



(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 190 268** ⁽¹³⁾ **C2**
(51) МПК⁷ **G 21 C 15/28, 19/307**

РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО
ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ**

(21), (22) Заявка: 2000124648/06, 27.09.2000
(24) Дата начала действия патента: 27.09.2000
(46) Дата публикации: 27.09.2002
(56) Ссылки: RU 2120143 C1, 26.03.1996. SU 277126 A1, 18.04.1977. RU 2107956 C1, 27.03.1998. GB 1047333 A, 02.11.1966. GB 1137616 A, 27.12.1968. FR 2394151 A, 05.01.1979.
(98) Адрес для переписки:
188540, Ленинградская обл., г. Сосновый Бор,
Ленинградская АЭС, и.о. главного инженера
ЛАЭС О.Г.Черникову

(71) Заявитель:
Государственное предприятие Ленинградская
атомная электростанция им. В.И.Ленина,
Закрытое акционерное общество
Научно-производственное объединение
"Энергоатоминвент"
(72) Изобретатель: Лебедев В.И.,
Шмаков Л.В., Черников О.Г., Тишков
В.М., Москвин Л.Н., Анискин Ю.Н., Феофанов
В.Н., Козлов В.А., Черкашов Ю.М., Чабак
А.Ф., Белоус В.Н., Бурлаков Е.В.
(73) Патентообладатель:
Государственное предприятие Ленинградская
атомная электростанция им. В.И.Ленина,
Закрытое акционерное общество
Научно-производственное объединение
"Энергоатоминвент"

(54) СПОСОБ ПОДДЕРЖАНИЯ ВОДНО-ХИМИЧЕСКОГО РЕЖИМА ЭНЕРГЕТИЧЕСКОЙ УСТАНОВКИ

(57)
Изобретение относится к области
теплоэнергетики, а именно к технологии
энергетических установок (АЭС и ТЭЦ) с
водным теплоносителем, и может быть
использовано в технологии поддержания их
водно-химического режима. Сущность
изобретения: способ включает операцию
дозирования в теплоноситель водного
раствора, содержащего алюминат щелочного
металла, взятого из группы литий, натрий,
калий с концентрацией $1 \cdot 10^{-2}$ -1,0 моль/л, и
гидроокись соответствующего щелочного
металла с концентрацией не менее

$1 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Раствор дозируют в
высокотемпературную часть тракта
теплоносителя. Соотношение молярных
концентраций между алюминием и
двухвалентным железом более 2.
Технический результат - совершенствование
способа, повышение надежности управления
процессом дозирования
реакционно-способного алюминия в контура
АЭС и ТЭЦ, улучшение радиационной
обстановки на АЭС и эффективное
подавление общей и локальных видов
коррозии конструкционных материалов АЭС и
ТЭЦ. 1 з.п. ф-лы, 2 табл.



(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 190 268** ⁽¹³⁾ **C2**
(51) Int. Cl.⁷ **G 21 C 15/28, 19/307**

RUSSIAN AGENCY
FOR PATENTS AND TRADEMARKS

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21), (22) Application: 2000124648/06, 27.09.2000

(24) Effective date for property rights: 27.09.2000

(46) Date of publication: 27.09.2002

(98) Mail address:
188540, Leningradskaja obl., g. Sosnovyj
Bor, Leningradskaja AEhS, i.o. glavnogo
inzhenera LAEhS O.G.Chernikovu

(71) Applicant:
Gosudarstvennoe predpriyatje Leningradskaja
atomnaja ehlektrostantsija im. V.I.Lenina,
Zakrytoe aktsionernoe obshchestvo
Nauchno-proizvodstvennoe ob"edinenie
"Ehnergoatominvent"

(72) Inventor: Lebedev V.I.,
Shmakov L.V., Chernikov O.G., Tishkov
V.M., Moskvina L.N., Aniskin Ju.N., Feofanov
V.N., Kozlov V.A., Cherkashov Ju.M., Chabak
A.F., Belous V.N., Burlakov E.V.

(73) Proprietor:
Gosudarstvennoe predpriyatje Leningradskaja
atomnaja ehlektrostantsija im. V.I.Lenina,
Zakrytoe aktsionernoe obshchestvo
Nauchno-proizvodstvennoe ob"edinenie
"Ehnergoatominvent"

(54) **METHOD FOR MAINTAINING POWER INSTALLATION WATER CHEMISTRY**

(57) Abstract:

