

CRUD对压水堆硼析出影响的分析模型及其应用

阮天鸣, 胡艺嵩

中广核研究院有限公司, 广东 深圳

收稿日期: 2022年8月2日; 录用日期: 2022年9月1日; 发布日期: 2022年9月8日

摘要

从20世纪90年代起, 许多在运压水堆核电站相继出现污垢引起的轴向功率偏移(CRUD Induced Power Shift, CIPS), 严重影响反应堆的安全运行。运行经验表明, 该现象与硼在燃料表面污垢(Chalk Rivers Unidentified Deposit, CRUD)中的析出密切相关。为了研究CRUD对硼析出影响的机理, 本工作基于热工水力理论基础建立了CRUD引起的硼析出模型, 并利用分析软件CAMP5IS对比了使用天然硼和富集硼作为一回路添加剂对某压水堆CIPS风险的影响程度。结果表明, 相对与天然硼, 采用富集硼作为一回路添加剂虽然会降低堆内硼元素的析出总量, 但在循环寿期末硼10的析出量不降反增。由于硼元素中的硼10才会对燃料组件局部功率产生实质性的影响, 因此使用富集硼并不一定能够降低压水堆发生CIPS的风险。

关键词

压水堆, 污垢引起的轴向功率偏移, 热工水力, 硼析出, 富集硼

A Model of CRUD Impact on PWR Boron Precipitation and Its Application

Tianming Ruan, Yisong Hu

China Nuclear Power Technology Research Institute, Shenzhen Guangdong

Received: Aug. 2nd, 2022; accepted: Sep. 1st, 2022; published: Sep. 8th, 2022

Abstract

Since the 1990s, axial offset anomaly occurred in many pressurized water reactors, which seriously hindered the operation safety of these reactors. Operating experience indicated that this

phenomenon has strong relation between the boron precipitation inside fuel CRUD (Chalk Rivers Unidentified Deposit). In order to analyze the impact of boron precipitation on axial power offset, a model is carried out based on thermal hydraulic theory, and the comparison between nature boric acid and enriched boric acid's effect on axial offset anomaly has been simulated by CAMPSIS, a crud analysis software. The results show that although the total amount of boron precipitation will be less when enriched boron acid is used in the primary circuit, the total amount of boron-10 precipitation will be higher at the end of the cycle. Since boron-10 has the essential influence of fuel assemblies local power, the application of enriched boric acid might not be able to reduce the risk of axial offset anomaly.

Keywords

Pressurized Water Reactor, CRUD Induced Power Shift, Thermal Hydraulic, Boron Precipitation, Enriched Boric Acid

Copyright © 2022 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

从 20 世纪 90 年代起,许多在运压水堆核电站相继出现污垢引起的轴向功率偏移(Crud Induced Power Shift, CIPS)现象,研究表明,该现象与硼在燃料组件表面腐蚀产物中的析出密切相关[1]。压水堆一回路中的合金材料,如蒸汽发生器采用的镍基合金和一回路主管道采用的不锈钢,在高温高压的一回路水环境中会发生腐蚀,释放出腐蚀产物,其主要成分是镍和铁。腐蚀产物进入冷却剂后,随着冷却剂迁移至一回路各处,在过冷沸腾的作用下沉积在燃料包壳表面形成污垢(Chalk Rivers Unidentified Deposit, CRUD)。CRUD 通常为疏松多孔的形貌,这使得冷却剂中的硼酸能够在 CRUD 内部富集并析出。由于硼元素中的同位素硼 10 具有较大的热中子吸收截面,能有效吸收冷却剂中的热中子。因此在硼析出的区域中子通量会降低,引起堆芯功率分布不均,严重时引起 CIPS。

在反应堆中使用富集硼作为一回路的化学补偿控制手段,可有效降低主流体硼酸浓度,提高一回路冷却剂 pH 值,缓解结构金属材料的腐蚀;同时降低调节一回路冷却剂 pH 值的碱化剂(如 LiOH 溶液)浓度,减轻锆合金的腐蚀;还可以加深燃耗,提高核电站的经济效益[2]。由于富集硼的优势,已有电厂采用富集硼替代天然硼作为一回路添加剂[3]。

