴⁴ Ce | 90 | 5200 | 38 | 950 ± 190 |
| ¹⁵² Eu | 360 | 2200 | 9 | 1050 ± 370 |
| Теплоноситель I-го контура после фильтров очистки (27 проб) | | | | |
| ⁵¹ Cr | 20 | 9200 | 33 | 1400 ± 380 |
| ⁵⁴ Mn | 5 | 530 | 52 | 70 ± 20 |
| ⁵⁸ Co | 7 | 1500 | 63 | 180 ± 40 |
| ⁶⁰ Co | 10 | 1080 | 67 | 130 ± 30 |
| ⁵⁹ Fe | 140 | 510 | 7 | 330 ± 140 |

| Радионуклид | Объемная активность, Бк/м ³ | | Частота*) обнаружения% | Среднее значение, кБк/м ³ |
|--|--|-------|---------------------------|---|
| | min | max | | |
| ⁹⁰ Sr | 30 | 1150 | 100 | 175 ± 35 |
| ⁹⁵ Zr | 13 | 17430 | 59 | 440 ± 120 |
| ⁹⁵ Nb | 26 | 39600 | 59 | 980 ± 150 |
| ^{110m} Ag | 31 | 140 | 11 | 82 ± 20 |
| ¹²⁴ Sb | 21 | 140 | 11 | 74 ± 30 |
| ¹³⁴ Cs | 32 | 16000 | 44 | 1700 ± 500 |
| ¹³⁷ Cs | 370 | 20100 | 100 | 2900 ± 250 |
| ¹⁴⁴ Ce | 30 | 1900 | 15 | 900 ± 320 |
| Теплоноситель II-гоконтрадофильтровочистки(12проб) | | | | |
| ⁹⁰ Sr | 0.003 | 0.03 | 75 | 0.010 ± 0.002 |
| ¹³⁷ Cs | 0.06 | 0.2 | 33 | 0.12 ± 0.05 |
| Теплоноситель III-гоконтрадофильтровочистки(21проба) | | | | |
| ⁵¹ Cr | 7 | 40 | 57 | 25 ± 8 |
| ⁵⁴ Mn | 1.5 | 1.7 | 10 | 1.6 ± 0.8 |
| ⁵⁸ Co | 0.8 | 5.2 | 19 | 2.6 ± 0.6 |
| ⁶⁰ Co | 0.9 | 3.5 | 19 | 1.8 ± 0.7 |
| ⁹⁰ Sr | 0.05 | 0.5 | 100 | 0.20 ± 0.05 |
| ⁹⁵ Zr | 5 | 5 | 5 | 5 ± 2 |
| ⁹⁵ Nb | 7 | 7 | 5 | 7 ± 2 |
| ^{110m} Ag | 1 | 15 | 29 | 5 ± 2 |
| ¹³⁷ Cs | 1.5 | 1.7 | 10 | 1.6 ± 0.7 |
| Теплоноситель III-гоконтрапослефильтровочистки(18проб) | | | | |
| ⁵¹ Cr | 9 | 24 | 44 | 20 ± 8 |
| ⁵⁴ Mn | 1.5 | 1.7 | 11 | 1.6 ± 0.8 |
| ⁵⁸ Co | 1.3 | 5.2 | 22 | 2.9 ± 1.4 |
| ⁶⁰ Co | 2.9 | 2.9 | 11 | 2.9 ± 1.3 |
| ⁹⁰ Sr | 0.03 | 0.10 | 67 | 0.06 ± 0.02 |
| ^{110m} Ag | 0.9 | 6 | 17 | 4 ± 2 |
| ¹³⁷ Cs | 1.5 | 1.5 | 6 | 1.5 ± 0.8 |

| Радионуклид | Объемная активность, Бк/м ³ | | Частота*) обнаружения% | Среднее значение, кБк/м ³ |
|---|--|--------|---------------------------|---|
| | min | max | | |
| Вода бассейна выдержки отработанных твэлов БВ-1 (8 проб) | | | | |
| ⁶⁰ Co | 78 | 200 | 100 | 120 ± 20 |
| ⁹⁰ Sr | 2700 | 6300 | 100 | 4440 ± 890 |
| ⁹⁵ Zr | 23 | 56 | 38 | 37 ± 15 |
| ⁹⁵ Nb | 30 | 74 | 38 | 52 ± 10 |
| ¹³⁴ Cs | 60 | 140 | 75 | 74 ± 15 |
| ¹³⁷ Cs | 6660 | 15900 | 100 | 9990 ± 670 |
| ¹⁵⁴ Eu | 70 | 100 | 50 | 80 ± 35 |
| Вода бассейна выдержки отработанных твэлов БВ-2 (12 проб) | | | | |
| ⁶⁰ Co | 80 | 350 | 100 | 200 ± 80 |
| ⁹⁰ Sr | 4440 | 92500 | 100 | 43300 ± 8660 |
| ¹³⁴ Cs | 240 | 2220 | 100 | 1330 ± 170 |
| ¹³⁷ Cs | 22940 | 222000 | 100 | 120300 ± 10800 |
| ¹⁵⁴ Eu | 200 | 1670 | 83 | 500 ± 200 |
| Вода в цистерне биологической защиты ЦБЗ-2 (2 пробы) | | | | |
| ⁶⁰ Co | 1.7 | 2.1 | 100 | 2.0 ± 0.7 |
| ⁹⁰ Sr | 0.20 | 0.40 | 100 | 0.30 ± 0.09 |
| ¹³⁴ Cs | 1.6 | 2.0 | 100 | 1.8 ± 0.7 |
| ¹³⁷ Cs | 0.8 | 0.8 | 50 | 0.8 ± 0.4 |

Примечание: *) — процент частоты регистрации радионуклидов выше МДА от общего количества проб.

Как можно видеть из приведённых в таблице 1.1. данных, радионуклидный состав воды I контура определяется в первую очередь ⁵¹Cr, ⁵⁴Mn, ⁵⁸Co, ⁶⁰Co, ⁵⁹Fe, ⁹⁰Sr, ⁹⁵Zr, ⁹⁵Nb, ¹⁰³Ru, ^{110m}Ag, ¹²⁴Sb, ¹³⁴Cs, ¹³⁷Cs, ¹⁴¹Ce, ¹⁴⁴Ce, ¹⁵²Eu. Вода II контура после выдержки в течение месяца по радионуклидному составу близка к природным водам, за исключением присутствия в ней Н, который поступает во II контур в результате диффузионного переноса через стальные стенки трубок парогенератора и через микротрещины теплообменного оборудования I контура. Активность воды III контура определяется ⁵¹Cr, ⁵⁴Mn, ⁵⁸Co, ⁶⁰Co, ⁹⁰Sr, ^{110m}Ag, ¹³⁷Cs, причем более чем на 50 % она обусловлена ⁵¹Cr. Объемная активность ³H

в теплоносителе 1-го контура, более чем на 4 порядка выше содержания остальных радионуклидов. То же самое относится и к относительному содержанию радионуклидов в теплоносителях 2-го и 3-го контуров. Поэтому для наглядности данные по активности ^3H приводятся отдельно (табл. 5.2).

Таблица 5.2. Объемная активность трития в теплоносителях контуров ТЯЭУ.

| Объемная активность, МБк/м ³ | | Частота обнаружения, % | Среднее значение, МБк/м |
|---|--------|------------------------|-------------------------|
| Min | max | | |
| Теплоноситель I-го контура до и после фильтров очистки (13 проб) | | | |
| 140000 | 310000 | 100 | 260000 |
| Теплоноситель II-го контура до и после фильтров очистки (3 пробы) | | | |
| 300 | 560 | 100 | 400 |
| Теплоноситель III-го контура до и после фильтров очистки (5 проб) | | | |
| 1100 | 1850 | 100 | 1480 |

Теплоносители I и III контуров по ОСПОРБ-99 классифицируются, как среднеактивные ЖРО (активность определяется содержанием ^3H), а по активности остальных долгоживущих радионуклидов — как низкоактивные ЖРО. Теплоносители 2-го контура классифицируются как низкоактивные. Радионуклидный состав реальных ЖРО, как правило, более прост по сравнению со сбросами теплоносителя I контура и обычно содержит, кроме ^3H , 3–5 радионуклидов (рис. 5.1). Это связано с распадом короткоживущих радионуклидов, а также разбавлением теплоносителя I контура менее активными ЖРО и сорбцией ряда радионуклидов на взвесах в технологических коммуникациях по мере стока ЖРО в накопительные баки.

Последнее обстоятельство подтверждено результатами γ -спектрометрического анализа взвесей, выделенных из ЖРО на мембранном фильтре Миллипор, с диаметром пор 0.45 мкм. Полученные данные свидетельствуют о сорбционных потерях практически всех радионуклидов (табл. 5.3).

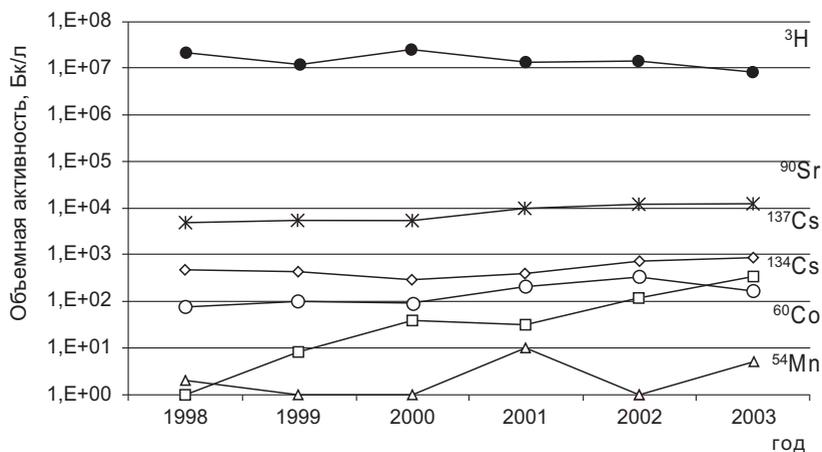


Рис. 5.1. Объемная активность радионуклидов в ЖРО ТЯЭУ.

Примечание: $m \times E + n$ следует читать как $m \times 10^{+n}$.

Таблица. 5.3. Результаты фракционного радиохимического анализа сбросов теплоносителя первого контура ТЯЭУ, поступающих в емкость для сбора ЖРО

| Радионуклид | Объемная активность | | | |
|-------------------|---------------------|-----|--------------------|-----|
| | Взвесь | | Фильтрат | |
| | кБк/м ³ | % | кБк/м ³ | % |
| ³ H | – | – | 24000000 | 100 |
| ⁵⁴ Mn | 2.2 | 15 | 12.2 | 85 |
| ⁶⁰ Co | 28.0 | 35 | 52.0 | 65 |
| ⁹⁰ Sr | 140 | 4 | 3700 | 96 |
| ⁹⁵ Zr | 6.0 | 100 | – | – |
| ⁹⁵ Nb | 20.0 | 100 | – | – |
| ¹³⁷ Cs | 44.0 | 19 | 190 | 81 |
| ¹⁵² Eu | 12.0 | 100 | – | – |
| ¹⁵⁴ Eu | 9.0 | 100 | – | – |

Примечание: Активность взвеси, нормирована на объем пробы, из которого она выделена на ядерном мембранном фильтре с диаметром пор 0.45 мкм.

5.1.2. Формирование химического состава ЖРО

ЖРО ТЯЭУ в реальных условиях образования и хранения не имеют регламентированного физико-химического состава [1]. Они представляют сложную трехфазную систему, включающую водную фазу, взвеси и нефтепродукты. Спектр возможных форм нахождения радионуклидов в таких системах весьма широк: это — ионные формы, комплексы с органическими и неорганическими лигандами природного и техногенного происхождения; сорбаты на взвешах и осадках; экстракты в нефтепродукты. С целью уточнения литературных данных по этому вопросу были выполнены специальные исследования.

При этом объём регламентного химического контроля ЖРО был увеличен с одного показателя — контроля рН, до 22. В пробах контролировались показатели, указанные в табл. 5.4. В этой таблице приведены результаты исследований примесного состава ЖРО, образующихся в НИТИ им. А. П. Александрова, в процессе эксплуатации стенов ТЯЭУ.

Таблица 5.4. Химический состав ЖРО ТЯЭУ, направляемых на переработку в НИТИ (1996–2001 гг.)

| Контролируемые показатели | Единицы измерения | Диапазон определяемых значений | ПДК, (СанПиН4630–88) |
|---|-------------------|--------------------------------|----------------------|
| рН | ед.рН | 6.6–9.4(8.2)* | 6.5–8.8 |
| СПАВ | мг/л | 0.01–10(2.7) | 0.1 |
| Нефтепродукты | мг/л | 0.05–2.4(0.9) | 0.3 |
| Сухой остаток | мг/л | 92–840(518) | 1000 |
| Взвеш. вещества | мг/л | 2–105(24) | 0.25 |
| Хлориды | мг/л | 1.6–80(27) | 350 |
| Сульфаты | мг/л | 22–240(130) | 500 |
| ($\text{CO}_3^{2-} + \text{HCO}_3^-$) | мг/л | 165–290(230) | – |
| Фосфаты | мг/л | 0.02 | 3.5 |
| Нитраты | мг/л | 0.1–6.3(2.7) | 45 |
| Аммиак | мг/л | 0.05–14.0(2.5) | 2.0 |
| ХПК | мг/л | 18–42(24) | 30 |
| Кальций | мг/л | 14–56(38) | 180 |
| Жесткость | мг-экв/л | 1.8–5.6(3.9) | – |

| | | | |
|----------|------|-----------------|------|
| Магний | мг/л | 5–37(17) | – |
| Железо | мг/л | 0.3–8.0(1.8) | 0.3 |
| Марганец | мг/л | 0.1–3.7(1.7) | 0.05 |
| Хром | мг/л | 0.02–0.6(0.09) | 0.05 |
| Свинец | мг/л | 0.6–0.7(0.35) | 0.03 |
| Никель | мг/л | 1.7 | 0.1 |
| Медь | мг/л | 0.01–0.06(0.07) | 1.0 |
| Цинк | мг/л | 0.02–0.7(0.27) | 1.0 |

Примечание: *) — в скобках даны средние значения показателей за период наблюдения.

Представленные данные усреднены за пятилетний период наблюдений (1996–2001 гг.). В последней графе таблицы приведены ПДК, установленные для любых сбросных вод по соответствующим показателям, которые не распространяются на ЖРО, которые не подлежат сбросам в открытые водоемы. Сопоставление приведённых показателей для ЖРО и ПДК, установленных для сбросных вод любых производств, позволяет оценить опасность первых с точки зрения содержания в них химических экотоксикантов.

По химическому составу накапливаемые на стантовых ТЯЭУ ЖРО относятся к малосолевым отходам. Анионный состав определяют HCO_3^- , SO_4^{2-} и Cl^- . В незначительных количествах присутствуют NO_3^- и PO_4^{3-} . Катионный состав определяют Na^+ , Ca^{2+} , K^+ , Mg^{2+} .

Источники формирования как солевого, так и радионуклидного состава ЖРО: сливы теплоносителей I, II и III контуров и воды БВ; воды хозяйственного назначения (мочные воды, сансливы) на основе пресной воды; сливы химических лабораторий и дезактивационные растворы на основе дистиллированной воды; охлаждающая вода IV контура — солоноватая вода Копорской губы Финского залива. В формирование химического состава примесей в ЖРО в определенных пропорциях вносят свой вклад все перечисленные источники.

Полученные в процессе проведения исследований данные представляют интерес для прогнозирования возможного уровня засоления ЖРО на действующих в реальных условиях эксплуатации ТЯЭУ, так как позволяют провести оценку вклада морской воды в примесный состав образующихся на них ЖРО. Данные об основных химических ингредиентах водопроводной воды и воды Финского залива, используемых при эксплуатации стантовых ТЯЭУ приведены в табл. 5.5.

Химическими индикаторами, определяющими принадлежность вод к морским или пресным могут быть катионы: Na⁺, K⁺, Mg²⁺ и анионы — Cl⁻ и SO₄²⁻. Основными компонентами, формирующими ЖРО являются дистиллированная и пресная вода, т.к. первая составляет основной объем сбросов контурных вод, а вторая поступает с мочными водами. Объем сливов за счет уборки помещений грязной зоны равен 54 % от общего объема ЖРО. Долю морской воды в ЖРО можно определить, когда концентрации наблюдаемых в ЖРО «морских» ингредиентов превышают их максимальное содержание в водопроводной воде.