FIELD: thermal engineering; nuclear and thermal power plants using water as coolant. SUBSTANCE: method includes dosing coolant with aqueous solution incorporating alkali metal aluminate taken out of group: lithium, sodium, potassium of $1 \cdot 10^{-2}$ - $1,0$ mole/l concentration and hydroxide of respective alkali metal of at least $1 \cdot 10^{-3}$ mole/l concentration. Solution is dosed in

high-temperature section of coolant path. Ratio of molar concentrations of aluminum and bivalent iron is over 2. Such method of dosing reactant aluminum in circuits of nuclear and thermal power plants ensures reliable process control and effective suppression of general and local corrosion of power plant structural materials. EFFECT: enhanced reliability of corrosion protection and radiation situation control about power plant environment. 2 cl, 2 tbl, 2 ex

Изобретение относится к области теплоэнергетики, а именно к технологии энергетических установок (АЭС и ТЭЦ) с водным теплоносителем, и может быть использовано в технологии поддержания их водно-химического режима.

Основными задачами водно-химического режима АЭС и ТЭЦ являются поддержание нормируемых показателей теплоносителя по величине pH и электропроводности, допустимое содержание примесей, снижение общей и локальных видов коррозии конструкционных материалов и скорости образования отложений на теплопередающих поверхностях, а также улучшение радиационной обстановки на АЭС.

Известен способ организации окислительно-восстановительного водно-химического режима установок типа ВВЭР, заключающийся в дозировании в теплоноситель добавок гидразина [1]. В этом случае при повышении общей концентрации радиоактивных продуктов коррозии в теплоносителе наблюдается снижение уровня радиоактивного загрязнения внутренних поверхностей контуров. Недостатком этого способа является жесткое требование по поддержанию концентраций термически неустойчивого гидразина в теплоносителе в достаточно узком интервале. Выход за пределы этого интервала приводит либо к повышенному радиационному загрязнению внутренних поверхностей контура, либо вызывает повышенную коррозию циркониевого сплава.

Известен способ организации водно-химического режима, предусматривающий введение в теплоноситель ионов цинка. Дозирование ионов цинка приводит к снижению скорости образования на греющих поверхностях шпинельных структур, содержащих кобальт, способствует снижению скорости образования

⁶⁰Со на этих поверхностях, уменьшению его выхода в теплоноситель и снижению уровня радиоактивных загрязнений поверхностей контура. Однако эта корректирующая добавка не снижает скорость общей и локальных видов коррозии и скорость образования отложений на греющих поверхностях. Водно-химический режим с добавкой цинка применяется за рубежом на АЭС кипящего типа. Ведутся работы по внедрению этого режима на АЭС с водой под давлением [2]. В работе [3] показано, что возможным путем снижения кобальтовой активности является повышение отношения концентрации растворенных форм железа и никеля. Было установлено, что концентрации железа и никеля ($Fe/Ni > 2$) приводит к резкому снижению удельной активности теплоносителя и уменьшению уровней радиоактивного загрязнения внутренних поверхностей контура. В работе [4] было установлено, что дозирование реакционно-способного алюминия в контур существенно улучшает радиационную обстановку.

Аналогом заявляемого способа дозирования алюминия в контура АЭС и ТЭЦ является способ организации водно-химического режима с дозированием алюминия, описанный в патенте РФ [5]. Данный способ заключается в дозировании в теплоноситель в качестве корректирующей

добавки реакционно-способного алюминия и поддержании его молярной концентрации по отношению к молярной концентрации двухвалентного железа в соотношении более 2. Введение реакционноспособного алюминия способствует образованию в теплоносителе алюминатов железа, растворимость которых существенно выше растворимости железосодержащих соединений и ферритов. При наличии в теплоносителе реакционноспособного алюминия и двухвалентного железа наблюдается преимущественное образование алюминатов вместо магнетита и гематита. Одновременно вместо ферритов, включающих ионы двухвалентных металлов (кобальт, цинк, никель и т.д.), образуются преимущественно алюминаты, включающие эти ионы. Перераспределение железа, ионов двухвалентных металлов и радионуклидов между алюминиевыми и железо-окисными формами способствует снижению образования отложений на греющих поверхностях. Кроме того, дозирование алюминия в контура АЭС и ТЭЦ приводит к уменьшению скоростей общей и локальных видов коррозии. Дозирование алюминия осуществляют за счет естественной коррозии (электрохимического растворения) алюминия при пропускании теплоносителя через систему, содержащую металлический алюминий или его сплав.

Данный способ обладает следующими недостатками:

1. Сложность технологического осуществления процесса дозирования, так как из-за низкой скорости растворения алюминия (сплавов алюминия) узел дозирования должен включать в себя несколько крупногабаритных фильтров-дозаторов.

2. Сложность осуществления контролируемого регулирования дозирования алюминия в теплоноситель и сложность автоматизации этого процесса, так как скорость растворения алюминия или его сплавов зависит от множества факторов (pH среды, температура, содержание кислорода и расход теплоносителя через фильтр-дозатор).