同位素硼 10 才是影响燃料组件局部功率的根本因素,因此不论是使用富集硼还是天然硼,最终关注的都是硼 10 在 CRUD 中的析出总量。本文提出了一种由微尺度沸腾、硼析出以及物理吸附模型组成的热工水力模型,用于模拟硼元素核同位素硼 10 在 CRUD 中的析出过程。中广核研究院自主开发的污垢分析软件 CAMPSIS [4]具有模拟硼析出的功能,并对该模型进行了功能实现和验证。本文使用 CAMPSIS 分析了富集硼和天然硼对某压水堆 CIPS 风险的影响程度,结果表明使用富集硼并不一定能够降低 CIPS 风险。

2. 微尺度沸腾模型

本模型用于模拟 CRUD 内部发生的局部沸腾,分析 CRUD 法向温度变化趋势。

2.1. CRUD 形貌模型

一回路金属材料被腐蚀后会向冷却剂中释放腐蚀产物, 腐蚀释放产物随着冷却剂迁移, 会在堆内金属结构部件上形成 CRUD, 其实际形貌非常复杂。I. Haq [5]等人对电厂中实际的 CRUD 进行了分析研究后, 将 CRUD 假想为一种均匀的多孔物质, 用孔隙密度、孔隙率、孔隙半径等参数描述 CRUD 物理形态, 其结构如图 1 所示。

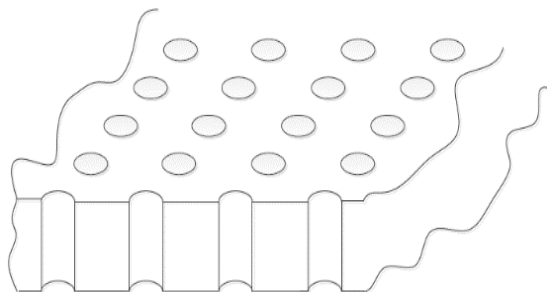


Figure 1. Physical Form Model of CRUD [5]

图 1. CRUD 物理形态模型[5]

由于孔隙的存在, 使得 CRUD 实际沉积面积 A_{eff} 小于可能发生沉积的面积 A_d 。基于假想的 CRUD 模型, 可得到 A_{eff} 以及 CRUD 在沉积区域的平均厚度 δ_c 的公式:

$$A_{eff} = A_d - A_p = A_d \cdot (1 - \pi \cdot N_c \cdot r_c^2) \quad (1)$$

$$\delta_c = \frac{m_c}{\rho_c \cdot A_{eff}} \quad (2)$$

其中: A_p 表示 CRUD 孔隙所占的表面积, 单位为 cm^2 ; N_c 表示孔隙密度, 单位为个/ cm^2 ; r_c 表示孔隙平均半径, 单位为 cm ; m_c 表示 CRUD 质量, 单位为 g ; δ_c 表示 CRUD 厚度, 单位为 cm ; ρ_c 表示 CRUD 密度, 单位为 g/cm^3 。

2.2. 冷却剂在 CRUD 中的沸腾模型

由于孔隙的存在, 冷却剂会通过毛细吸附效应进入 CRUD, 在 CRUD 内部发生沸腾, 并最终以气泡的形式返回至冷却剂中, 这一现象称为微尺度沸腾[6]。图 2 表示 CRUD 物理模型中某一个孔隙内发生的传热过程, 当达到稳定状态时, 通过冷却剂对流换热带走的热量 q_c 等于微尺度沸腾产生的热量 q_e , 从而使蒸汽通道稳定存在。