Таблица 5.5. Примеси, содержащиеся в водопроводной воде и воде Финского залива, используемых для технических нужд стеновых ТЯЭУ.

| Примеси | Единицы измерения | Диапазоны определяемых концентраций | |
|--------------------|---------------------|-------------------------------------|------------------------|
| | | Водопроводная вода | Вода Финского залива*) |
| Сухой остаток | мг/л | 180–300 | 1000–6000 |
| СПАВ | мг/л | 0.04–0.06 | 0.005–1.010 |
| Окисляемость (ХПК) | мгО ₂ /л | 1.5–3.0 | 10–250 |
| Хлориды | мг/л | 13–20 | 680–3500 |
| Нитриты | мг/л | 0.005–0.010 | – |
| Нитраты | мг/л | 0.4–0.9 | 0.001–0.002 |
| Фосфаты | мг/л | 0.01–0.15 | 0.001 |
| Сульфаты | мг/л | 20–60 | 165–500 |
| Железо | мг/л | 0.06–1.40 | 0.01–0.60 |
| Алюминий | мг/л | 0.09–0.10 | 0.02–0.08 |
| Медь | мг/л | 0.03–0.10 | 0.002–0.040 |
| Хром | мг/л | 0.009–0.030 | 0.002–0.008 |
| Никель | мг/л | 0.014–0.035 | 0.002–0.006 |
| Марганец | мг/л | 0.08–0.53 | 0.010–0.170 |
| Цинк | мг/л | 0.026–0.42 | 0.002–0.060 |
| Свинец | мг/л | <0.01 | 0.01–0.06 |
| Натрий | мг/л | 5–13 | 200–3000 |
| Калий | мг/л | 4–6 | 200–1000 |
| Кальций | мг/л | 120–280 | 200–300 |
| Магний | мг/л | 30–95 | 800–900 |

Примечание: *)—данные химического контроля морской воды, поступающей в IV контур ЯЭУ.

Расчёты по предлагаемой схеме можно провести с точностью до допущений, что содержание солей в ЖРО полностью определяется поступлением в них морской воды. Количество поступающей в ЖРО морской воды можно оценить по степени её разбавления в ЖРО, оцениваемой по концентрации вышеназванных индикаторов.

Например:

- min и max содержание Na^+ в ЖРО—49 и 83 мг/л
- min и max содержание Na^+ в воде Финского залива—200 и 3000 мг/л
- min коэффициент разбавления ЖРО составляет $200: 83 = 2.4$
- max коэффициент разбавления ЖРО составляет $3000: 49 = 61.2$
- средний коэффициент разбавления ЖРО водой Финского залива: $(3000 + 200): (83 + 49) = 24$

Аналогичный расчет по K^+ приводит к среднему коэффициенту разбавления морской воды в ЖРО стендовой ТЯЭУ равному 17. Близкие значения степени разбавления, рассчитанные по Na^+ и K^+ являются косвенным подтверждением корректности выполненных расчётов.

Исходя из общего объёма ЖРО и коэффициента разбавления в них морской воды можно найти объём последней, поступившей в ЖРО. Подобная ориентировочная оценка объёмов морской воды, попадающей в ЖРО на ТЯЭУ, представляет самостоятельную ценность для выбора условий эксплуатации, позволяющих минимизировать поступление морской воды в ЖРО, что существенно по той причине, что содержание морской воды в ЖРО крайне нежелательно, т.к. её присутствие усложняет их переработку и уменьшает ресурс эксплуатации накопительных баков из-за коррозионных процессов. Поэтому при проектировании кораблей с ЯЭУ необходимо предусматривать дополнительную защиту от поступления заборной воды в ЖРО.

Полученные результаты помимо возможности их трансформирования на реальные объекты с ТЯЭУ позволили провести оценку вклада в общий объём образующихся ЖРО различных составляющих, важный для обоснования необходимости выработки подходов к их переработке, основанных на раздельной переработке отдельных составляющих ЖРО в зависимости от их индивидуальных особенностей.

В результате эксплуатации ТЯЭУ образуется около $150 \text{ м}^3/\text{год}$ ЖРО с суммарной активностью 0.1 ГБк долгоживущих радионуклидов и 1.8 ТБк ^3H . По уровню активности ^3H эти ЖРО относятся

к категории среднеактивных. Но с точки зрения подходов к переработке их можно условно отнести к низкоактивным ЖРО. Существенные различия отдельных составляющих ЖРО по физико-химическому составу и активности свидетельствуют о целесообразности оптимизации процессов обращения с РАО на ТЯЭУ на принципах раздельного сбора их отдельных составляющих и дифференцированной схемы их переработки.

При существующей схеме обращения с РАО на ТЯЭУ конечной ступенью сбора ЖРО перед переработкой являются общие накопительные баки. Разделение сливов с ЯЭУ на отдельные потоки технологически не предусмотрено, т.е. на переработку поступают смешанные ЖРО, химический состав которых для случая, когда состав морской воды соответствует воде Финского залива в районе расположения НИТИ, приведен в табл. 5.5, а радионуклидный в табл. 5.6.

Таблица 5.6. Объемная активность радионуклидов в ЖРО ТЯЭУ, направляемых на переработку

| Радионуклиды | Среднегодовая объемная активность, кБк/м ³ | | |
|-------------------|---|----------------------------|----------------------------|
| | 1998 год | 1999 год | 2000 год |
| ³ H | $(2.2 \pm 0.2) \cdot 10^7$ | $(1.5 \pm 0.2) \cdot 10^7$ | $(2.6 \pm 0.2) \cdot 10^7$ |
| ⁵⁴ Mn | 2.0 ± 0.4 | 0.5 ± 0.1 | 19 ± 3 |
| ⁶⁰ Co | 75 ± 15 | 100 ± 20 | 90 ± 15 |
| ⁹⁰ Sr | 4850 ± 970 | 5400 ± 1100 | 5400 ± 1100 |
| ¹³⁴ Cs | 0.8 ± 0.2 | 8.0 ± 2.4 | 37 ± 11 |
| ¹³⁷ Cs | 470 ± 40 | 430 ± 40 | 300 ± 30 |

Согласно данным, приведенным в табл. 5.6 радионуклидный состав ЖРО, поступающих на переработку, определяется ⁹⁰Sr (88 %), ¹³⁷Cs (7 %), ¹³⁴Cs (1.5 %), ⁶⁰Co (2 %) и в меньшей степени ⁵⁴Mn и др.

5.2. Концепция автономной переработки ЖРО ТЯЭУ и ее обоснование

Для переработки ЖРО, образующихся в ТЯЭУ, исходя и из экономических соображений и соображений радиационной безопасности наиболее адекватной могла бы явиться автономная переработка ЖРО

непосредственно в местах их образования или в непосредственной близости от этих мест, когда доставка на переработку может осуществляться по легко герметизируемым трубопроводным системам. В случае ТЯЭУ это — места базирования оснащённых ими объектов. Для практической реализации предлагаемой концепции автономной переработки ЖРО, адекватные ей технологические схемы должны строиться в виде гибких мобильных модулей, каждый из которых обеспечивает реализацию определённой стадии технологического процесса. Модульный принцип их технического воплощения в виде установок, узлов и блоков. При этом гибкие модули в различном сочетании должны обеспечивать полный цикл обращения с ЖРО, включая и получение сконцентрированных отходов в виде, удобном для хранения, транспортирования и захоронения. Другим важным условием является ориентация технологий на переработку всех видов радиоактивно загрязнённых водных сред, образующихся как при нормальной эксплуатации транспортных ЯЭУ, так и при авариях, независимо от их радионуклидного состава и от физико-химических форм существования в них радионуклидов и токсичных веществ, таких как нефтепродукты, СПАВ, тяжёлые металлы и др. и т.п.

В основу общего подхода к разработке технологии автономной переработки ЖРО положены принципы экспрессного радиохимического анализа (см. Т. 1, Ч. 2):

- минимизация химических операций с перерабатываемой средой и сведение их к фильтрации и селективной сорбции;
- минимизация трудозатрат и дозовых нагрузок на обслуживающий персонал;
- максимальная унификация методов и технических средств;
- в качестве дополнительного требования при реализации этих принципов, должна учитываться необходимость минимизации затрат химических реактивов и отсутствия среди них высокотоксичных;

Исходя из конкретных условий работы на объектах атомного флота, сформулированы следующие пять основных принципов создания автономных технологий переработки и кондиционирования ЖРО и технических средств для её реализации, основанных на сочетании экономической целесообразности, радиационной и экологической безопасности:

- автономность (установка для осуществления технологического процесса должна быть транспортабельной, размещаться, вводиться в действие, эксплуатироваться и сниматься с эксплуатации при минимальных трудозатратах);
- мобильность (установка должна позволять транспортировку и легко адаптироваться в инфраструктуру различных объектов: береговых и плавсредств);
- модульность (возможность оперативно изменять технологическую схему и компоновку отдельных узлов установки в зависимости от состава перерабатываемых отходов);
- ориентация на доведение ЖРО до конечного состояния, удовлетворяющего требованиям длительного хранения и (или) захоронения.
- минимизация требований к квалификации обслуживающего персонала и наличие включённых в технологическую схему средств радиационного контроля.

С учетом сформулированных принципов последовательно разрабатывались отдельные ступени общей технологической схемы, каждая из которых могла служить основой функционирования одного из модулей универсальной системы. Каждый этап технологических разработок завершался испытаниями найденных решений на реальных объектах. Обобщение опыта разработки и практического применения каждого варианта разработанных технологий проводилось с позиций оценки их адекватности изложенным выше принципам, а также эффективности и универсальности в плане пригодности для применения на других атомно-энергетических объектах.

5.3. Сорбционная технология очистки от радионуклидов ЖРО и отдельно водных сред, входящих в их состав

5.3.1. Сорбционная технология рециркуляционной очистки от радионуклидов воды БВ ОТВС

Вода бассейнов выдержки БВ ОТВС относится к числу водных сред с наиболее высоким уровнем радиоактивных загрязнений (до $1 \cdot 10^9$ Бк/л), вносящих заметный вклад в состав ЖРО. Активность воды бассейнов выдержки ОТВС транспортных ЯЭУ определяется,

главным образом, ^{90}Sr и ^{137}Cs , причём на долю последнего может приходиться до 80–90 % всей активности. Радионуклидный состав подлежащей переработке воды определяет подход к выбору сорбентов для загрузки фильтров её очистки. Несмотря на жёсткие нормативные требования к качеству воды для заполнения БВ, при разработке технологии необходимо принимать во внимание возможность попадания в БВ транспортных ЯЭУ минерализованной воды. Поэтому при выборе соотношения и состава ингредиентов для загрузки фильтров сорбционной очистки необходимо принимать во внимание тот факт, что работа фильтров должна быть наиболее эффективной по отношению к Sr и Cs и в минимальной степени зависеть от содержания. Известный способ рециркуляционной очистки воды БВ ОТВС от солей и радиоактивных примесей на ионообменных фильтрах со смешанной шихтой из катионита КУ-2 в H^+ -форме и анионита АВ-17 в OH^- -форме, взятых в соотношении 1:1 [2] имеет существенный недостаток в том, что степень очистки воды от ^{137}Cs в этом случае недостаточна и резко уменьшается при увеличении содержания в воде.

С другой стороны, технология ионообменной очистки воды представляется оптимальным решением, так как для автономных технологий, призванных работать в непосредственной близости от транспортных ЯЭУ наиболее рациональным является использование технологий и материалов, постоянно применяемых при их эксплуатации. К таким технологиям в первую очередь относится ионообменная деионизация воды на фильтрах со смешанной загрузкой (катионит КУ-2–8чс в H^+ -форме и анионит АВ-17–8чс в OH^- -форме), применяемых для водоподготовки и очистки теплоносителей вторых контуров ЯЭУ. К тому же известно, что иониты в фильтрах вторых контуров, как правило, за межперегрузочный период не вырабатывают полностью свою обменную ёмкость и могут повторно использоваться в технологиях переработки воды БВ ОТВС. Но использование частично отработанной или даже исходной смешанной шихты при решении обсуждаемой проблемы, как уже отмечалось выше, неэффективно, поскольку из двух ингредиентов загрузки фильтров только катионит КУ-2 предназначен для выделения из воды катионов Cs и Sr. К тому же, КУ-2 обеспечивает эффективное выделение только катионов Sr. Динамическая обменная ёмкость ионообменных фильтров по отношению к Cs, особенно при высоком содержании воды, ни-

чтожно мала. Поэтому при ориентации на ионообменные смолы, как сорбенты для очистки воды от радионуклидов Sr и Cs одновременно, было необходимо найти способ их модифицирования, который позволил бы повысить эффективность извлечения из растворов Cs. Предложенным авторами данного раздела эффективным решением для выделения радионуклидов цезия из воды с высокой минерализацией явилось модифицирование смешанной шихты из катионита в H^+ -форме и анионита в OH^- -форме последовательной обработкой растворами ферроцианида калия и сульфата никеля.

Модифицирование ионитов, используемых для загрузки фильтров проводится по следующей схеме, выбранной в качестве оптимальной.

Смешанная шихта из исходных ионитов в объёмном соотношении 1 : 1 обрабатывается 0.5 М раствором ферроцианида калия при соотношении объемов раствора и смолы 2 : 1 в течение суток, отмывается от избытка ферроцианида дистиллированной водой и затем обрабатывается 0.5 М раствором сульфата никеля в течение суток. Приготовление ионитов к загрузке завершается их промывкой дистиллированной водой.

Результаты лабораторных испытаний фильтров с ионитами, обработанными по разным вариантам технологии их модифицирования, на воде бассейнов выдержки ОТВС приведены в табл. 5.7 [3]. В качестве критерия сравнения выбраны величины коэффициентов очистки воды по Cs.

Таблица 5.7. Эффективность очистки воды БВ ОТВС от ^{137}Cs в зависимости от технологии модифицирования ионитов ферроцианидом никеля-калия.

| Шихта, загруженная в фильтры | Технология модифицирования ионитов | $K_{оч}$ |
|------------------------------|------------------------------------|----------|
| КУ-2 в H^+ -форме | Не обработан | 60 |
| АВ-17 в OH^- -форме | Не обработан | – |
| КУ-2 + АВ-17 (1 : 1) | Обработаны отдельно, затем смешаны | 25 |
| КУ-2 + АВ-17 (1 : 1) | Обработаны в смеси | 1500 |

Можно видеть, что сорбционная способность смешанной шихты по отношению к Cs существенно выше, чем смеси ионитов, предварительно отдельно обработанных растворами тех же реагентов.

При выборе состава и соотношения ингредиентов для загрузки фильтров сорбционной очистки для технологических испытаний исходили из необходимости обеспечить одинаковую эффективность фильтра для очистки от радионуклидов ^{137}Cs и ^{90}Sr и, практически, независимой от солесодержания ЖРО. Полученные по вышеописанной технологии модифицированные сорбенты отвечают этому условию только в плане извлечения ^{137}Cs . Для ^{90}Sr более предпочтителен катионит КУ-2 в H^+ -форме. Поэтому в качестве оптимального варианта загрузки выбрана смесь модифицированной и не модифицированной-смешанной шихты. Для нахождения их оптимального соотношения были выполнены специальные исследования по динамике сорбции радионуклидов ^{137}Cs и ^{90}Sr из воды БВ на фильтрах с различным содержанием модифицированной и не модифицированной смешанной шихты ионитов КУ-2 и АВ-17 с объёмным содержанием последней 0, 10, 15, 20 % были проведены по рециркуляционной схеме (рис. 5.2).

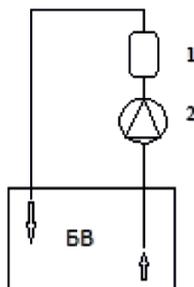


Рис. 5.2. Схема используемой для испытаний рециркуляционной установки для исследования эффективности очистки воды БВ ОТВС от радионуклидов ^{137}Cs и ^{90}Sr в зависимости от состава загрузки.

Общий объем загрузки фильтра—300 л. Насосом (2) создается расход 15–20 м³/ч. Результаты испытаний показали, что оптимальное содержание модифицированных ионитов в комбинированной загрузке составляет 15 %, а с учетом разброса значений емкости ионитов и солесодержания очищаемой воды содержание модифицированной шихты в загрузке фильтра может варьировать от 10 до 20 %. При её содержании менее 10 % процесс очистки будет лимитировать пропуск ^{137}Cs , при содержании более 20 % лимитирующим становится пропуск ^{90}Sr . Для проверки эффективности найденного решения было проведено сравнение эффективности очистки воды БВ с высоким солесодержанием (400 мг/л) на фильтрах с обычной загрузкой смешанной шихтой КУ-2 и АВ-17, соответственно в H^+ и OH^- -фор-

мах и на фильтрах с выбранным соотношением модифицированных и не модифицированных ингредиентов.

Контроль эффективности очистки воды осуществлялся по мощности экспозиционной дозы γ -излучения от фильтра, определяемой количеством сорбированного на нем ^{137}Cs (рис. 5.3). На фильтре, загруженном обычной ионообменной шихтой, проскок наступает после пропускания 50–80 м³ и стабилизируется на одном уровне после прохождения 175 м³, а на фильтре с композитной загрузкой, включающей 15% модифицированной шихты, проскока не наблюдается даже при пропускании более 1000 м³ воды, о чем свидетельствует постоянный рост мощности дозы от фильтра.