3. В процессе растворения алюминия в фильтрах-дозаторах образуется малорастворимая гидроокись алюминия, которая в результате процесса дегидратации переходит в неактивные формы. Это приводит к необходимости существенного увеличения производительности узла дозирования для обеспечения в теплоносителе необходимой концентрации реакционноспособного алюминия.

Задачи, решаемые изобретением, заключаются в совершенствовании способа, повышении надежности управления процессом дозирования реакционноспособного алюминия в контура АЭС и ТЭЦ, улучшении радиационной обстановки на АЭС и эффективного подавления общей и локальных видов коррозии конструкционных материалов АЭС и ТЭЦ.

Сущность изобретения состоит в том, что в способе поддержания водно-химического режима энергетической установки, включающем операции дозирования алюминия в теплоноситель и поддержания молярных концентраций между алюминием и двухвалентным железом более 2, предложено

в теплоноситель дозировать водный раствор, содержащий алюминат щелочного металла, взятого из группы литий, натрий, калий с концентрацией $1 \cdot 10^{-2}$ -1,0 моль/л, и гидроокись соответствующего щелочного металла с концентрацией не менее $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Кроме того, предложено раствор дозировать в высокотемпературную часть тракта теплоносителя.

Использование водных растворов алюминатов лития, натрия и калия для дозирования в теплоноситель алюминия обусловлено следующими причинами. Основным преимуществом лития является его высокая эффективность по подавлению локальных видов коррозии и невозможность их протекания при высоких концентрациях лития по щелочному механизму. Однако при его активации в нейтронном потоке образуется тритий по реакции ${}^6\text{Li}(n, \alpha){}^3\text{H}$, что может привести к ухудшению экологической обстановки. Самым общедоступным и дешевым щелочным металлом является натрий. Однако при его активации в нейтронном потоке по реакции ${}^{23}\text{Na}(n, \gamma)$ образуется короткоживущий изотоп ${}^{24}\text{Na}$, который может влиять на систему контроля герметичности оболочек твэлов (КГО). Таким образом, наиболее целесообразно дозировать алюминаты лития и натрия во вторые контура АЭС с ВВЭР и ТЭЦ. Наиболее безопасным при активации в нейтронном потоке является калий. Образующийся по реакции ${}^{39}\text{K}(n, \gamma){}^{40}\text{K}$ долгоживущий изотоп входит в природную смесь изотопов калия, является слабым β -излучателем и не представляет экологической опасности. Поэтому дозирование алюмината калия возможно в первый контур АЭС с ВВЭР и КМПЦ АЭС с РБМК. Нижняя граница концентрации щелочи в растворе определяется величиной pH полного растворения гидроокиси алюминия ($\text{pH} > 10,8$). При концентрации щелочи менее $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л алюминаты щелочных металлов частично гидролизуются. Нижняя граница концентрации алюмината в растворе определяется величиной подщелачивания теплоносителя при гидролизе алюмината. Нормами качества теплоносителя АЭС с бескоррекционным водно-химическим режимом не допустимо превышение pH теплоносителя выше 8, поэтому вся дозируемая в контур щелочь должна выводиться на системах очистки. Отсюда следует, что чем меньше концентрация свободной щелочи в дозируемом растворе, тем меньше нагрузка на системы очистки. При концентрации алюмината в растворе $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л, а щелочи $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л, избыток свободной щелочи не превышает 10% (при концентрации алюмината $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л избыток щелочи 100%). Верхняя граница концентрации алюмината в растворе определяется растворимостью алюминатов щелочных металлов в воде. Дозирование алюминия в высокотемпературную часть конденсатно-питательного тракта теплоносителя более предпочтительно, так как при взаимодействии реакционноспособного алюминия с ионами двухвалентных металлов (Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} ,

Mn^{2+} и др.) при низкой температуре образуются плохо растворимые алюминаты данных металлов, которые осаждаются на низкотемпературных участках контура, что приводит к увеличению поступления щелочи в контур. Узел дозирования алюминийсодержащих растворов для осуществления данного способа прост и представляет собой емкость с дозируемым раствором и насос-дозатор.