微尺度沸腾现象引起 CRUD 内部传热条件发生变化, 导致 CRUD 沿厚度方向的温度场发生变化, 影响硼析出。J. Henshaw [6]等人在 Cohen 一维沸腾模型的基础上, 开发出可以表征沿 CRUD 厚度方向温度分布的模型:

$$\frac{d^2 T}{dx^2} - \frac{2\pi r_c N_c h_c}{f \cdot k_{c,e}} \cdot (T - T_s) = 0 \quad (3)$$

令 $m^2 = \frac{2\pi r_c N_c h_c}{f \cdot k_{c,e}}$, $y = T - T_s$, 式(3)可写成如下的形式:

$$\frac{d^2 y}{dx^2} - m^2 \cdot y = 0 \quad (4)$$

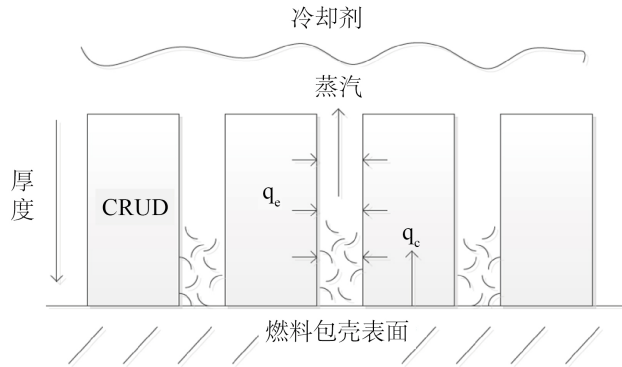


Figure 2. Schematic Diagram of Heat Transport during Micro-Scale Boiling [6]

图 2. 微尺度沸腾过程中热量传递示意图[6]

式(4)为二阶常系数齐次线性微分方程, 通解形式为:

$$y = C_1 e^{mx} + C_2 e^{-mx} \quad (5)$$

在 CRUD 与冷却剂交界处, CRUD 表面温度与冷却剂温度相同, 即:

$$T_{x=0} = T_0 \quad (6)$$

在 CRUD 底部, 根据能量守恒可得:

$$k_{c,e} \left(\frac{dT}{dx} \right)_{x=\delta_c} = \frac{q}{f} \quad (7)$$

其中: T 表示 CRUD 内部温度, 单位为 K; T_s 、 T_0 分别表示冷却剂饱和温度、冷却剂温度, 单位为 K; x 表示 CRUD 中某一位置的深度, 单位为 μm 。

f 表示 CRUD 有效传热面积系数, 由式(1)可得:

$$f = 1 - \pi \cdot N_c \cdot r_c^2 \quad (8)$$

其中: h_c 表示蒸发换热系数, 单位为 $\text{W}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$; $k_{c,e}$ 表示沸腾区域的 CRUD 导热系数, 单位为 $\text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})$; q 表示燃料包壳与 CRUD 接触面上的热流密度, 单位为 W/m^2 。

假设 $T_0 = T_s$, 联立式(5)~式(8)可得:

$$T_x = T_s + \frac{q}{mf \cdot k_{c,e}} \cdot \frac{\sinh(mx)}{\cosh(m\delta_c)} \quad (9)$$

式(9)可用于计算灯芯沸腾效应造成的 CRUD 内部温度分布。在给定的回路热工状态下, 可得到沿燃料 CRUD 厚度法向冷却剂温度分布, 如图 3 所示。

3. 硼析出模型

一般认为, 硼主要以偏硼酸锂(LiBO_2)的形式析出沉积而造成堆芯发生 CIPS [7]。本模型用于模拟 CRUD 法向 LiBO_2 饱和和溶解度变化引起的硼析出。

3.1. CRUD 中硼锂的富集

在微尺度沸腾的作用下, 随冷却剂一同进入 CRUD 内部的腐蚀释放产物以及硼、锂元素会发生富集。这些物质的富集同时也会加速硼与锂之间的化学反应, 进一步促进硼的析出。