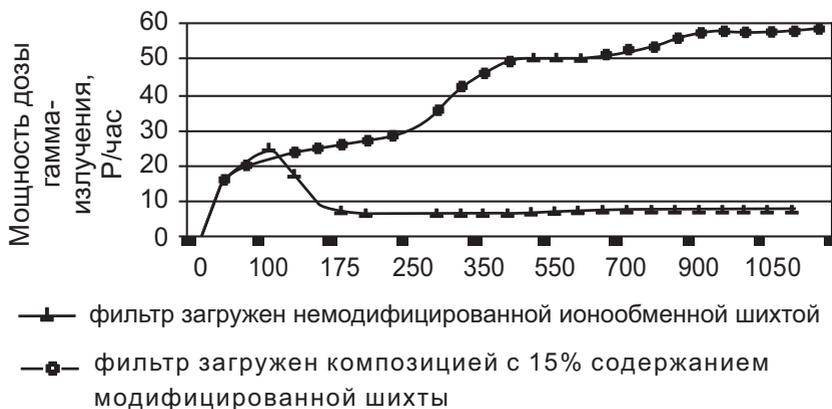


Рис. 5.3. Зависимость мощности экспозиционной дозы γ -излучения (P_γ) вплотную к корпусу фильтра в зависимости от объема пропущенной воды.

Использование предложенного способа очистки воды БВ ОТВС оказалось более эффективным, чем варианта технологии её очистки с применением неорганических ионитов [7].

Разработанные технологии модифицирования ионообменной шихты и очистки на ней загрязнённых радиоцезием водных сред легли в основу базовой установки для очистки воды БВ ОТВС транспортных ЯЭУ [6]. Установка разработана по классу безопасности ЗН и успешно прошла испытания. Помимо простоты приготовления шихты в ферроцианидной форме разработанная технология привлекательна ещё тем, что модифицированный сорбент не слёживается

в фильтрах в отличие от неорганических сорбентов и легко, также как исходные гранулированные ионообменные смолы КУ-2 и АВ-17 подвергается гидровыгрузке.

5.3.2. Сорбционная технология очистки маломинерализованных природных и сбросных вод

Совмещение принципов ионообменной деионизации и селективного выделения ^{137}Cs на модифицированных ионитах нашло своё развитие при возникновении проблемы очистки маломинерализованных природных вод, загрязнённых преимущественно долгоживущими ПД—радионуклидами Cs и Sr. Подобная проблема возникла при необходимости очистки воды Ладожского озера в процессе подъёма затонувшего «опытового» судна «Кит».

При возникновении необходимости очистки загрязнённой радионуклидами воды Ладожского озера, находившейся в ёмкостях притопленного опытового судна потребовался обоснованный выбор схемы очистки, обеспечивающей наибольшую эффективность удаления радионуклидов из воды, заполнившей внутренний объём судна. Предварительно были определены исходные параметры подлежащей переработке воды. Её общее солесодержание составляло менее 50 мг/л (содержание растворенных форм железа до 0.2 мг/л, кальция до 5.0 мг/л, магния до 1.3 мг/л, натрия + калия до 6.0 мг/л, гидрокарбонат-иона до 28.0 мг/л, сульфатов до 1.7 мг/л, хлора до 5.5 мг/л, pH = 6–7).

Кроме того, в воде, подлежащей очистке отмечено присутствие нефтепродуктов в количествах, достаточных для образования на её поверхности визуальной наблюдаемой плёнки, что проявилось в снижении ресурса испытываемых ионообменных фильтров, независимо от состава загрузки их ионитами.

Стала очевидной необходимость защиты ионообменных фильтров от попадания в них нефтепродуктов. С этой целью в схему сорбционной установки были внесены изменения: перед входом в первый из двух последовательно соединённых ионообменных фильтров был установлен дополнительный фильтр, заполненный сорбентом для очистки воды от нефтепродуктов—активированным углем. Одновременно, используя опыт очистки воды БВ, для повышения

эффективности очистки воды от ^{137}Cs 10 % загрузки шихты были модифицированы ферроцианидом никеля, калия.

Выбранная схема очистки воды с предвключённым угольным фильтром прошла проверку в режиме длительной эксплуатации сорбционной установки. Всего было переработано 1540 м^3 загрязненной ладожской воды. При этом на ионообменных фильтрах было выведено до $4.1 \cdot 10^8$ Бк ^{90}Sr , до $1.8 \cdot 10^9$ Бк ^{137}Cs и до $1.7 \cdot 10^9$ Бк ^{60}Co .

Большой расход на данном этапе исследований относительно дорогостоящих ионообменных смол заставил обратить внимание на экономический аспект проблемы переработки ЖРО. В поисках альтернативных решений внимание было обращено на природные сорбенты.

5.3.3. Сорбционные технологии очистки ЖРО на природных сорбентах

Поиски в направлении снижения затрат при реализации сорбционных технологий очистки ЖРО были направлены по пути выяснения возможностей нахождения более дешевых сорбентов и одновременно более приемлемых с точки зрения последующего захоронения конечных концентратов радионуклидов. Обоим этим условиям в максимальной степени соответствуют природные сорбенты. Помимо невысокой стоимости природные сорбенты после отверждения не вступают в противоречие с окружающей средой и являются дополнительным барьером защиты при хранении РАО.

При поиске сорбентов основное внимание было уделено минеральному сырью, добываемому в Ленинградской области. Результаты изучения сорбции радионуклидов в статических условиях показали, что из 18 видов достаточно широко распространённых в регионе сорбентов наилучшие свойства по удержанию ^{137}Cs проявили — сапропель, все типы глин и доломит (рис. 5.4). По ^{90}Sr — бокситовый шлам и сапропели. По ^{60}Co — сапропели и доломит. В качестве критерия сравнения сорбентов использовали степень извлечения того или иного радионуклида из 1 литра дистиллированной воды в пересчёте на 1 г сорбента. Сапропели обладают высокими коэффициентами накопления радионуклидов, но их сорбционная способность определяется водорастворимыми производными гуминовых кислот, поэтому возможности их применения ограничены.

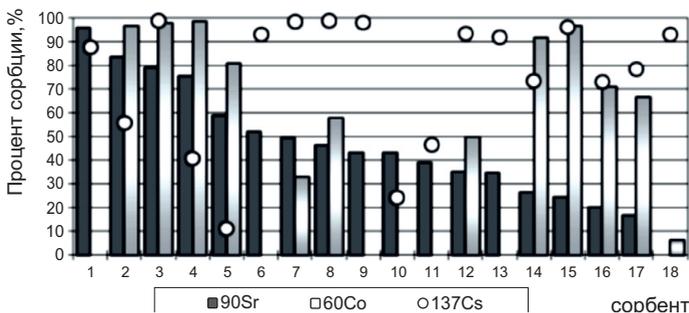


Рис. 5.4. Сорбция радионуклидов на природных сорбентах в статических условиях. 1—красный шлам; 2—сапропель органический; 3—сапропель карбонатный; 4—сланцевый шлам, обогащенный сланцем; 5—гажа карбонатная; 6—глауконитовый известняк; 7—глина бентонитовая; 8—глина кембрийская; 9—глина глауконитовая; 10—белитовый шлам; 11—известняк; 12—горючий сланец; 13—глина жирная; 14—боксит; 15—доломит; 16—сланцевый шлам; 17—золошлаки; 18—диатомит.

По результатам изучения сорбции радионуклидов в статических условиях отобраны три лучших сорбента для динамических испытаний: кембрийская глина, красный шлам и доломит.

Кембрийские глины представляют собой природную смесь иллит-сметкита-вермикулита с хлоритом, каолинитом, полевым шпатом, кварцем и примесями глауконита, сидерита, кальцита и гипса. Огнеупорность глин до 1280 °С. Химический состав: SiO₂—59÷62 %, Al₂O₃—17÷19 %, Fe₂O₃—2÷4 %. В настоящее время кембрийские глины рассматриваются как наиболее крупнотоннажный и перспективный сорбент Ленинградской области.

Бокситовый шлам — минеральные отходы производства глинозема. В его состав входят—Ca₂SiO₄ (40–45 %), гидроалюмосиликаты Ca и Fe, а также CaCO₃ (2–2.5 %) и остатки не разложившихся в процессе обжига веществ.

Доломиты — основной минеральный состав—MgCO₃×CaCO₃. При проведении обжига «сырого» доломита до T = 720–750 °С получают полуотожженный (MgO×CaCO₃—«магномасса»), доломит а до T >1000 0С — полностью отожженный (MgO×CaO) доломит. Эффективность сорбции сырым доломитом и полностью отожженным (MgO×CaO) доломитом, как правило, существенно ниже, чем полуотожженным.

В силу легко пептизирующейся структуры необожженной глины, эксперименты с ней проводили после ее обжига при 700 °С и гранулирования. Сравнение сорбционных свойств исходной и отожженной глины показало, что эффективность сорбции ^{137}Cs в результате её обжига снижается в 1.5 раза, но остается достаточно высокой.

Опыты по сорбции в динамических условиях показали (рис. 5.5) по эффективности сорбции радионуклидов из числа исследованных природных сорбентов наиболее привлекательными для очистки малосолевых ЖРО от ^{60}Co , ^{90}Sr и ^{137}Cs наиболее привлекательны обожженные доломиты и кембрийская глина, как при отдельной так и при смешанной загрузке. Из-за плохой кинетики динамической сорбции этими сорбентами существенным ограничением для их практического применения являются ограничения по скорости фильтрации — не более 3 колоночных объемов/час.

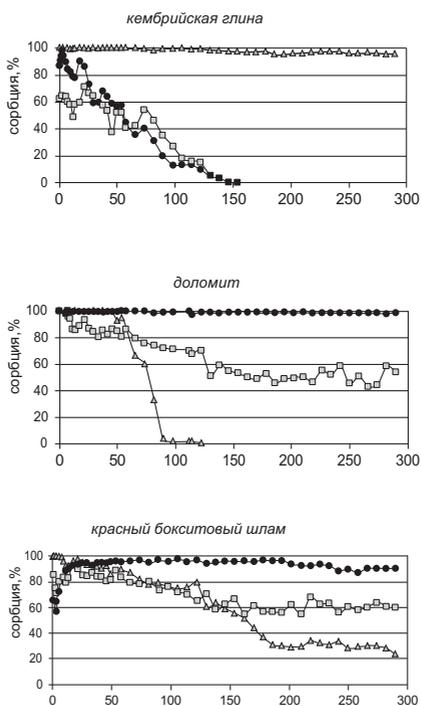


Рис. 5.5. Эффективность динамической сорбции радионуклидов природными сорбентами. (•) — ^{60}Co , (Δ) — ^{90}Sr , (□) — ^{137}Cs .

В целом по эффективности очистки ЖРО, особенно от ионных форм ^{90}Sr , исследованные образцы природных сорбентов оказались значительно менее эффективными, чем композиции на основе ИОС. Тем не менее, полученные на донном этапе исследований данные оказались полезны в плане создания комплексной технологии их автономной переработки на завершающей стадии отверждения концентратов цементованием.

Дальнейшие поиски наиболее эффективного решения в создании технологий автономной переработки ЖРО были продолжены по пути создания комбинированной мембранно-сорбционной технологии.

5.4. Комбинированная мембранно-сорбционная технология переработки ЖРО ТЯЭУ

5.4.1. Выбор общей схемы технологического мембранносорбционного процесса выделения радонуклидов

Как уже отмечалось в начале этого раздела, жидкие радиоактивные отходы ТЯЭУ в реальных условиях не имеют регламентированного физико-химического состава. Они, как правило, представляют собой сложную трехфазную систему, включающую водную фазу с содержанием от 0 до 5 г/л, а с учетом возможности их разбавления морской водой и выше, взвеси и нефтепродукты. Исходя из сказанного, в основу комплексной технологии автономной переработки ЖРО ТЯЭУ была положена идея последовательного выделения радонуклидов на мембранных фильтрах и селективных сорбентах, ранее реализованная в методиках радиохимического анализа. Но при этом учитывалось, что если для методик радиохимического анализа достаточно использования микрофильтров и селективных сорбентов, обеспечивающих полноту выделения 99 % радонуклидов, то для радиохимических технологий очистки ЖРО обязательным условием эффективной работы, обеспечивающей снижение содержания радонуклидов в фильтрате до уровней нормативных требований на сброс, требуется полнота выделения 99.9999 %.

С учётом этих более жёстких требований при разработке технологий автономной переработки ЖРО в дополнение к ранее

разработанным сорбционными технологиям потребовался весь комплекс баромембранных методов, ориентированных на выделение радионуклидов в любой из возможных форм их существования в ЖРО по дисперсности частиц: микро-, ультрафильтрации и обратного осмоса. Согласно основополагающей идее подобного подхода к решению проблемы на стадиях микро- и ультрафильтрации должно обеспечиваться удаление взвешенных и коллоидных форм примесей, эффективно не выделяемых на ионообменных фильтрах. Обратный осмос представляет интерес с двух точек зрения. Он позволяет наряду с частичным выделением ионных форм радионуклидов существенно уменьшить минерализацию воды, что создаёт предпосылки для последующей более эффективной очистки мембранного фильтра на ионообменных фильтрах. При этом обратноосмотическая фильтрация дополнительно призвана обеспечивать очистку воды и от растворённых органических примесей, что повышает эффективность очистки воды от радионуклидов, находящихся в форме комплексных соединений с органическими лигандами.

5.4.2. Общая схема и отдельные модули мембранно-сорбционной установки для переработки ЖРО и их характеристики

На основании высказанных соображений в технологическую схему разработанной и испытанной ранее сорбционной технологии выделения радионуклидов из загрязнённых природных вод были включены дополнительные ступени очистки воды методами микрофильтрации, ультрафильтрации и гиперфильтрации (обратного осмоса). Выбранная схема технологического процесса реализована в модульной мембранно- сорбционной установке (ММСУ) (Рис. 5.6).

ММСУ предназначена для переработки низкоактивных ЖРО сложного физико-химического состава с очисткой фильтрата до санитарных норм, допускающих его сброс в открытые водоёмы. ММСУ предназначена для применения в местах базирования транспортных ЯЭУ.

ММСУ состоит из нескольких функциональных модулей:

- модули микрофильтрационные МФ1, МФ2, МФ3 3 шт.
- модуль ультрафильтрационный МУФ 1 шт.
- модуль обратноосмотический МОО 1 шт.

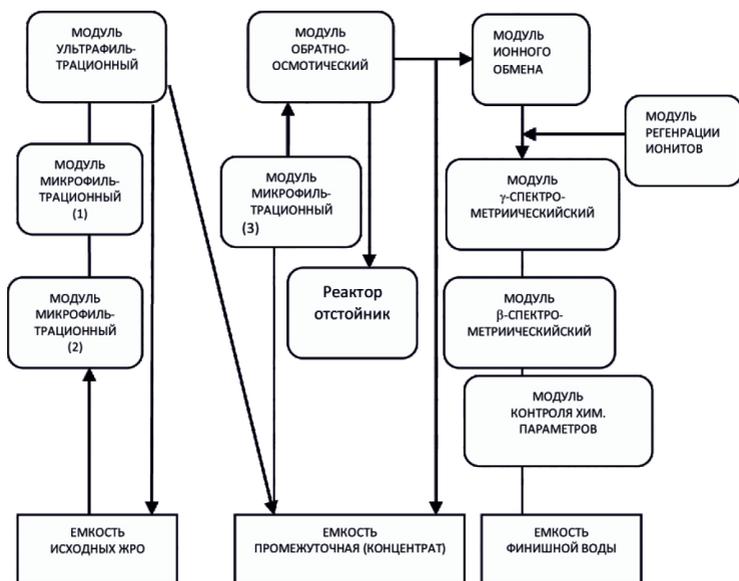


Рис. 5.6. Принципиальная схема модульной мембранно-сорбционной установки ММСУ для автономной переработки ЖРО.

- модули ионного обмена МИО1 и МИО2 2 шт.
- реактор-отстойник РО 1 шт.
- модуль регенерации ионообменных смол МРИО 1 шт.

ММСУ предназначена для переработки низкоактивных ЖРО сложного физико-химического состава с очисткой фильтрата до санитарных норм, допускающих его сброс в открытые водоемы. ММСУ предназначена для применения в местах базирования транспортных ЯЭУ.

ММСУ состоит из следующих функциональных модулей:

- модули микрофильтрационные МФ1, МФ2, МФ3 3 шт.
- модуль ультрафильтрационный МУФ 1 шт.
- модуль обратнo-осмотический МОО 1 шт.
- модули ионного обмена МИО1 и МИО2 2 шт.
- реактор-отстойник РО 1 шт.
- модуль регенерации ионообменных смол МРИО 1 шт.

Модули соединены в две технологические линии очистки воды.