Пример 1. Определение стационарной концентрации алюминия в воде в зависимости от эффективности работы системы очистки проводилось на стенде, имитирующем гидравлические параметры реакторной установки РБМК-1000. Стенд представлял собой циркуляционный контур с баком емкостью 20 л (расход воды 200 л/ч) и байпасную линию с насыпным катионообменным фильтром с засыпкой КУ-2-8 час (расход на очистку 10 л/ч). Предварительные эксперименты показали, что эффективность очистки воды от алюминия на насыпном фильтре не превышает 5%, в то время как эффективность очистки от щелочи приближается к 100%. Для варьирования степенью очистки фильтра от алюминия на байпасной линии после фильтра был предусмотрен слив фильтрата. Эксперименты проводились при 25°C. Дозирование алюминия ($G_{\text{Al}} = 0,3$ мг/ч) путем введения водного раствора алюмината натрия с концентрацией $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л и NaOH $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л ($G = 1$ мг/ч) и подпиточной воды (в зависимости от величины слива фильтрата) проводилось в бак циркуляционного контура. При этом pH воды в циркуляционном контуре к концу испытаний не превышал значения 8. Пробы воды для определения концентрации алюминия и pH отбирались раз в 2 ч из бака циркуляционного контура. Время установления стационарной концентрации алюминия составило ~20 ч. В таблице 1 представлены экспериментальные данные по стационарной концентрации алюминия в теплоносителе в зависимости от эффективности очистки воды от алюминия. Как видно из таблицы 1, необходимая концентрация реакционноспособного алюминия (20-50 мг/л) достигается без превышения нормируемой величины pH (не более 8) даже при практически полном выведении алюминия системами очистки. Таким образом, данный способ дозирования алюминия в теплоноситель может быть реализован на АЭС и ТЭЦ.

Пример 2. В лабораторных условиях изучалось влияние алюминия на величину отложений на греющих поверхностях. Для этого использовали стенд, имитирующий гидравлические параметры реакторной установки РБМК-1000 (см. пример 1), включающий индикатор скорости образования отложений продуктов коррозии на тепловыделяющих поверхностях.

Модельный раствор имел показатели:
Электропроводность, мксм/см - $10 \pm 1,0$
pH - $6 \pm 0,2$

Общая концентрация железа, мг/л - 50 ± 2

Общая концентрация алюминия, мг/л - 100 ± 5

Скорость образования отложений определяли при расходе 200 л/ч, тепловом потоке 2,8 МВт/м². Время накопления

практически определяемых количеств окисных отложений составляло не более 20 ч.

Было установлено, что в замкнутой системе скорость образования отложений на греющей поверхности уменьшается со временем. В таблице 2 приведены данные по влиянию дозирования алюминия и продуктов анодного растворения стали Ст.20 в воду указанного выше состава. Как видно из таблицы 2, дозирование алюминия в контур приводит к резкому снижению величины отложений (примерно в 5 раз), по способу-аналогу - в 3 раза.

Преимущества данного способа по сравнению с аналогом:

- упрощение способа дозирования реакционноспособного алюминия в теплоноситель;
- возможность автоматизации процесса дозирования;
- значительное улучшение радиационной обстановки на АЭС;
- эффективность подавления общей и локальных видов коррозии конструкционных материалов АЭС и ТЭЦ.

Источники информации

1. В. И. Пашевич. Доклад на Всесоюзной конференции по водно-химическим режимам и химии теплоносителей АЭС. Л., 1978.

2. Hading J. H. Modelling the effect of zinc addition on the uptake of cobalt by oxide films in PWRs. Water Chemistry of

Nuclear Reactor systems, 7, BNES, 1996.

3. Otsumi K. Operating Exsperience on Radiation Reduction in the Latest BWRs - 1988, JAIF International conference on water chemistry in NPP - Operational Exsperience and Now Technology for management. April 1988, Tokio.

4. А.Ф.Чабак. Доклад на 2-й Всероссийской конференции "Физико-химические процессы при селекции атомов и молекул" - Возможность использования новых комплексных соединений металлов при корректировке теплоносителя АЭС, 1996.

5. Патент РФ 2120143 от 26.03.96. Способ организации водно-химического режима - аналог.

Формула изобретения:

1. Способ поддержания водно-химического режима энергетической установки путем дозирования в теплоноситель водного раствора, содержащего алюминат щелочного металла, взятого из группы литий, натрий, калий с концентрацией $1 \cdot 10^{-2}$ - 1,0 моль/л и гидроокись соответствующего щелочного металла с концентрацией не менее $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л при отношении молярных концентраций между алюминием и двухвалентным железом более 2.

2. Способ по п. 1, отличающийся тем, что раствор дозируют в высокотемпературную часть тракта теплоносителя.

Таблица 1

Эффективность очистки от алюминия, %	Стационарная концентрация алюминия, мкг/л
0,2	160
0,3	120
0,4	90
0,5	72
0,6	55
0,7	51
0,8	45
0,9	38
1,0	30

Таблица 2

Наименование эксперимента	Концентрация дозируемого металла, мкг/л	Скорость отложения, мкг/см ² час
Отсутствие дозирования	-	5,0
Дозирование продуктов анодного растворения стали Ст.20	600	90
Дозирование алюминия	100	1,0