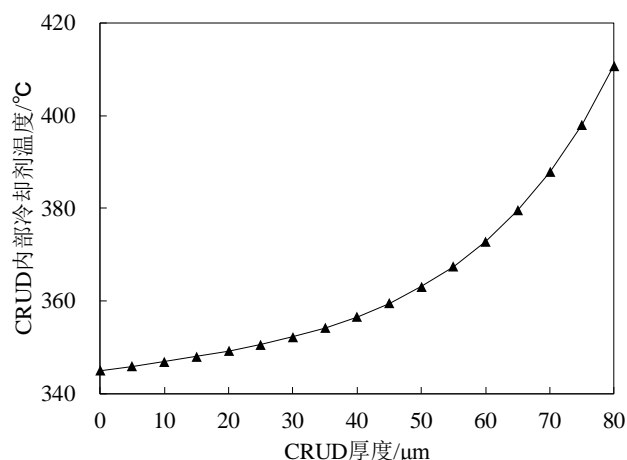


Figure 3. Coolant temperature distribution along the thickness of CRUD

图 3. 沿 CRUD 厚度的冷却剂温度分布

Frattini 等人提出了“浓度因子”的概念,用于描述 CRUD 内部微尺度沸腾引起的局部物质浓度富集 [8]:

$$CF_i = \frac{C_{i,clad}}{C_{i,bulk}} = e^{\frac{\dot{m}_e \delta_c}{\rho_s D_i \varepsilon}} \quad (10)$$

其中: CF_i 表示某种物质的浓度因子,为无量纲数; $C_{i,clad}$ 表示某种物质在 CRUD 内部富集后的浓度,单位为 ppm; $C_{i,bulk}$ 表示冷却剂中某种物质的浓度,单位为 ppm; \dot{m}_e 表示冷却剂的蒸发速率,单位为 $\text{g}/\text{cm}^2 \cdot \text{s}$; D_i 表示物质扩散系数,单位为 cm^2/s , 根据 Stokes-Einstein 公式 [9] 求得; i 对应硼、锂元素; ρ_s 表示冷却剂饱和状态下的密度,单位为 g/cm^3 ; ε 表示 CRUD 孔隙率。

式(10)表明,某物质发生浓度富集的条件为: CRUD 达到一定厚度,且在 CRUD 内部发生了微尺度沸腾。当某物质在冷却剂中的浓度已知时,沿 CRUD 厚度方向, CRUD 底部物质浓度 $C_{i,clad}$ 是与 CRUD 厚度 δ_c 相关的量,其本质上是基于 δ_c 的指数函数。随着 CRUD 厚度增加, $C_{i,clad}$ 增加, CRUD 底部与冷却剂的浓度差也增大。因此,在 CRUD 某一厚度上,硼、锂元素富集后的浓度为:

$$C_{\text{Li},clad,x} = CF_{\text{Li},x} \cdot C_{\text{Li},bulk} \quad (11)$$

$$C_{\text{B},clad,x} = CF_{\text{B},x} \cdot C_{\text{B},bulk} \quad (12)$$

其中: 下标 x 表示 CRUD 厚度,单位为 cm; $C_{\text{B},clad,x}$ 、 $C_{\text{Li},clad,x}$ 分别表示富集后的硼、锂浓度,单位为 ppm; $C_{\text{B},bulk}$ 、 $C_{\text{Li},bulk}$ 分别表示冷却剂中的硼、锂浓度,单位为 ppm。

3.2. 硼析出的临界厚度

由于 LiBO_2 是 PWR 中最重要的含硼析出物,本模型认为硼元素在一回路环境中全部以 LiBO_2 的形式析出。考虑到一回路冷却剂中硼浓度相对于锂浓度总是充足的,因此,当发生 LiBO_2 析出时,首先需要满足锂浓度达到临界值。