Первая линия включает в себя: насос низкого давления; 2 модуля микрофильтрации (микрофильтр грубой очистки (МФ1) с диаметром пор 20 мкм, микрофильтр тонкой очистки (МФ2) с диаметром пор

5 мкм), модуль ультрафильтрации с диаметром пор 10^{-3} мкм. Вторая линия включает в себя: насос низкого давления; модуль микрофильтрации (микрофильтр тонкой очистки (МФЗ) с диаметром пор 5 мкм, модуль обратноосмотический с диаметром пор 10^{-4} мкм, реактор-отстойник, модуль ионного обмена; модуль γ -спектрометрический; модуль β -спектрометрический; модуль контроля химических параметров финишной воды; два бака финишной воды, объемом 4 и 2.5 м³.

На первой линии производится микро- и ультрафильтрационная очистка исходных ЖРО от радионуклидов, адсорбированных на взвешях и коллоидах, от эмульсий нефтепродуктов и от поверхностно- активных веществ. На второй линии производится обратноосмотическая и ионообменная очистка ЖРО до санитарных норм от радионуклидов, находящихся в ионных формах. На этой же линии установлены модули технологического контроля процесса переработки ЖРО. Основные технические характеристики ММСУ, заложенные в ее проекте и подтвержденные результатами испытаний, представлены в табл. 5.8.

Таблица 5.8. Технические характеристики ММСУ

| № | Наименование показателей | Значения показаний | Допустимая погрешность, % |
|----|---|--------------------------|---------------------------|
| 1 | Производительность МУФ, м ³ /час: | 0.1–0.6 | 5 |
| 2 | Производительность МОО, м ³ /час: | 0.25–0.5 | 5 |
| 3 | Рабочее давление, максимальное, МПа | 7.0 | |
| 4 | Солесодержание исходных ЖРО, не более, г/дм ³ | 10 | 30 |
| 5 | Объемная активность ЖРО, не более, Бк/дм ³ | $3.7 \cdot 10^4$ | 10 |
| 6 | Объемная активность концентрата после МУФ и МОО, Бк/дм ³ | $3.7 \cdot 10^5$ | 10 |
| 7 | Потребляемая мощность, не более, кВт | 5.0 | |
| 8 | Температура очищаемых ЖРО, °С | от 1 до 55 | 1 |
| 9 | Расход концентрата МОО, м ³ /ч | от 1.5 до 5 | 10 |
| 10 | рН финишной воды рабочий диапазон, ед.рН | 5–9 | 0.2 |
| 11 | Солесодержание фильтрата после МОО, мг/л | $5.0 \cdot 2 \cdot 10^3$ | 10 |
| 12 | Солесодержание фильтрата после МИО, мг/л | 0.05–5.0 | 10 |

Для контроля эффективности работы автономной мембранно-сорбционной установки разработана система автоматизированного

непрерывного и лабораторного дискретного контроля. Для контроля параметров технологических процессов в состав ММСУ включены:

1. Система непрерывного автоматизированного контроля, схема которой приведена на рис. 5.7.

Эта система включает блоки:

- спектрометрического контроля объёмной активности радионуклидов «Сфинкс»;
- радиационного технологического и дозиметрического контроля «КРБ»;
- теплотехнического контроля «СКТП»;

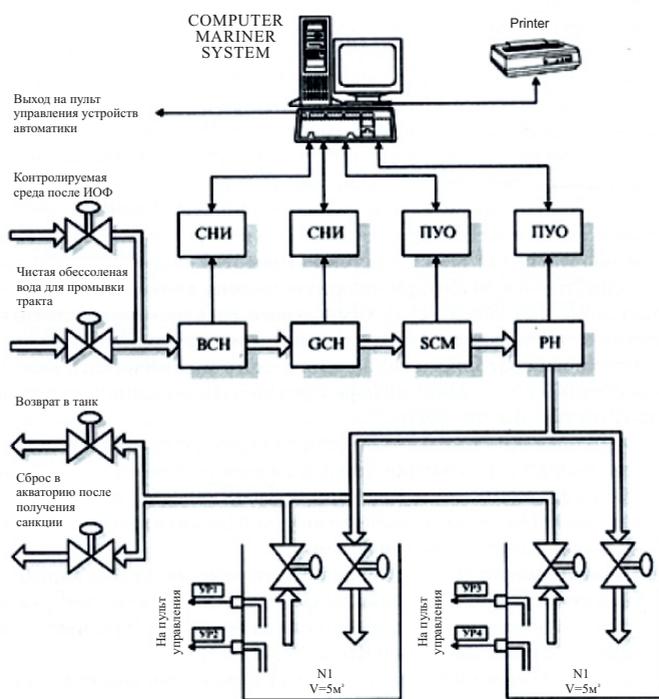


Рис. 5.7. Схема автоматизированного контроля финишной воды.

- химического технологического контроля финишной воды «Тренд»;
- сбора, обработки и представления информации о результатах работы перечисленных систем под «Прототип-инфо».

Блок спектрометрического контроля объёмной активности радионуклидов «Сфинкс» предназначена для контроля объёмной активности радионуклидов в финишной воде на выходе после ионообменных фильтров. Контроль осуществляется с помощью двух структурных модулей: модуля γ -спектрометрического (ГСМ) и модуля β -спектрометрического (БСМ). БСМ обеспечивает измерение в очищенной воде активности β -излучающего радиологически значимого радионуклида ^{90}Sr . Использование сцинтилляционного спектрометра энергий бета-излучения в сочетании со специальным программным обеспечением, позволяет оперативно измерять низкие уровни активности (МДА по $^{90}\text{Sr} \sim 20$ Бк/л) без выполнения длительных и трудоемких радиохимических процедур выделения стронция из отобранных проб контролируемой воды.

Система радиационного технологического и дозиметрического контроля КРБ предназначена для радиационного технологического контроля при работе установки и дозиметрического контроля на рабочих местах персонала.

Автоматизированная система теплотехнического контроля «СКТП» предназначена для измерения теплотехнических и гидравлических параметров: давления, температуры, уровня, расхода в различных точках технологической цепи для контроля параметров технологического процесса переработки ЖРО и обеспечения дистанционного управления им.

Система автоматического химического контроля финишной воды «Тренд» предназначена для обеспечения оперативного контроля химико-технологических показателей качества финишной воды ММСУ в режиме on line. Система включает измерительные каналы величины pH и удельной электропроводности финишной воды.

Автоматизированная система сбора, обработки и представления информации по результатам работы систем контроля «Прототип-инфо» обеспечивает сбор, обработку, хранение и представление результатов химического, радиационного и дозиметрического, теплотехнического и спектрометрического контроля технологических сред и оборудования ММСУ. Система «Прототип-инфо» представляет собой одноуровневую информационную систему, включающую четыре информационных подсистемы: химического, спектрометрического, теплотехнического, радиационного и дозиметрического контроля.

Автоматизированный контроль параметров процесса дополняет система периодического лабораторного радиохимического и химического контроля. Система обеспечивает получение информации по радионуклидному и химическому составу и активности:

- исходных ЖРО с целью их паспортизации и получения исходных данных для построения технологической схемы компоновки модулей ММСУ и определения эффективности очистки ЖРО от радионуклидов и химических экотоксикантов отдельными модулями и установкой в целом;
- концентрата после модуля обратного осмоса с целью определения степени концентрирования и категории активности концентрата, поступающего в конце цикла переработки ЖРО на модульную установку цементирования (МУЦ);
- отработанных ионообменных смол из модуля ионного обмена, передаваемых на цементирование или подвергаемых регенерации с целью повторного использования;
- финишной воды с целью проверки её соответствия федеральным нормам на сброс в водоемы хозяйственного назначения и региональным лимитам на сброс радиоактивных и химических веществ в открытую гидрографическую сеть. Система лабораторного контроля во многом дублирует систему автоматизированного контроля, чтобы исключить ошибки в принятии решений эксплуатационным персоналом.

На основании результатов лабораторных и промышленных испытаний ММСУ установлен объем радиохимического и радиометрического контроля, представленный в табл. 5.9.

Таблица 5.9. Объем радиохимического и радиометрического контроля процесса переработки ЖРО.

| № п/п | Анализируемая среда | Контролируемые Показатели |
|-------|----------------------------------|---|
| 1 | ЖРО на входе в накопительный бак | Σα-излучающих радионуклидов, Σβ-излучающих радионуклидов, γ-излучающие радионуклиды, ⁹⁰ Sr, ³ H |
| 2 | ЖРО в накопительном баке | |
| 3 | Фильтрат МУФ | Σα-излучающих радионуклидов, Σβ-излучающих радионуклидов, γ-излучающие радионуклиды, ⁹⁰ Sr |
| 4 | Концентрат МОО | |
| 5 | ЖРО РО | |
| 6 | Фильтрат МОО | |

| | | |
|----|--|---|
| 7 | Финишная вода | $\Sigma\alpha$ -излучающих радионуклидов, $\Sigma\beta$ -излучающих радионуклидов, γ -излучающие радионуклиды, ^{90}Sr , ^{90}Zr |
| 8 | Донные отложения в накопительных баках | $\Sigma\alpha$ -излучающих радионуклидов, $\Sigma\beta$ -излучающих радионуклидов, γ -излучающие радионуклиды, ^{90}Sr |
| 9 | Осадок в реакторе-отстойнике | |
| 10 | Ионообменная смола в МИО | Распределение экспозиционной дозы γ -излучения по высоте |

Оптимальное количество контролируемых параметров выбиралось исходя из федеральных нормативов: НРБ-99, САН ПиН 4630–88, САН ПиН 4631–88, а также результатов исследования состава ЖРО ТЯЭУ, выполненных на стендах-прототипах и дополненных результатами исследований, которых проводились на базах Тихоокеанского и Северного флотов. По результатам испытаний разработан оптимальный регламент эксплуатации ММСУ, определяющий режимы ее работы и их последовательность (рис. 5.8–5.11).

Установка работает наиболее эффективно, когда весь цикл очистки разделён на два режима: режим очистки (рис. 5.8, 5.9, схемы А и Б) и режим концентрирования (рис. 5.10, 5.11, схемы В и Г).

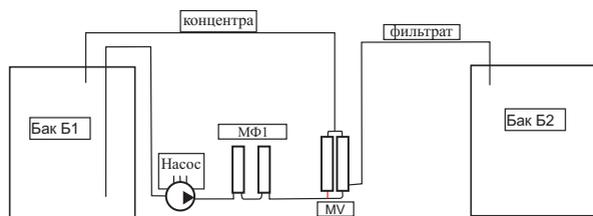


Рис. 5.8. Схема А. Работа первой линии очистки

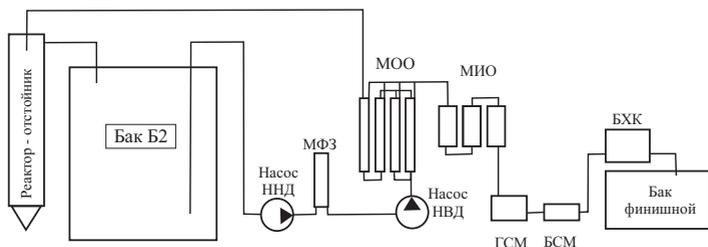


Рис. 5.9. Схема Б. Работа второй линии очистки

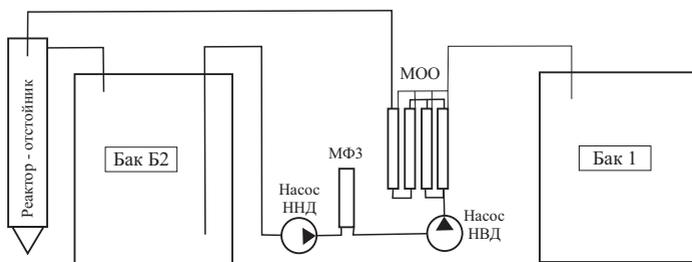


Рис. 5.10. Схема В. Работа обратноосмотического модуля по концентрированию ЖРО.

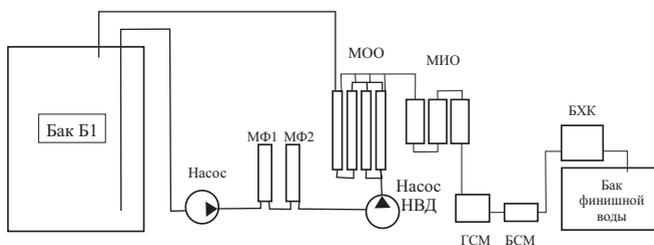


Рис. 5.11. Схема Г. Работа по очистке ЖРО бака Б-1.

Первый режим поддерживается до достижения соленосодержания в пермеате 0.2 г/л. Далее переходят на режим концентрирования с отключёнными ионообменными фильтрами при направлении пермеата в бак финишной воды. Процесс переработки ЖРО в ёмкости Б-1 продолжается до величины 50 г/л, после чего концентрат из этой ёмкости и реактора-отстойника (РО) направляется на цементирование. При подключении модулей по схеме А (рис. 5.10) бак Б-1 служит для заполнения исходными ЖРО, предназначенными для переработки. Из бака Б-1 по первой линии очистки, ЖРО с помощью насоса Н1, через два микрофильтра грубой (20 мкм) и тонкой (5 мкм) очистки, подаются на модуль ультрафильтрации. После модуля ультрафильтрации обогащённые взвесями ЖРО возвращаются в бак Б-1, а очищенные от взвесей ЖРО поступают в бак Б-2. Из бака Б-2 (рис. 5.11), по второй линии очистки (схеме Б) ЖРО насосом низкого давления через микрофильтр поступает на МОО и далее в реактор-отстойник.

Пермеат после МОО доочищается на модуле ионного обмена. Очищенная вода поступает в ёмкость финишной воды, проходя

проточные камеры β - и γ - спектрометрических модулей, и датчики модуля химического контроля.

При достижении величины, равной 0.2 г/л, солесодержания в пермеате МИО отключают, а пермеат МОО направляют в Б-1 по схемам В и Г (рис. 5.10, 5.11).

Периодически подключают два микрофилтра первой линии непосредственно к входу МОО (схема Г). Таким образом, ЖРО из бака Б-1 насосом Н1 через два микрофилтра грубой и тонкой очистки, подаётся на МОО и МИО и далее по штатной схеме фильтрат подаётся в бак финишной воды. Разделение цикла очистки на два этапа позволило оптимизировать работу МОО и МИО и повысить эффективность очистки.

5.4.3. Результаты испытаний ММСУ на ЖРО наземного стенда-прототипа транспортной ЯЭУ

Обработка автономной мембранно-сорбционной технологии и разработанного оборудования для переработки ЖРО, предварительные, ресурсные и государственные испытания ММСУ проводились на реальных ЖРО ТЯЭУ ФГУП «НИТИ им. А. П. Александрова». За 6 лет проведения испытаний ММСУ с 31.11.1998 г. по 07.10.2004 г. было очищено 1585 м³ ЖРО.

Испытания ММСУ показали, что средние значения коэффициентов очистки ЖРО от радионуклидов составляли по Sr— $5 \cdot 10^4$, Cs— $5 \cdot 10^3$, Co— $2 \cdot 10^2$ (рис. 5.12 и 5.13).

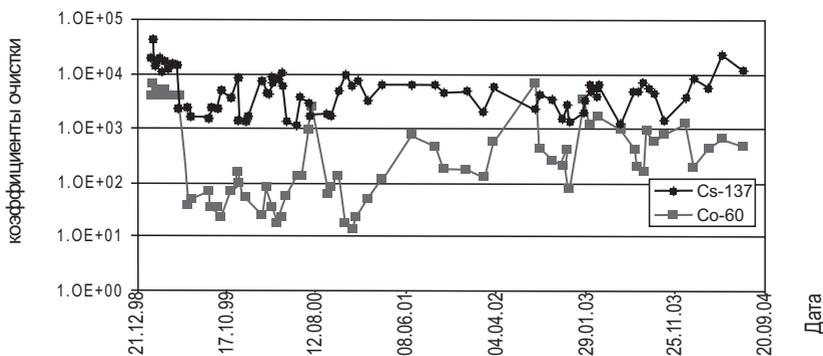


Рис. 5.12. Тренды $K_{оч}^{137Cs}$ и $K_{оч}^{60Co}$ за шестилетний период испытаний.

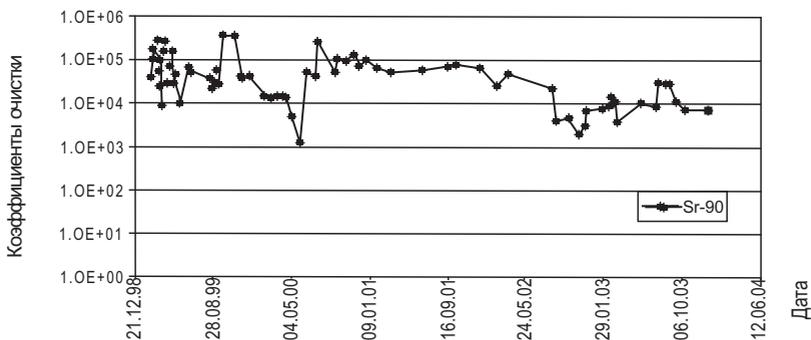


Рис. 5.13. Тренд $K_{оч}^{90Sr}$ за шестилетний период испытаний.

Состав финишной воды в основном определяется тремя радионуклидами: ^{137}Cs , ^{90}Sr , ^{60}Co (кроме 3H). Содержание других радионуклидов в ЖРО близко к минимально детектируемой активности МДА, нерегулярно и определяется регламентом эксплуатации ЯЭУ. За длительный период испытаний объёмная активность радионуклидов в финишной воде не превышала уровня вмешательства $УВ^{вода}$ по НРБ-99. Состав финишной воды удовлетворял федеральным санитарным нормам и Лимитам на сброс.

Всего со сливами финишной воды в Копорскую губу Финского залива поступило в 1998 г (без учета трития) не более 15 кБк, в 1999 г. — 390 кБк, в 2000 г. — 730 кБк, в 2001 г. — 731 кБк, в 2002 г. — 395 кБк и в 2003 г. — 620 кБк активности. Максимальный общий сброс радионуклидов в Копорскую губу за счет финишной воды, образующейся при работе установки ММСУ составил: 3.8 ТБк трития (23 % от годового контрольного сброса КС НИТИ), 75.6 кБк ^{90}Sr (0.017 % от годового КС НИТИ), 78.3 кБк ^{137}Cs (0.0025 % от годового КС НИТИ), 670 кБк ^{60}Co (0.033 % от годового КС НИТИ). Таким образом, степень очистки ЖРО при работе ММСУ в 1998–2004 г.г. удовлетворяла федеральным требованиям на сброс (НРБ-99) и нормативам предельно-допустимого сброса ПДС от станций-прототипов транспортных ЯЭУ НИТИ.

Сводные данные радиохимического контроля финишной воды представлены на рис. 5.14.

За период эксплуатации ММСУ максимальные концентрации радионуклидов достигали: ^{137}Cs — 7.3 %, ^{90}Sr — 83 %, ^{60}Co — 15.1 % от

УВ по НРБ-99. Средняя объёмная активность за шесть лет составлял: ^{137}Cs —1.5%, ^{90}Sr —3.7%, ^{60}Co —4.1% от УВ по НРБ-99, т.е. в 25–145 раз ниже федеральных нормативов на сброс. Это свидетельствует о работоспособности всех модулей ММСУ и разработанной автономной мембранно-сорбционной технологии переработки ЖРО в целом. Об эффективности работы мембранных модулей и модуля ионного обмена в отдельности свидетельствуют данные, приведенные в табл. 5.10. Приведенные данные помимо подтверждения эффективности функционирования каждого модуля свидетельствуют о целесообразности включения каждого из них в общую схему переработки ЖРО.

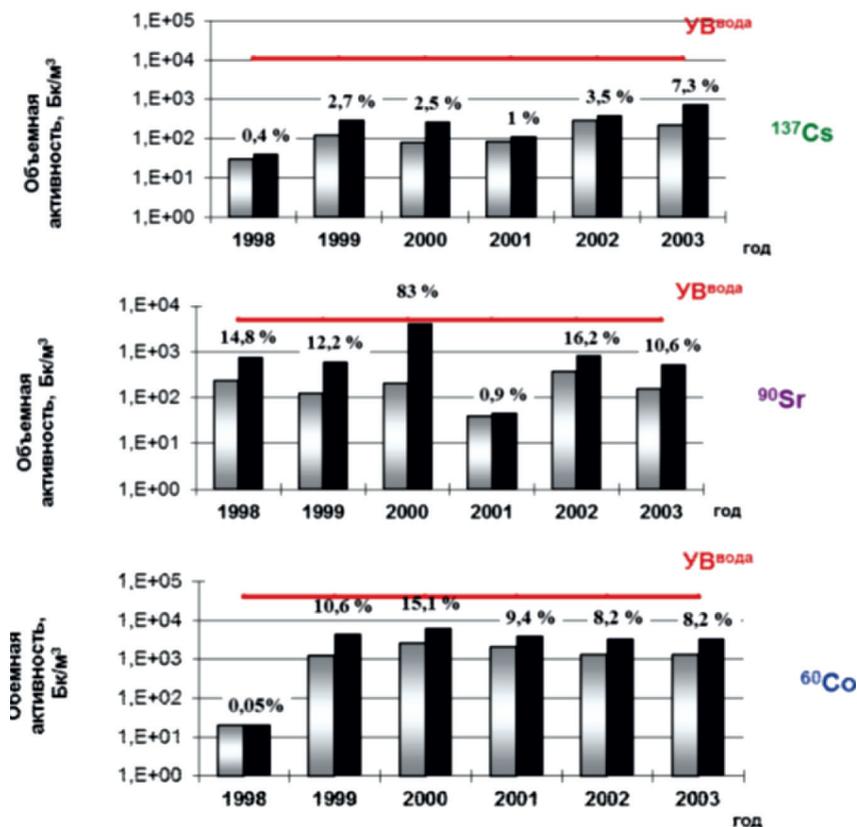


Рис. 5.14. Средние (серый цвет) и максимальные (черный цвет) значения объёмной активности радионуклидов в финишной воде ММСУ.

Таблица 5.10. Среднегодовые коэффициенты очистки от ^{60}Co , ^{90}Sr и ^{137}Cs на мембранных модулях (ММФ, МУФ, МОО), модуле МИО и в целом на ММСУ

| Год | К ММФ, МУФ, МОО, отн.ед. | | | К МИО, отн.ед. | | | К ММСУ, отн.ед. | | |
|---------|--------------------------|------------------|------------------|-------------------|------------------|------------------|-------------------|------------------|------------------|
| | ^{137}Cs | ^{90}Sr | ^{60}Co | ^{137}Cs | ^{90}Sr | ^{60}Co | ^{137}Cs | ^{90}Sr | ^{60}Co |
| 1999 | 6.1 | 6.7 | 10.0 | 566 | 6570 | 8.0 | 3500 | 44000 | 80 |
| 2000 | 2.2 | 10.8 | 7.0 | 1730 | 2500 | 5.0 | 3800 | 27000 | 34 |
| 2001 | 10.3 | 16.7 | 4.8 | 930 | 3630 | 2.3 | 9790 | 60600 | 110 |
| 2002 | 10.7 | 5.5 | 38.2 | 247 | 1640 | 8.4 | 2770 | 8770 | 320 |
| 2003 | 138 | 3.0 | 51.7 | 27 | 2800 | 5.9 | 3680 | 8270 | 310 |
| Среднее | 33.5 | 8.6 | 22.3 | 587 | 3430 | 5.9 | 4710 | 29730 | 170 |

Весьма эффективно на ММСУ проводилась очистка и от вредных химических веществ, присутствующих в ЖРО. Содержание нормируемых вредных химических веществ (ВХВ) в финишной воде всегда было ниже соответствующих нормативов на сброс во внешнюю среду (табл. 5.11).

Таблица 5.11. $K_{\text{оч}}$ ЖРО на ММСУ от вредных химических веществ.

| ВХВ | К | | ВХВ | К | |
|-----------|--------|--------|--------|--------|--------|
| | 1999 г | 2000 г | | 1999 г | 2000 г |
| НП | 11.0 | 2.3 | Железо | 10.6 | 13.8 |
| СПАВ | 18.0 | 27.0 | Аммиак | 8.3 | 41.7 |
| Сухойост. | 14.4 | 24.7 | Цинк | 9.0 | 18.0 |
| Взвеси | 8.9 | 12.0 | Медь | >3.5 | >3.5 |
| Хлориды | 10.8 | 12.9 | Хром | >3.5 | >4.0 |
| Сульфаты | 7.9 | 7.2 | Свинец | >11.7 | >11.7 |

Сравнительно низкие коэффициенты очистки определяются невысокими исходными концентрациями ВХВ в ЖРО стендовых ТЯЭУ. Коэффициенты очистки рассчитывались как отношение концентраций соответствующего ВХВ в исходных ЖРО к их концентрации в финишной воде. В тех случаях, когда концентрация в финишной воде была меньше нижних границ диапазонов определяемых

концентраций применяемых методик анализа, указывается минимально достигнутая величина Коч, получаемая при подстановке в расчётную формулу величины этой нижней границы.

За время испытаний ММФ и МУФ проработали 3208 часов. Средняя производительность элементов соответствовала паспортной и составляла в среднем от 0.81 до 0.14 м³/час. Обратносмотический модуль проработал 11172 часа. Средняя производительность обратносмотического модуля составляет 0.20–0.30 м³/ч при среднем времени работы 450 часов. Ресурс одного обратносмотического элемента с селективностью 95 % составляет 69 м³ ЖРО, а для элемента с селективностью 99 % — 85 м³. Использование обратносмотических элементов с селективностью 99 % соответственно повысило эффективность работы МИО.

Результаты регулярного радиационного и дозиметрического контроля в помещениях размещения ММСУ и на постоянных местах работы персонала, обслуживающего установку, показали, что основными источниками γ -излучения является баки Б-1 и Б-2, ММФ1, ММФ2, МУФ, ММФ3 и МОО. Максимальное значение мощности эквивалентной дозы в 65 мк³в/ч зарегистрировано, как разовая флуктуация, в декабре 2000 г вблизи МУФ. На рабочих местах персонала мощность дозы γ -излучения за весь период испытаний установки не превышала 1.4 мк³в/час (при пороговой мощности дозы — 10 мк³в/час). Персонал, непосредственно проводивший работы по обслуживанию ММСУ, получал индивидуальные дозы от 0.44 м³в до 3.64 м³в в год, что от 5.5 до 45 раз меньше предела эффективной дозы для персонала (группа А).

Объёмная активность радионуклидов в концентрате (в основном ⁹⁰Sr + ⁹⁰Y) достигла $5.5 \cdot 10^5$ Бк/л. Эти уровни близки к верхней границе диапазона категории низкоактивных отходов. Анализ растворенной фракции ЖРО показал, что активность радионуклидов в РО (19.04.2000) составляла $4.1 \cdot 10^8$ Бк/л, при этом содержание ⁹⁰Sr равнялось $3.1 \cdot 10^8$ Бк/л, что позволяло отнести концентрат к категории САО. Суммарная активность α -излучающих радионуклидов в концентрате всегда была меньше 0.002 Бк/л, включая отходы, сформировавшиеся в периоды работы стендовых установок в штатном режиме и в периоды профилактических ремонтов.

Максимальное солесодержание концентрата при переработке ЖРО составило — 51.2 г/л при объёмной активности — $3.6 \cdot 10^5$ Бк/л

($9.9 \cdot 10^{-6}$ Ки/л). Общий объем которого составил 8 м^3 . При солесодержании исходных ЖРО 500 мг/л , фактор «сжатия» объема отходов составил приблизительно 100, то есть при объеме исходных ЖРО для переработки 100 м^3 объем концентрата составлял 1 м^3 .

5.4.4. Испытания ММСУ на ЖРО ТЯЭУ ВМФ

С целью оценки эффективности автономной технологии переработки ЖРО в реальных условиях эксплуатации в местах базирования ВМФ прототип ММСУ испытывался на натуральных ЖРО, хранящихся на одном из танкеров типа ТНТ Тихоокеанского флота, загрязненных морскими солями, нефтепродуктами и продуктами коррозии. Содержание морских солей в ЖРО достигало $10\text{--}20 \text{ г/л}$, на поверхности была отчетливо видна масляная пленка нефтепродуктов (турбинное и трансформаторное масла, мазут и нефть), а на дне наливной емкости танкера присутствовали отложения продуктов коррозии (гидроксиды железа, хрома, марганца, меди и ил). Объемная активность ЖРО по $\Sigma\beta$ -излучающим нуклидам достигала $2.0 \cdot 10^4 \text{ Бк/л}$ и определялась в основном ^{137}Cs , ^{90}Sr , ^{60}Co (объемная активность по α -излучающим нуклидам достигала $1.5 \cdot 10^3 \text{ Бк/л}$). В донных отложениях концентрировались практически все α -излучающие нуклиды и ^{144}Ce , активность которого не превышала 1 % от суммарной активности. Наиболее высокая концентрация радионуклидов была обнаружена в донных иловых отложениях (96.4–99.4 %), в нефтепродуктах—их было 0.6–3.3 %, а в водной фазе ЖРО—0.005–0.33 % (табл. 5.12 и 5.13).

Химический состав водной фазы определялся солями морской воды, что подтверждалось соотношением элементов Na: K: Mg: Ca, как 100: 4: 12: 4, а определяющим анионом являлся Cl^- . Кроме того, в водной фазе содержались растворенные нефтепродукты до 50 мг/л и такие металлы, как Fe в количестве до 20 мг/л , Ni—до 5 мг/л , Cu—до 1 мг/л . ПДК для вод, слив которых разрешён в прибрежные воды морей, составляют для нефтепродуктов 0.05 мг/л , а для перечисленных металлов— 0.05 мг/л , 0.01 мг/л и 0.001 мг/л , соответственно. В донных отложениях содержание металлов по сравнению с водной средой была в десятки тысяч раз выше, а содержание нефтепродуктов при перемешивании достигало 500 мг/л . Таким образом, данные отходы можно рассматривать не только как радиоактивные, но и как химические с высоким содержанием ВХВ.

Таблица 5.12. Распределение суммарных содержаний радионуклидов между фазами ЖРО, находившихся в танкере.

| Фазы ЖРО | | Нефтепродукты | Вода | Донные отложения |
|------------------------|------|------------------|------------------|------------------|
| Объем фазы, % | | 0.05 | 99.9 | 0.05 |
| Σβ-излучающих нуклидов | Бк/л | $1.3 \cdot 10^5$ | $1.3 \cdot 10^4$ | $3.7 \cdot 10^6$ |
| | % | 3.3 | 0.33 | 96.4 |
| ^{137}Cs | Бк/л | $1.0 \cdot 10^5$ | $4.4 \cdot 10^3$ | $3.1 \cdot 10^6$ |
| | % | 3.2 | 0.13 | 96.6 |
| ^{90}Sr | Бк/л | — | $8.1 \cdot 10^3$ | $5.6 \cdot 10^5$ |
| | % | — | 0.18 | 99 |
| ^{60}Co | Бк/л | $6.3 \cdot 10^4$ | $5.2 \cdot 10^2$ | $1.0 \cdot 10^7$ |
| | % | 0.6 | 0.01 | 99.4 |

Таблица 5.13. Значения коэффициентов распределения (K_p) радионуклидов между фазами ЖРО в танкере

| Радионуклиды | Коэффициенты распределения (K) между фазами р | |
|------------------------|---|-------------------------|
| | Нефть — вода | Донные отложения — вода |
| ^{137}Cs | $4.2 \cdot 10^4$ | $1.3 \cdot 10^6$ |
| ^{90}Sr | — | $1.2 \cdot 10^5$ |
| ^{60}Co | $2.1 \cdot 10^5$ | $3.6 \cdot 10^7$ |
| Σβ-излучающих нуклидов | $8.8 \cdot 10^4$ | $5.2 \cdot 10^5$ |

В рядах избирательности межфазного распределения для систем нефть — вода и донные отложения — вода радионуклиды располагаются в одинаковой последовательности: $^{60}\text{Co} > ^{137}\text{Cs} > ^{90}\text{Sr}$. Концентрирование радионуклидов в илах и нефтепродуктах свидетельствует о необходимости эффективной очистки данных ЖРО не только от солей, но также от эмульсий нефтепродуктов и иловых взвесей.

С учётом состава ЖРО, подлежащих переработке, принципиальная схема опытной мембранно-сорбционной установки, первые испытания которой проведены в 1994 г, была несколько изменена по сравнению со схемой ММСУ, испытывавшейся в НИТИ. Для повышения эффективности очистки от взвесей, нефтепродуктов

и растворенных органических веществ на выходе ультрафильтрационного модуля — МУФ с учетом опыта, полученного при очистке ладожской воды (см. 5.3.2.2) были подключены фильтры с активированным углем — ФАУЗ (смесь АГ-3 и сульфоугля марки СКТ в соотношении 1 : 4). Возникающие угольные взвеси (до 5 мкм) далее улавливались на микрофильтрационном модуле.

При производительности установки около 0.5 м³/ч после отделения взвесей и нефтепродуктов солесодержание ЖРО составляло около 20 г/л, после обратноосмотической обработки — около 200 мг/л ($K_{оч} \sim 100$), а после ионообменных фильтров — около 0.2 мг/л ($K_{оч} \sim 1000$). Таким образом, суммарный коэффициент очистки ($K_{оч}$) по солям составлял около 10^5 . Такие коэффициенты по обессоливанию при переработке ЖРО ранее достигались только при дистилляции совмещенной с ионным обменом. Ту же величину 105 имел суммарный коэффициент очистки по β -излучающим радионуклидам. Активность перерабатываемых ЖРО закономерно снижалась от модуля к модулю. Активность очищенных вод, направляемых на сброс, в зависимости от степени исчерпания ёмкости ионообменных фильтров составляла от $3 \cdot 10^{-1}$ Бк/л до $3 \cdot 10^1$ Бк/л, что было ниже нормативов даже по наиболее радиотоксичному ⁹⁰Sr (не более $5.0 \cdot 10^1$ Бк/л) вплоть до полного исчерпания динамической обменной емкости фильтров МИО (рис. 5.15).