对于 LiBO_2 , 其饱和溶解度是与温度相关的函数 [10]:

$$S_{\text{LiBO}_2} = 0.000005T^2 - 0.00602T + 1.5889 \quad (13)$$

其中: S_{LiBO_2} 表示 LiBO_2 的饱和溶解度,单位为 mol/kg; T 表示温度,单位为 $^{\circ}\text{C}$ 。

微尺度沸腾会造成 CRUD 内部温度沿 CRUD 厚度方向发生变化。将 T_x 代入, 可得到 CRUD 某一深度处 LiBO_2 的饱和溶解度:

$$S_{\text{LiBO}_2,x} = 0.0000057T_x^2 - 0.00602T_x + 1.5889 \quad (14)$$

其中, 下标 x 表示 CRUD 厚度, 单位为 cm。

求得 LiBO_2 饱和溶解度后, 可反推 LiBO_2 析出时的临界锂浓度:

$$C_{\text{Li},\text{crit},x} = \frac{S_{\text{LiBO}_2,x} \cdot M_{\text{Li}}}{1 + S_{\text{LiBO}_2,x} \cdot M_{\text{Li}}} \times 10^6 \quad (15)$$

其中: 下标 x 表示 CRUD 厚度, 单位为 cm; $C_{\text{Li},\text{crit},x}$ 表示 LiBO_2 析出时的临界锂浓度, 单位为 ppm; M_{Li} 表示 Li 的摩尔质量, 单位为 kg/mol。

当 $C_{\text{Li},\text{clad},x}$ 大于临界锂浓度 $C_{\text{Li},\text{crit},x}$ 时, 硼元素即以 LiBO_2 的形式析出, 记此时 CRUD 厚度为 δ_{pre} ; 由式(12)可得, 当 CRUD 内部温度 T_x 升高至某一数值后, S_{LiBO_2} 趋近于 0, 记 S_{LiBO_2} 为 0 时对应的 CRUD 厚度为 δ'_{pre} , 即 CRUD 厚度达到 δ'_{pre} 时, CRUD 中富集的硼元素也以 LiBO_2 析出。取 δ_{pre} 和 δ'_{pre} 之间的较小值, 作为硼析出的临界 CRUD 厚度, 记为 δ_{crit} 。当 CRUD 厚度大于临界厚度时, 即发生硼析出。

4. 硼的物理吸附模型

在上述模型中, 硼析出存在一个 CRUD 临界厚度, CRUD 厚度只有超过该临界厚度时才会析出硼。而物理吸附对硼析出的影响是通过静电力产生作用, 只要在过冷沸腾区域有 CRUD 形成, 就会产生 CRUD 对硼元素的吸附。Fletcher 等人[11]通过试验得到人造 CRUD 物理吸附引起的硼析出曲线, 选用其在 316°C 进行的试验数据, 可拟合出每克 CRUD 吸附的硼元素质量与主流体硼浓度间的关系式:

$$C_{\text{ad},x} = 8 \times 10^{-5} \cdot C_{\text{B},\text{clad},x}^{0.031} \quad (16)$$

其中: $C_{\text{ad},x}$ 表示每克污垢中硼因物理吸附沉积的质量, 单位为 g/g。

5. 模型应用及分析结果讨论

基于硼析出模型和硼物理吸附模型, 若 CRUD 厚度未达到临界厚度, 硼物理吸附模型贡献全部的硼析出量; 当 CRUD 厚度达到临界厚度, 硼析出和硼物理吸附共同贡献硼析出量。中广核研究院自主开发的污垢分析软件 CAMPSIS 考虑了以上模型[4]。

选取某 PWR 机组平衡循环, 分别模拟其采取天然硼酸溶液(富集度为 20%)以及富集硼酸溶液(富集度为 37%)作为一回路添加剂时 CRUD 总量以及硼析出总量的变化情况, 作为评估富集硼对 CIPS 风险影响的依据。进行模拟计算所需的热工水力参数由子通道程序 LINDEN 提供[12]。