Рис. 5.15. Зависимость суммарной объемной активности β -излучающих радионуклидов в ЖРО после предфильтров (1), МОО (2) и после МИО (3) от объема пропущенных ЖРО, (4) — уровень вмешательства по ⁹⁰Sr

Для подтверждения представительности полученных данных и правильности сделанных выводов в дальнейшем установка была испытана на различных по химическому составу ЖРО на танкерах и в плавмастерских ТНТ-5, ТНТ-27, ПМ-125, ТНТ-23 и БТБ Тихоокеанского Флота. Везде получены аналогичные положительные результаты. За период двух экспедиций в августе и октябре-ноябре 1994 года проведена очистка около 600 м³ ЖРО.

В мембранно-сорбционной технологии очистки ЖРО удалось воплотить все преимущества сорбционных технологий и исключить их недостатки. ММСУ обеспечивает очистку ЖРО в 10³–10⁵ раз, что значительно выше, чем при использовании любых ранее применявшихся вариантов сорбционных технологий. ММСУ очищает ЖРО независимо от физико-химической формы существования радионуклидов (ионной, коллоидной, молекулярной, адсорбированных взвешьями, эмульгированных с нефтепродуктами). Эффективность очистки с использованием ММСУ сравнима с эффективностью очистки с использованием дистилляционно-сорбционных технологий. В тоже время мембранно-сорбционная технология лишена недостатков дистилляционно-сорбционной технологии: на ММСУ достигаются высокие коэффициенты очистки и от легколетучих (аммиак, органические формы радиойода) и пенообразующих вредных веществ (ПАВ).

Металлоёмкость ММСУ в десятки раз меньше металлоёмкости выпарных аппаратов, так как ММСУ на 50 % изготовлена из пластических масс. Модули установки могут перемещаться без использования специальных грузоподъёмных средств. Максимальный вес одного модуля (МОО) составляет 180 кг (табл. 5.14). Для облегчения транспортирования он разделяется на составляющие: пульт управления и обратноосмотические элементы с насосом.

Таблица. 5.14. Массогабаритные характеристики ММСУ

| Название модуля | Масса, кг | Габаритные размеры, мм |
|----------------------------|-----------|------------------------|
| Модуль микрофльтрации | 20 | 560×140×1360 |
| Модуль ультрафльтрации | 57 | 860×630×2180 |
| Реактор-отстойник | 120 | 422×420×6600 |
| Модуль обратноосмотический | 180 | 1050×700×1800 |
| Модуль ионного обмена. | 85(175*) | 1170×400×1050 |

| | | |
|-----------------------------|----|-------------|
| Модуль химического контроля | 45 | 575×400×700 |
| Насос НВД | 15 | 530×264×640 |
| Насос НВД | 20 | 530×264×640 |

Примечание: * — масса в загруженном состоянии.

Максимальный размер 2180 мм имеет модуль ультрафильтрации при массе 57 кг. Установка может быть полностью размещена в одном транспортном контейнере.

Энергетические затраты на переработку 1 м³ ЖРО составляют 8 кВт/час, тогда как при дистилляции они достигают 63.3 кВт/час, то есть в 8 раз меньше.

Стоимость изготовления ММСУ в сотни раз ниже стоимости изготовления аналогичных по своим возможностям стационарных дистилляционных установок.

Установка выполнена в модульном исполнении. Количество модулей и последовательность их подсоединения в технологическую линию определяется уровнем радиоактивности ЖРО, радионуклидным составом, физико-химическими формами существования радионуклидов, физико-химическим составом ЖРО, концентрацией в ЖРО вредных химических веществ.

Испытания показали состоятельность самой концепции автономной переработки ЖРО и удовлетворительность найденных технических решений. Автономная технология безопасна для персонала, населения и окружающей среды. ММСУ снабжена автоматизированными системами теплотехнического (СКТП) и дозиметрического контроля (КРБ), которые позволяют персоналу безопасно обслуживать установку, так как индивидуальные дозы от 5.5 до 45 раз меньше предела эффективной дозы для персонала.

После выполнения работ по автономной переработке жидких радиоактивных отходов установка с минимальными затратами дезактивируется и перевозится на другой объект. При себестоимости очистки ЖРО равной 30 000 руб/м³, установка окупается после очистки 500–1000 м³ ЖРО, поэтому в случае переработки ЖРО с относительно высоким содержанием радионуклидов она может быть демонтирована и её наиболее загрязненные узлы зацементированы вместе с концентратами ЖРО и загрязнёнными расходными материалами (фильтрами, ионообменными смолами).

5.5. Автономная технология цементирования концентратов ММСУ

5.5.1. Исходные предпосылки создания технологии отверждения концентратов ЖРО ТЯЭУ

Для практической реализации идеи автономной переработки ЖРО на заключительном этапе работы потребовалась разработка максимально адекватной условиям осуществления процесса переработки технологии отверждения концентратов, получаемых с помощью ММСУ. Как было показано ранее, при эксплуатации транспортных ЯЭУ (на примере стендов-прототипов транспортных ЯЭУ) образуется около 150–300 м³/год малосолевых ЖРО, что в результате переработки на ММСУ приводит к получению основной массы отходов в виде очищенных вод, удовлетворяющих нормативам на сброс, и только около 3 м³/год радиоактивных солевых концентратов с удельной активностью порядка 10⁵ Бк/л. Эти радиоактивные концентраты подлежат кондиционированию с переводом их в экологически безопасные формы, пригодные для длительного хранения, путем включения в матричный материал, хорошо совместимый с компонентами концентратов ЖРО и обладающий высокими изолирующими свойствами.

Согласно «Санитарным правилам обращения с радиоактивными отходами» (СПОРО-85, СПОРО-2002), а также «Правилами безопасности при обращении с РАО АЭС» (НП-002–04), выбор метода отверждения ЖРО определяется их радионуклидным и химическим составом, уровнем радиоактивности и количеством отходов, а также схемой последующего обращения с РАО. Выбор метода обосновывается экономическими показателями и уровнем их безопасности на всех стадиях обращения с РАО, включая хранение, транспортирование и захоронение [2]. При этом предпочтение должно отдаваться тому из методов, при реализации которого максимально снижается риск облучения людей при обращении с отвержденными отходами. Из двух наиболее часто применяемых методов отверждения низкоактивных РАО: битумирования и цементирования перечисленным требованиям, к которым добавляется ещё пожарная безопасность, в наибольшей степени удовлетворяет второй. Цементирование выгодно отличается от других способов отверждения ЖРО простотой

аппаратурного оснащения процесса и отсутствием необходимости подвода тепла и сложной газоочистки, что особенно важно для мобильных установок.

Техническими требованиями к качеству радиоактивных цементных компаундов (РД 95 104 97–93) для отверждения жидких НАО и САО рекомендуется использовать портландцемент и шлакопортландцемент, шлаковый цемент и т.п.

Основным ограничивающим фактором процесса цементирования является довольно высокая выщелачиваемость радионуклидов из цементных блоков (10^{-2} – 10^{-3} г/см²·сут). Причем скорость выщелачивания Cs больше, чем стронция, так как цезий удерживается в блоке только благодаря защитной роли цементного каркаса, тогда как стронций аналогично кальцию входит в состав гидросиликатов и гидроалюминатов цементного камня. Снижение соотношения раствор-цемент (Р/Ц) до 0.3–0.4 для уплотнения и снижения пористости цементных блоков уменьшает выщелачиваемость ¹³⁷Cs, но незначительно. Наиболее простым и рациональным способом снижения его выщелачиваемости из цементных компаундов является введение в них добавки природных сорбентов: клиноптилолита (природного цеолита), вермикулита (слюды), бентонита (отбеливающей глины) и др. Самым дешевым, удобным в применении и наиболее распространенным из них являются глины. Введение в цемент 5–10 % по массе глины снижает выщелачиваемость радионуклидов цезия не менее чем в 10 раз.

На основании данных, приведённых в [7], для отверждения ЖРО, подобных концентратам ММСУ с удельной активностью до $3.7 \cdot 10^5$ Бк/л и соледержанием до 200 г/л, может быть рекомендовано цементование с Р/Ц = 0.6–0.7 и сорбционной добавкой глины с глиноцементным отношением Г/Ц = 0.05–0.15. При этом выбор сорбционных добавок может основываться на результатах описанных выше исследований природных сорбентов Ленинградской области (см. 5.3.3).

5.5.2. Обработка технологии отверждения на концентратах, полученных при переработке ЖРО ТЯЭУ на ММСУ [11–13]

На этом этапе разработки технологии автономной переработки ЖРО потребовался выбор оптимальных составов компаундов, соответствующих составам концентратов ЖРО, получаемых на выходе

ММСУ. При этом оптимизация проводилась по всем параметрам процесса отверждения ЖРО: по наполнению компаунда, по концентрату, по коэффициенту увеличения объёма, по характеристикам прочности и, наконец, по скорости выщелачивания радионуклидов. В качестве объекта исследований использовали модельный раствор ЖРО, содержащий 150 мг/л HCO_3^- ; 115 мг/л Cl^- ; 60 мг/л SO_4^{2-} ; 4 мг/л NO_3^- ; 46 мг/л Ca^{2+} ; 12 мг/л Mg^{2+} ; 46 мг/л Na^+ ; 30 мг/л K^+ ; 10 мг/л Fe^{3+} ; 10 мг/л нефтепродуктов (сухой остаток до 500 мг/л, величина pH = 8.5). Общее солесодержание модельных растворов варьировали в диапазоне от 0.5 до 195 г/л (Табл. 5.15). При этом в концентратах выделялись осадки солей жесткости и продуктов коррозии, которые при отверждении поддерживали перемешиванием в состоянии взвесей.

Таблица 5.15. Характеристики цементных компаундов на основе концентратов с различным солесодержанием

| Марка образца | Солесодержание концентрата, г/л | Состав компаунда, мас. ч. | | | Водоцементное отношение, В/Ц | Степень наполнения по солям, % масс. | Предел прочности на сжатие, МПа |
|---------------|---------------------------------|---------------------------|----------------|-------|------------------------------|--------------------------------------|---------------------------------|
| | | концентрат | портландцемент | глина | | | |
| 0.5КЦ-0.7Г | 0.5 | 1 | 1.43 | 0.11 | 0.7 | 0.02 | 7.0 |
| 12КЦ-0.7Г | 12 | 1 | 1.43 | 0.11 | 0.69 | 0.4 | 8.5 |
| 35КЦ-0.7Г | 35 | 1 | 1.43 | 0.11 | 0.67 | 1.4 | 9.6 |
| 65КЦ-0.7Г | 65 | 1 | 1.43 | 0.11 | 0.65 | 3.5 | 10.0 |
| 130КЦ-0.7Г | 130 | 1 | 1.43 | 0.11 | 0.61 | 5.0 | 12.3 |
| 195КЦ-0.7Г | 195 | 1 | 1.43 | 0.11 | 0.56 | 7.6 | 13.1 |

Коэффициент увеличения объема отходов K_v практически не меняется при отверждении концентратов с солесодержанием до 195 г/л и составляет около 1.5. Повышение солесодержания концентратов в пределах рекомендуемых СПОРО-85 для цементирования до 200 г/л приводит к повышению прочности отвержденных продуктов с 7.0 до 13.1 МПа.

Подбор Р/Ц соотношения при отверждении производили по отношению к концентрату с солесодержанием 65 г/л (плотностью 1.046 г/см³) с использованием портландцемента марки М-400

(ГОСТ 10178–76). Смешивание концентрата со связующим производили в пределах Р/Ц = 0.5 , 0.9 до получения равномерной не расслаивающейся смеси.

При испытаниях было установлено, что во всём рассматриваемом диапазоне Р/Ц получаемые цементные образцы удовлетворяют требованиям РД 95 10497–93, согласно которым радиоактивные цементные компаунды, направляемые на захоронение, должны обладать механической прочностью на сжатие не ниже 5 МПа.

С учётом дополнительных требований к прочности компаундов при транспортировке и исходя из максимальной экономии цемента и минимизации объёма получаемых блоков для дальнейших испытаний было выбрано Р/Ц на уровне 0.7, как широко используемое в практике отверждения цементированием концентратов ЖРО с содержанием до 200 г/л. Цементный раствор такого состава является легко перемешиваемым, удобоукладываемым (растекаемость около 300 мм) и обеспечивает степень наполнения по концентрату свыше 40 % масс. Для повышения прочности фиксации радионуклидов в отвержденных продуктах в цементный раствор вводили добавку кембрийской глины (Ленинградской обл.) в количестве 10 % от массы цемента.

Проведенные исследования показали, что введение добавки глины в указанном количестве приводит к снижению прочности компаундов на 20 %, однако, образцы сохраняют достаточную прочность более 5 МПа (табл. 5.15).

Для удешевления технологии отверждения была изучена возможность использования более дешевых марок цемента. Полученные данные приведены в табл. 5.16.

Таблица 5.16. Характеристики цементных компаундов, образованных при отверждении концентрата с содержанием 195 г/л при использовании различных связующих

| Марка образца | Вид цемента | Состав компаунда в мас. ч. | | | Предел прочности на сжатие, МПа | Время схватывания цемента |
|---------------|----------------|----------------------------|--------|-------|---------------------------------|---------------------------|
| | | концентрат | цемент | глина | | |
| 195КЦ-0.7Г | Порланд-цемент | 1 | 1.43 | 0.15 | 12–13 | Нормальное до 12 часов |

| | | | | | | |
|-------------|----------------------------|---|------|------|-------|-------------------------|
| 195КС-0.7Г | Сульфатостойкий цемент | 1 | 1.43 | 0.15 | 6–7 | Замедленное до 48 часов |
| 195КГ-0.7Г | Глиноземистый цемент | 1 | 1.43 | 0.15 | 11–12 | Замедленное до 72 часов |
| 195КЗ-0.7Г | Сланцезольный цемент | 1 | 1.43 | 0.15 | 12–13 | Нормальное до 12 часов |
| 195КШП-0.7Г | Шлако-портланд цемент | 1 | 1.43 | 0.15 | 9–10 | Нормальное до 12 часов |
| 195КШС-0.7Г | Сульфатошлаковый цемент | 1 | 1.43 | 0.15 | 5–6 | Замедленное до 21 суток |
| 195КШИ-0.7Г | Известково-шлаковый цемент | 1 | 1.43 | 0.15 | 6–7 | Нормальное до 12 часов |
| 195КШ-0.7Г | Шлаковый цемент | 1 | 1.43 | 0.15 | 5–6 | Замедленное до 28 суток |

На основании данных, приведенных в табл. 5.15, для отверждения концентратов ЖРО наравне с портландцементом могут быть рекомендованы шлако-портландцемент, как одно из наиболее дешевых связующих, и глиноземистый цемент, как одно из наиболее высококачественных связующих, обеспечивающих получение цементных компаундов повышенной водостойкости. В принципе, наравне с портландцементом может использоваться и сланцезольный цемент, но его применение ограничено тем, что это связующее сугубо местного значения. Остальные разновидности цемента не обеспечивают необходимой прочности при отверждении высокосолевых концентратов.

Для изучения выщелачивания радионуклидов из отвержденных продуктов в концентраты вносили метку ^{137}Cs в количестве $(4,11) \cdot 10^7$ Бк/л, что на 2–3 порядка превышало реальную загрязненность концентратов, но обеспечивало возможность получения более достоверных диффузионных характеристик цементного камня. В качестве связующих были выбраны портландцемент, шлако-портландцемент и глиноземистый цемент. Во всех случаях раствороцементное отношение составляло 0.7, а глиноцементное отношение — 0.1. Характеристики изучаемых компаундов приведены в табл. 5.17.

Таблица 5.17. Характеристики цементных компаундов (Р/Ц=0.7; Г/Ц=0.1) по выщелачиваемости ^{137}Cs .

| Марка образца | Солесодержание концентрата, г/л | Вид цемента | Плотность образцов, г/см ³ | Удельная активность по ^{137}Cs , Бк/г | Предел прочности на сжатие, Мпа |
|---------------|---------------------------------|----------------|---------------------------------------|---|---------------------------------|
| 0.5КЦ-0.7Г | 0.5 | портланд | 1.72 | $5.6 \cdot 10^5$ | 7.5 |
| 65КЦ-0.7Г | 65 | портланд | 1.80 | $5.6 \cdot 10^5$ | 10.0 |
| 195КЦ-0.7Г | 195 | портланд | 1.95 | $1.7 \cdot 10^6$ | 13.1 |
| 65КШП-0.7Г | 65 | шлако-портланд | 1.80 | $5.6 \cdot 10^5$ | 9.4 |
| 65КГ-0.7Г | 65 | глиноземистый | 1.80 | $5.6 \cdot 10^5$ | 11.8 |

Выщелачивание проводили после 28 суток отверждения образцов в воздушно-влажных условиях, согласно ГОСТ 29114–91, в дистиллированной воде при температуре 20 ± 5 °С.

Результаты приведены в табл. 5.18. Более высокая выщелачиваемость радионуклидов в первые сутки определяется их более быстрым смывом с поверхности образцов (поверхностное вымывание). Последующее значительное снижение скорости выщелачивания определяется тем, что дальнейшее выщелачивание происходит лишь после диффузии радионуклидов изнутри цементного компаунда на его поверхность.

Таблица 5.18. Скорость выщелачивания ^{137}Cs из цементных компаундов.

| Марка образцов | Скорость выщелачивания Cs-137, г/см ² ·сут, через | | | | | |
|----------------|--|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| | 1 сут. | 7 сут. | 28 сут. | 60 сут. | 90 сут. | 150 сут. |
| 0.5КЦ-0.7Г | $5.7 \cdot 10^{-2}$ | $3.3 \cdot 10^{-3}$ | $1.3 \cdot 10^{-3}$ | $4.6 \cdot 10^{-4}$ | $2.5 \cdot 10^{-4}$ | $1.7 \cdot 10^{-4}$ |
| 65КЦ-0.7Г | $5.0 \cdot 10^{-2}$ | $3.2 \cdot 10^{-3}$ | $1.1 \cdot 10^{-3}$ | $4.5 \cdot 10^{-4}$ | $2.0 \cdot 10^{-4}$ | $1.6 \cdot 10^{-4}$ |
| 195КЦ-0.7Г | $4.1 \cdot 10^{-2}$ | $3.3 \cdot 10^{-3}$ | $1.1 \cdot 10^{-3}$ | $4.3 \cdot 10^{-4}$ | $2.0 \cdot 10^{-4}$ | $1.4 \cdot 10^{-4}$ |
| 65КШП-0.7Г | $2.0 \cdot 10^{-2}$ | $1.4 \cdot 10^{-3}$ | $5.0 \cdot 10^{-4}$ | $3.1 \cdot 10^{-4}$ | $1.6 \cdot 10^{-4}$ | $1.0 \cdot 10^{-4}$ |
| 65КГ-0.7Г | $2.3 \cdot 10^{-3}$ | $1.8 \cdot 10^{-4}$ | $8.8 \cdot 10^{-5}$ | $6.7 \cdot 10^{-5}$ | $4.3 \cdot 10^{-5}$ | $2.7 \cdot 10^{-5}$ |

Из данных, приведенных в табл. 5.18, следует, что выщелачиваемость ^{137}Cs из всех образцов с солесодержанием концентратов до 200 г/л, отвержденных портландцементом, уже через 2 месяца составляет менее $1 \cdot 10^{-3}$ г/см²·сут, т.е., согласно РД 95 104 97–93,

эти отвержденные продукты пригодны для захоронения в бетонных хранилищах.

Использование шлако-портландцемента вместо портландцемента при одинаковом солесодержании повышает водостойкость цементных компаундов и обеспечивает с учетом плотности компаундов снижение выщелачиваемости через 150 суток до значений не более $1 \cdot 10^{-4}$ г/см²·сут, что считается достаточно безопасным для захоронения в простейшие грунтовые могильники. При использовании же глиноземистого цемента водостойкость отвержденных продуктов повышается, по сравнению с портландцементом, почти в 10 раз. Кроме того, было установлено, что глинозёмистый цемент позволяет отверждать и кислотные ЖРО, тогда как портландцемент обеспечивает отверждение растворов со значениями водородного показателя (рН) не более 4. Полученные данные свидетельствуют о том, что по прочности фиксации радионуклидов рассматриваемые цементные компаунды не уступают битумным аналогам. Разработанная технология цементирования с добавками кембрийской глины обеспечивает получение отвержденных продуктов достаточно высокой экологической безопасности даже для захоронения непосредственно в грунт.

Для практической реализации разработанного технологического процесса отверждения концентратов ЖРО, получаемых на ММСУ, был разработан последний узел установки, позволяющей осуществлять весь технологический цикл автономной переработки ЖРО ТЯЭУ — модульная установка цементирования (МУЦ). Промышленные испытания МУЦ были проведены на концентратах ЖРО, образующихся при переработке на ММСУ ЖРО «НИТИ им. А. П. Александрова». Результаты исследования скорости выщелачивания ¹³⁷Cs из полученных компаундов приведены в табл. 5.19.

Таблица 5.19. Скорость выщелачивания ¹³⁷Cs из продуктов отверждения концентратов ЖРО стендовой ТЯЭУ, полученных при их переработке на ММСУ.

| Марка образца | Скорость выщелачивания ¹³⁷ Cs, г/см ² ·сут, через | | | | | | Коэффициент диффузии, см ² /сут |
|---------------|---|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|--|
| | 1сут | 7 сут | 28 сут | 60 сут | 90 сут | 150 сут | |
| Ц10И | $2.5 \cdot 10^{-2}$ | $3.8 \cdot 10^{-3}$ | $8.4 \cdot 10^{-4}$ | $2.8 \cdot 10^{-4}$ | $1.6 \cdot 10^{-4}$ | $7.4 \cdot 10^{-5}$ | $4.5 \cdot 10^{-6}$ |
| Ц31К | $2.4 \cdot 10^{-2}$ | $2.0 \cdot 10^{-3}$ | $2.6 \cdot 10^{-4}$ | $1.4 \cdot 10^{-4}$ | $1.1 \cdot 10^{-4}$ | $5.2 \cdot 10^{-5}$ | $1.1 \cdot 10^{-6}$ |

В соответствии с отечественными и международными требованиями для безопасного захоронения радиоактивных цементных блоков в типовых бетонных хранилищах выщелачиваемость радионуклидов на 150 сутки хранения не должна превышать по ^{137}Cs $1 \cdot 10^{-3}$ г/см²·сут. Из данных, приведенных в табл. 5.18, видно, что продукты отверждения концентратов ЖРО через 150 суток имеют выщелачиваемость на порядок и более ниже нормативных значений. Более того, считается, что цементные блоки с удельной активностью по ^{137}Cs до $3.7 \cdot 10^5$ Бк/кг и скоростью выщелачивания ^{137}Cs не более $1 \cdot 10^{-4}$ г/см²·сут могут храниться даже в простейших грунтовых могильниках (траншейного типа) без опасности загрязнения окружающего пространства. Таким образом, полученные цементные компаунды могут захораниваться не только в бетонные могильники, но и непосредственно в грунт.

Для безопасной транспортировки отверждённых радиоактивных отходов коэффициент диффузии D_c для цезия в материалах компаунда не должен быть более $1 \cdot 10^{-2}$ м²/с ($8.64 \cdot 10^{-4}$ см²/сут), тогда как в полученных продуктах отверждения этот показатель более чем на два порядка ниже (табл. 5.19). В тоже время, для продуктов цементирования концентратов ЖРО атомных электростанций D_c для ^{137}Cs имеют значения 10^{-3} см²/сут, а из продуктов битумирования $5 \cdot 10^{-6}$ см²/сут, т. е. по этому показателю полученные на основе концентратов ММСУ цементные компаунды не уступают битумным.

Максимальный выход радиоцезия в окружающую среду из отвержденных продуктов (с учетом периода полураспада 30 лет) за все время хранения (10 периодов полураспада, т. е. около 300 лет) наблюдается после первых 20 лет. Расчеты, проведенные с учетом поверхностного выщелачивания (растворения солей на поверхности блоков) показывают, что для 200-литровых цементных блоков выход радионуклидов составит не более 1.6% от исходной активности. В среднем переработка ЖРО на ММСУ с последующим отверждением радиоактивных концентратов приводит не только к уменьшению объема отходов в 47–63 раза, но и к снижению индекса их потенциальной опасности $I_{\text{по}}$ в 65–125 раз.

5.5.3. Устройство и основные характеристики модульной установки цементирования

Разработанная модульная установка цементирования предназначена для переработки концентратов ЖРО в подготовленное для захождения состояние путем включения их в неорганические вяжущие материалы (портландцемент, шлакопортландцемент и др.), отверждаемые внутри первичной упаковки — бочки. Установка состоит из двух модулей — транспортного и технологического, монтируемых на месте эксплуатации. Установка принята межведомственной комиссией в эксплуатацию в НИТИ им. А. П. Александрова и получила сертификат соответствия № РОСС RU С00943 № 0091971.

Безопасность работы установки обеспечивают системы радиационного и дозиметрического контроля КРБ и автоматизированная система технологического контроля. Автоматизированная система технологического контроля предназначена для автоматизации процесса получения цементного компаунда при отверждении ЖРО, обеспечения контроля и управления отдельными операциями процесса получения цементного компаунда и автоматизации дозирования ЖРО и исходных компонентов в узел смешения. Система КРБ обеспечивает измерение мощности дозы гамма-излучения от оборудования установки (баки приёма ЖРО и бочка) и на рабочих местах персонала, в диапазоне 10^{-5} – 1.0 Р/ч и измерение β -активности аэрозолей в воздухе рабочей зоны помещений в диапазоне от 25 до $1.25 \cdot 10^4$ Бк/м³, сбор измерительной информации от блоков детектирования на устройство УНО-17Р и выдачу звуковых и световых сигналов при превышении измеряемыми параметрами предупредительных и аварийных порогов.

При отверждении отходов в металлическую бочку подают из дозатора около 120 кг концентрата ЖРО. Затем из бункера питателем подают в бочку 150–200 кг цемента и 20 кг глины. В процессе подачи раствора и цемента производят перемешивание компонентов в бочке встроенной (неизвлекаемой) мешалкой с вертикальными лопастями. Время приготовления цементного компаунда составляет около 1 часа на 1 бочку. Работа оборудования при приготовлении компаунда осуществляется по желанию оператора в ручном или автоматическом режиме по заданной программе. Технические характеристики технологии цементирования представлены в табл. 5.20, а технологическая схема МУЦ приведена на рис. 5.16.

Таблица 5.20. Технические характеристики цементированья

| Наименование показателей | Значение показателей |
|--|---|
| Характеристика отверждаемых ЖРО: | |
| Радионуклидный состав концентратов | ^{60}Co , ^{90}Sr , ^{137}Cs сидр. |
| Суммарная объёмная активность, Бк/л | До $3.7 \cdot 10^5$ |
| солесодержание по балластным солям, г/л | до 200 |
| значения pH | 4–12 |
| температура рабочая, °С | 10–30 |
| Характеристики отвержденных цементных компаундов: | |
| выщелачиваемость цезия, г/см ² ·сут | $<1 \cdot 10^{-5}$ |
| прочность на сжатие, МПа | >5 |
| водостойкость (по прочности через 90 сут в воде), МПа | >5 |
| Характеристики МУЦ | |
| Производительность установки: | 100 |
| по исходному концентрату, м ³ /год | 134–794 |
| по цементному компаунду, м ³ /годбочек/час | 1 |
| Количество компонентов на цементирование одной бочки:- | |
| жидкого концентрата, л | 120 |
| цемента, кг | 180 |
| сорбирующих добавок, кг | 10 |
| Объем бочки, м ³ | 0.2 |
| Удельный вес цементного компаунда, кг/л | 1.8–2.0 |
| Номинальный рабочий объемемкости приёмаЖРО, м ³ | 0.7 |
| Номинальный рабочий объем мерника ЖРО, м ³ | 0.13 |
| Наименование показателей | Значение показателей |
| Номинальный рабочий объем бункера цемента, м ³ | 0.5 |
| Потребляемая электрическая мощность, кВт·ч | до 5 |
| Номинальная мощность привода мешалки, кВт·ч | 2.2 |
| Номинальная мощность привода питателя, кВт·ч | 2.1 |
| Усилие на рукоятке подъема бочки, кг | до 0.2 |
| Параметры питающей электрической сети напряжение, В | 220/380(+10/–20) |
| Габаритные размеры, мм, | |
| транспортный модуль | 3500×1350×2000 |
| технологический модуль | 3500×2600×2000 |
| Масса установки (нетто), кг, | |
| транспортный модуль | 1000 |
| технологический модуль | 2000 |
| Обороты мешалки, об/мин | 40 |

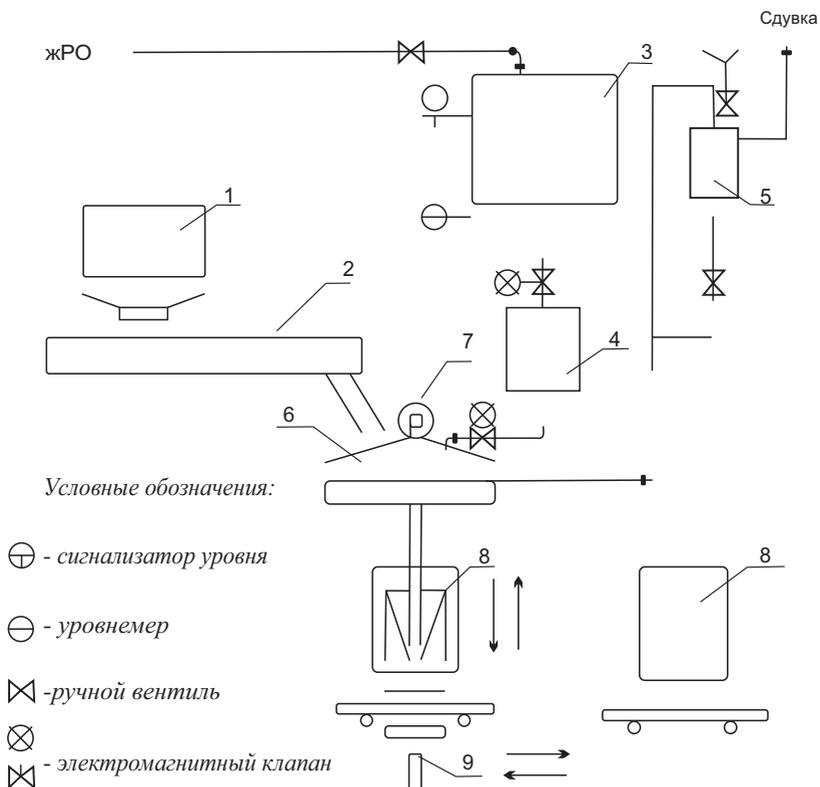


Рис. 5.16. Технологическая схема модульной установки цементирования

1—бункер цемента; 2—питатель-дозатор цемента; 3—бак приема ЖРО; 4—мерник-дозатор ЖРО; 5—гидрозатвор линии сдвухи; 6—узел загрузки; 7—мотор-редуктор; 8—бочка для цементного компаунда на ручной тележке; 9—подъемный стол.

Испытания окончательной версии МУЦ (рис. 5.17) в условиях базы обслуживания АПЛ подтвердили, что разработанная технология отверждения ЖРО полностью соответствует идее их автономной переработки и в сочетании с ММСУ обеспечивает решение проблемы в условиях мест базирования атомного флота.

По результатам испытаний 1-й версии МУЦ был разработан одно-модульный вариант установки МУЦ-С, который отличается меньшей в 1.5 раза массой, в 1.3 раза меньшей площадью под установкой, в 1.8 раза меньшей высотой и в 2 раза большей производительностью.

Технология отверждения радиоактивных концентратов ММСУ методом цементирования отличается технологической простотой, способностью включать большое количество ЖРО (до 40 % масс.) и ориентирована на солевой и радионуклидный состав этих концентратов.

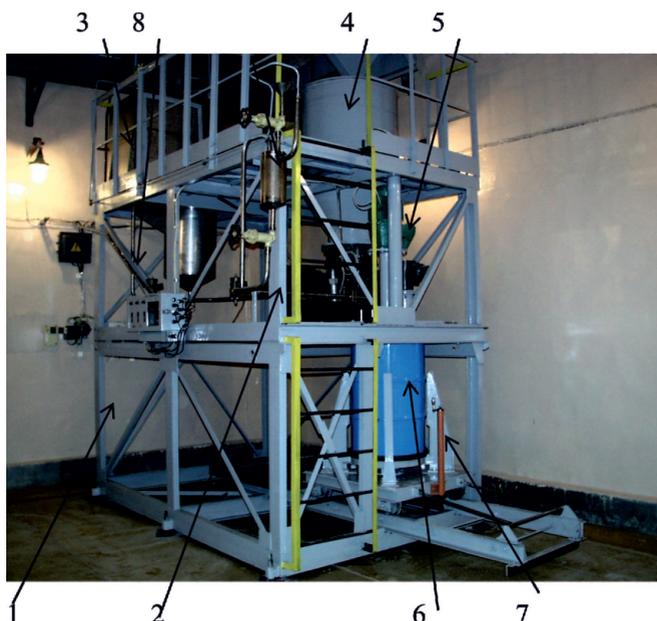


Рис. 5.17. Общий вид модульной установки цементирования концентратов ЖРО 1 — транспортный модуль; 2 — технологический модуль; 3 — ёмкость для приёма и дозирования; 4 — бункер для цемента; 5 — дозатор цемента; 6 — бочка; 7 — тележка; 8 — пульт управления.