由图 4 可知, 相对于天然硼, 富集硼可以降低 CRUD 总量。这是由于采用富集硼后, 堆内一回路冷却剂 pH 值可适当提高, 从而降低了一回路结构金属材料的腐蚀释放速率[13], 减少了一回路的腐蚀产物。由图 5 可知, CRUD 最大厚度存在先减后增的趋势。拐点前 CRUD 最大厚度决定于再次入堆旧组件上原有的 CRUD, 随着反应堆运行, 旧组件上的 CRUD 逐渐溶解, 因此 CRUD 最大厚度也逐渐减小; 拐点后 CRUD 最大厚度决定于新组件上逐渐沉积的 CRUD, 因此 CRUD 最大厚度在拐点后呈现逐渐增大的趋势。

基于图 4 的 CRUD 总量, 可得到堆内的硼析出总量, 如图 6 所示。由图 6 可知, 相对于天然硼, 富集硼可以降低堆内的硼析出总量。由式(10)可知, 硼析出总量宏观上受到硼浓度、CRUD 厚度的影响, 在寿期中, 由于富集硼浓度较低, 且此时 CRUD 厚度逐渐由减变增, 因此富集硼的硼析出总量出现轻微的上升趋势, 但随着硼浓度的进一步下降, 硼析出总量很快又继续减小。总的来说, 采用富集硼后一回路的硼浓度大幅下降, 最终也减少了硼析出总量。