Скорость выщелачивания радионуклидов из продуктов отверждения концентратов ММСУ через 90 суток составляет менее $1 \cdot 10^{-4}$ г/см²·сут, что на порядок ниже отечественных (РД 9510497–93) и международных нормативных требований для захоронения в типовые бетонные хранилища ТРО и позволяет захоранивать их даже в грунтовые могильники. По прочности фиксации радионуклидов, данные цементные компаунды не уступают битумным компаундам, широко применяемым в настоящее время для захоронения отходов промышленных АЭС, что дает основания для перехода отечественных баз атомного флота на автономную переработку ЖРО в непосредственной близости от мест их образования.

Литература к разделу 5 2 тома

1. Руководство по контролю радиоактивных отходов (РКО-94). МО РФ. С-Пб. 1995. С. 13–18.
2. *Москвин Л. Н., Епимахов В. Н., Олейник М. С., Прохоркин С. В., Епимахов Т. В.* Концепция автономной переработки жидких радиоактивных отходов транспортных ЯЭУ. Радиохимия. Т. 52. № 6. 2010. С. 519–523
3. *Москвин Л. Н., Епимахов В. Н.,* Переработка жидких радиоактивных отходов ЯЭУ на мобильных автономных очистных установках. Атомная Энергия. Т. 99. № 4. 2005. С. 283–289.
4. *Хитров Ю. А., Макарчук Т. Ф.* Особенности вводно-химического режима бассейнов выдержки отработавшего топлива атомных электростанций. // материалы Советско-французского семинара «Вопросы термомеханики радиационных формозменений». 1985. С. 10.
5. *Frysgen G. R.* Nature. 1962. V. 194, № 4826. Н. 45.
6. *Москвин Л. Н., Булыгин В. К., Епимахов В. Н.* и др. Способ очистки от радиоактивных примесей воды бассейнов выдержки ОТВС АЭС А.С. № 1679745 опубл. 23.01.97. Бюл. № 2.
7. *Шарыгин Л. Н., Моисеев В. Е., Муромский А. Ю.* Исследование дезактивации водного теплоносителя бассейнов выдержки АЭС селективным неорганическим сорбентом фосфатом титана // Радиохимия. Т. 36. Вып. 6. 1994. С. 510–513.
8. *Мамченко А. В., Якимова Т. И., Кривдин В. Г.* и др. Обессоливание воды ионитами // Химия и технология воды. Т. 11. № 11. 1989. С. 990–1011.
9. *Епимахов В. Н., Олейник М. С. Алешин А. М. Мысик С. Г.* Отверждение радиоактивно загрязненных иловых отложений промышленных водоёмов цементированием с сорбционными добавками. Радиохимия. Т. 52. № 6. 2010. С. 528–531.
10. *Епимахов В. Н., Олейник М. С.* Способ отверждение жидких радиоактивных отходов. Патент РФ № 2115963, опубл. 20.07.1998, бюл. № 20.
11. *Yepimakhov V. N., Oleynik M. S.* Technology for treatment of low-activity liquid radwastes from nuclear power installation, using ultrafiltration, reverse osmosis, ion exchange and cementation. Raioac-

- tive Waste Management: Commitment to The Future Environment. V. II, October 10–14, Antverp, Belgium 1999. P. 271–275.
12. *Василенко В. А., Ефимов А. А., Константинов Е. А., Епимахов В. Н., Степанов А. И., Степанов И. К.* Обращение с радиоактивными отходами в России и странах с развитой атомной энергетикой. Сборник под общей ред. В. А. Василенко. СПб.: ООО «НИЦ «Моринтех».2005.
 13. *Епимахов В. Н., Мартынов В. В., Олейник М. С.* Отверждение цементированием концентратов радиоактивно загрязнённых природных вод Атомная Энергия. Т. 87. Вып. № 4. 1999. С. 53–57.
 14. *Yrimakhov V.N., Oleynik M.S.* Technology for treatment of lowactivity liquid radwastes from nuclear power installation, using ultrafiltration, reverse osmotic, ion exchange and cementation Raioactive Waste Management: Commitment to The Future Environment. V. II, October 10–14, Antverp, Belgium 1999. P. 271–275.

Содержание

| | |
|---|----|
| Предисловие | 7 |
| Перечень использованных сокращений | 10 |
| Раздел 3. Общая коррозия сталей и ее проявление в контурах ЯЭУ и ТЭУ | 11 |
| Введение | 11 |
| 3.1. Внутриконтурная коррозия сталей на объектах атомной и тепловой энергетики | 16 |
| 3.1.1. Виды и механизмы коррозии конструкционных сталей при контакте с водными теплоносителями . . . | 16 |
| 3.1.2. Общие методические подходы к исследованию внутриконтурных коррозионных процессов | 23 |
| 3.2. Моделирование коррозионных процессов, происходящих в контурах ЯЭУ | 26 |
| 3.2.1. Исходные предпосылки моделирования внутриконтурных коррозионных процессов | 26 |
| 3.2.2. Автоклавное моделирование коррозионных процессов в замкнутой системе «сталь — водный теплоноситель» | 27 |
| 3.2.3. Потенциометрическое титриметрическое моделирование гидролитических превращений продуктов коррозии в водных теплоносителях [29] . . | 32 |
| 3.3. Методы исследования процесса общей коррозии и химических превращений продуктов коррозии | 40 |
| 3.3.1. Радиохимические методы исследования массопереноса продуктов коррозии в замкнутой системе «сталь — водные растворы» [29, 41] | 40 |
| 3.3.2. Методики вещественного анализа продуктов гидролиза ионных форм железа и легирующих элементов [37–40] | 44 |
| 3.3.2.1. Предпосылки необходимости методик вещественного анализа | 44 |
| 3.3.2.2. Фотометрическая методика исследования гидролитических превращений железа (III) | 47 |
| 3.3.2.3. Гель-хроматографическая идентификация продуктов гидролитической полимеризации | |

| | |
|--|----|
| Fe(III) и препаративное выделение полимеров | 50 |
| 3. 4. Химические превращения продуктов коррозии сталей на разных стадиях коррозионного процесса. | 53 |
| 3.4.1. Превращения на стадии ионизации корродирующих металлов | 53 |
| 3.4.2. Взаимосвязь химических превращений корродирующего металла с электрохимическими параметрами процесса коррозии [71, 72]. | 60 |
| 3.4.3. Гидролитические превращения продуктов коррозии . | 65 |
| 3.4.4. Гидролитические превращения в смешанных растворах ионов Fe(III) и металлов, входящих в стали в качестве легирующих добавок или вводимых в теплоносители в качестве специальных добавок . . | 67 |
| 3.4.5. Образование твёрдофазных форм продуктов коррозии в системе «сталь — водный теплоноситель» [18, 20, 29, 57]. | 73 |
| 3.4.5.1. Образование твёрдых фаз продуктов коррозии в условиях восстановительных ВХР. | 73 |
| 3.4.5.2. Образование твёрдых фаз продуктов коррозии в условиях окислительных ВХР | 76 |
| 3.4.6. Теоретические и практические следствия представлений об общей коррозии сталей как многоступенчатом процессе химических превращений входящих в её состав металлов. | 84 |
| 3.5. Направленное окислирование внутриконтурных поверхностей, как новый подход к защите от коррозии на объектах тепловой и атомной энергетики. | 88 |
| 3.5.1. Пассивация и окислирование сталей, как методы защиты от коррозии | 88 |
| 3.5.2. Диффузионная модель массообмена в системе «сталь — водный теплоноситель» и процесс направленного окислирования сталей путем модификации составов контактирующих со сталями растворов железа | 92 |
| 3.5.2.1. Осуществление «умеренного» растворения сталей | 92 |

| | |
|--|-----|
| 3.5.2.2. Создание условий для формирования оптимального химического состава форм существования продуктов коррозии в диффузионной области теплоносителя | 105 |
| 3.5.2.3. Осуществление «блокирования» «активных центров» растворения. | 107 |
| 3.5.2.4. Создание оптимальных условий для роста оксидных пленок и оценка качества их защитных свойств | 109 |
| 3.6. Коррозионный мониторинг на ЯЭУ. | 115 |
| 3.6.1. Концепция коррозионного мониторинга ЯЭУ. | 115 |
| 3.6.2. Методическое, инструментальное и программное обеспечение коррозионного мониторинга на ЯЭУ . . . | 121 |
| 3.6.2.1. Общие подходы к методическому обеспечению коррозионного мониторинга. . . | 121 |
| 3.6.2.2. Пробоотбор при проведении коррозионного мониторинга. | 122 |
| 3.6.2.3. Определение дисперсного состава продуктов коррозии. | 126 |
| 3.6.3. Результаты проведения коррозионного мониторинга на ЯЭУ различных типов и назначений. | 131 |
| 3.6.3.1. Состав взвесей и рыхлых отложений продуктов коррозии. | 131 |
| 3.6.3.2. Состав плотно сцеплённых с металлом плёнок. | 133 |
| Литература к Разделу 3 2 тома | 140 |
| Раздел 4. Химические технологии предотвращения и нивелирования негативных последствий процесса общей коррозии в контурах ЯЭУ. | 155 |
| 4.1. Направленное окислирование в химических технологиях послемонтажных и послеремонтных промывок контуров ЯЭУ и ТЭУ | 155 |
| 4.1.1. Послемонтажные и послеремонтные промывки внутриконтурного оборудования и способы повышения их эффективности | 155 |
| 4.1.2. Опыт промышленного применения направленного окислирования внутриконтурных поверхностей | |

| | |
|--|-----|
| растворами комплексонов [5, 6] | 157 |
| 4.1.3. Направленное окислирование внутриконтурных стальных поверхностей растворами комплексов железа (III) с оксигиандами и опыт его практического применения | 160 |
| 4.1.4. Опыт промышленного применения направленного окислирования внутриконтурных поверхностей растворами окислителей (O_2 , H_2O_2 , HNO_3) | 168 |
| 4.1.4.1. Нейтральный кислородный водно-химический режим (НКВР) | 168 |
| 4.1.4.2. Предпусковые промывки контуров | 174 |
| 4.2. Очистка 1-х контуров ЯЭУ от радиоактивных загрязнений | 178 |
| 4.2.1. Общие предпосылки поиска способов повышения эффективности технологий удаления радиоактивных загрязнений из 1-х контуров ЯЭУ | 178 |
| 4.2.2. Усовершенствованные варианты технологий дезактивации оборудования АЭС и ТЯЭУ | 189 |
| 4.2.2.1. Технология дезактивации КМПЦ РБМК-1000 | 189 |
| 4.2.2.2. Малоотходная технология дезактивации первых контуров ТЯЭУ | 194 |
| 4.2.3. Технология безреагентной «дезактивации на ходу» . . | 202 |
| 4.2.3.1. Общие подходы к выбору условий «дезактивации на ходу» | 202 |
| 4.2.3.2 «Дезактивации на ходу» с выведением взвешенных форм продуктов коррозии из теплоносителей на штатных ионообменных фильтрах. | 204 |
| 4.2.3.3. «Дезактивация на ходу» с выведением АПК на термостойких неорганических фильтрующих материалах | 207 |
| 4.2.3.4. Общие следствия результатов испытаний дезактивации «на ходу» с выделением ПК на ионообменных и высокотемпературных фильтрах. | 211 |
| 4.3. Технология очистки теплоносителей от взвесей ПК методом высокоградиентной магнитной фильтрации | 211 |

| | |
|--|-----|
| 4.3.1. Магнитная фильтрация. История вопроса | 211 |
| 4.3.2. Обоснование подходов к разработке ВГМФ для очистки водных сред от взвесей ПК в атомной энергетике | 214 |
| 4.3.3. Математическое моделирование процесса высокоградиентной магнитной фильтрации | 221 |
| 4.3.3.1. Физическая модель и учитываемые в расчётной программе параметры процесса . | 221 |
| 4.3.3.2. Моделирование процесса выделения магнитных частиц из водных сред | 226 |
| 4.3.4. Разработка конструкций ВГМФ и проведение их испытаний на объектах атомной и тепловой энергетики | 232 |
| 4.3.4.1. Разработка конструкций ВГМФ на постоянных магнитах. | 232 |
| 4.3.4.2. Проведение опытно промышленных испытаний ВГМФ на ЯЭУ | 238 |
| 4.3.4.3. Проведение испытаний ВГМФ на объектах тепловой энергетики | 243 |
| 4.4. Усовершенствованная технология очистки парогенераторов АЭС с ВВЭР от железооксидных медьсодержащих отложений | 244 |
| 4.4.1. Проблема и подходы к ее решению | 244 |
| 4.4.2. Рецептуры растворов для удаления железооксидных медьсодержащих отложений с поверхностей ПГ | 251 |
| 4.4.3. Рецептуры растворов для удаления отложений оксидов железа и меди с теплопередающих поверхностей энергетического оборудования и опыт их применения на объектах атомной энергетики | 254 |
| 4.4.4. Обоснование выбора наиболее эффективных рецептур промывных растворов для отмытки парогенераторов | 267 |
| 4.4.5. Выбор технологических режимов растворения отложений на поверхностях ПГ новыми рецептурами в условиях, имитирующих расхолаживание реакторной установки. | 275 |
| 4.4.6. Практические рекомендации по совершенствованию | |

| | |
|--|-----|
| технологий промывки ПГ со стороны 2-х контуров . . | 284 |
| Литература к Разделу 4 2 тома | 286 |
| Раздел 5. Химические технологии переработки ЖРО, образующихся на транспортных ЯЭУ | 302 |
| Введение. Технологии обращения с радиоактивными отходами и их место в кругу радиохимических проблем атомной энергетики | 302 |
| 5.1. Формирование радионуклидного и химического состава ЖРО транспортных ЯЭУ | 303 |
| 5.1.1. Формирование радионуклидного состава ЖРО ТЯЭУ | 303 |
| 5.1.2. Формирование химического состава ЖРО | 309 |
| 5.2. Концепция автономной переработки ЖРО ТЯЭУ и ее обоснование | 313 |
| 5.3. Сорбционная технология очистки от радионуклидов ЖРО и отдельно водных сред, входящих в их состав | 315 |
| 5.3.1. Сорбционная технология рециркуляционной очистки от радионуклидов воды БВ ОТВС | 315 |
| 5.3.2. Сорбционная технология очистки маломинерализованных природных и сбросных вод | 320 |
| 5.3.3. Сорбционные технологии очистки ЖРО на природных сорбентах | 321 |
| 5.4. Комбинированная мембранно-сорбционная технология переработки ЖРО ТЯЭУ | 324 |
| 5.4.1. Выбор общей схемы технологического мембранносорбционного процесса выделения радионуклидов | 324 |
| 5.4.2. Общая схема и отдельные модули мембранно- сорбционной установки для переработки ЖРО и их характеристики | 325 |
| 5.4.3. Результаты испытаний ММСУ на ЖРО наземного стенда-прототипа транспортной ЯЭУ | 333 |
| 5.4.4. Испытания ММСУ на ЖРО ТЯЭУ ВМФ | 338 |
| 5.5. Автономная технология цементирования концентратов ММСУ | 343 |
| 5.5.1. Исходные предпосылки создания технологии отверждения концентратов ЖРО ТЯЭУ | 343 |

| | |
|--|-----|
| 5.5.2. Отработка технологии отверждения на концентратах, полученных при переработке ЖРО ТЯЭУ на ММСУ [11–13] | 344 |
| 5.5.3. Устройство и основные характеристики модульной установки цементирования | 351 |
| Литература к разделу 5 2 тома | 355 |

Научное издание

**ХИМИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ
АТОМНОЙ ЭНЕРГЕТИКИ
И ИХ РЕШЕНИЯ**

**По идеям и под руководством
проф. Л. Н. Москвина**

Том 2

**Химико-технологические аспекты
эксплуатации ЯЭУ**

Компьютерная верстка: *Мещерин В. В.*
Подготовка рисунков: *Чаплыгин И. А.*

ООО «ИЗДАТЕЛЬСТВО ВВМ»
VVM PUBLISHING LLC
+7-901-306-62-54
vmpub@yandex.ru
vmpub.ru

Подписано в печать 02.05.2024. Формат 60 × 84 ¹/₁₆.
Бумага офсетная. Гарнитура Times. Печать цифровая.
Усл. печ. л. 21,16. Тираж 66 экз. Заказ № 2224.

Отпечатано в Издательстве ВВМ.
198095, Санкт-Петербург, ул. Швецова, 41.