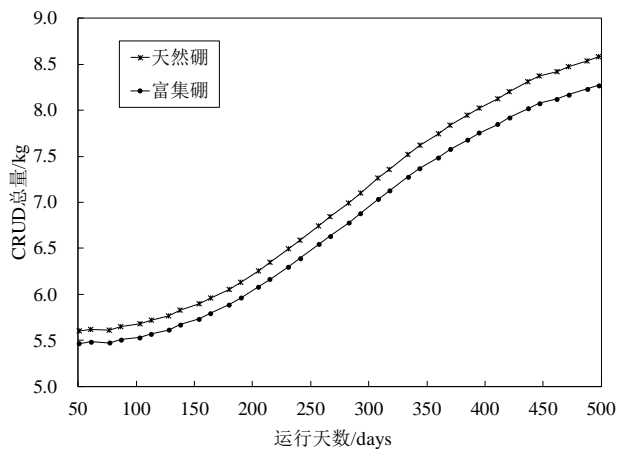


Figure 4. Total CRUD deposition mass

图 4. CRUD 沉积总量

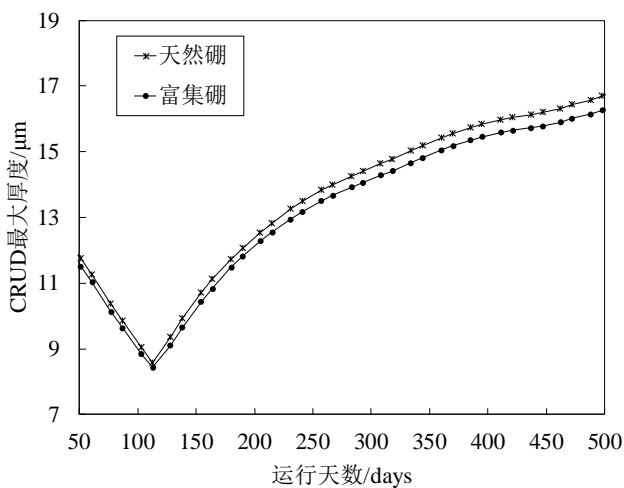


Figure 5. Maximum CRUD thickness

图 5. CRUD 最大厚度

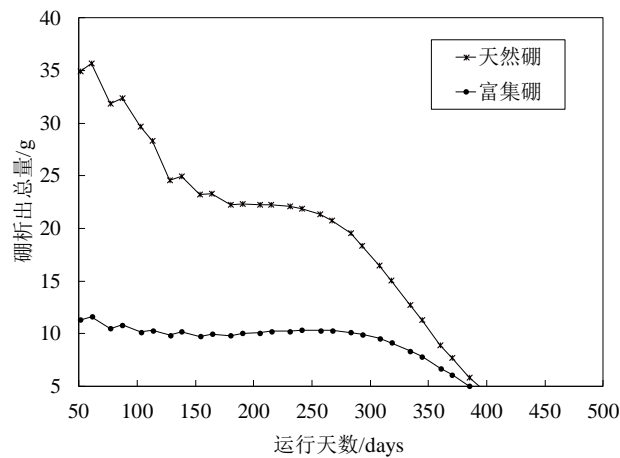


Figure 6. Total boron precipitation mass

图 6. 硼析出总量

基于图6的硼析出总量,可进一步得到堆内的硼10析出总量,如图7所示。由图7可知,相对于天然硼,富集硼在循环寿期末导致的硼10析出总量增多。这是由于在循环寿期末,无论采取天然硼还是富集硼,一回路中的硼酸浓度均较低,此时硼析出总量相差不大,但是富集度的差异最终导致硼10析出总量发生逆转。

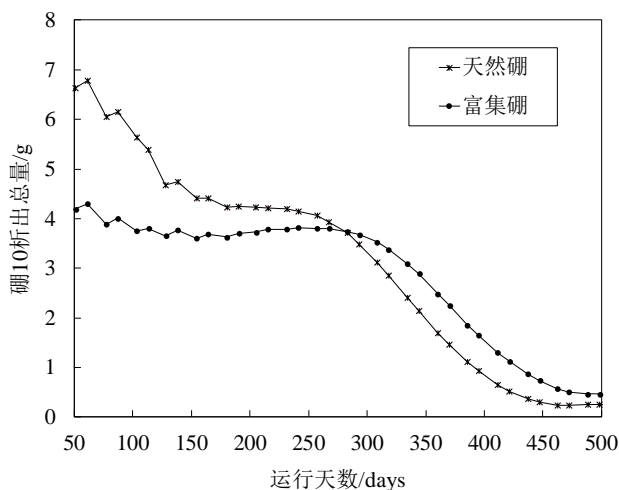


Figure 7. Total Boron-10 Precipitation Mass

图7. 硼10析出总量

6. 结论

本文介绍了一种可模拟 CRUD 对硼析出影响的模型,并在 CAMPSIS 软件中进行了功能实现。基于此模型,对某 PWR 机组分别开展了使用天然硼和富集硼时的硼10析出总量分析计算,主要结论如下:

1) 基于硼析出模型和硼物理吸附模型,当 CRUD 厚度达到硼析出临界厚度前,硼物理吸附贡献所有的硼析出量;当 CRUD 厚度达到硼析出临界厚度后,硼析出和硼物理吸附共同作用贡献硼析出量。

2) 在相同的一回路热工状态下,若采用富集硼作为硼酸溶液,可减少 CRUD 总量。

3) 虽然采用富集硼能够降低 CRUD 总量和硼元素析出量,但在寿期末硼10的析出量却比使用天然硼时更高,这可能会引起中子通量发生更大的变化,造成压水堆 CIPS 风险不降反升。

参考文献

- [1] Deshon, J. (2004) PWR Axial Offset Anomaly (AOA) Guidelines. EPRI Technical Report, USA, 1008102.
- [2] 孙汉虹. 第三代核电技术 AP1000 [M]. 北京: 中国电力出版社, 2010: 80-231.
- [3] 王永刚, 向文欣, 姚波, 等. 台山核电厂 CEPR 堆芯设计及燃料管理[J]. 核动力工程, 2015, 36(S1): 51-53. <https://doi.org/10.13832/j.jnpe.2015.S1.0051>
- [4] 中广核研究院有限公司, 中国广核集团有限公司, 中国广核电力股份有限公司. 污垢行为分析软件[简称: CAMPSIS]V1.0 [CP]. 中国: 2021SR0623899, 2021.
- [5] Haq, I., Cinosi, N., Bluck, M., et al. (2011) Modelling Heat Transfer and Dissolved Species Concentrations within PWR Crud. *Nuclear Engineering and Design*, **241**, 155-162. <https://doi.org/10.1016/j.nucengdes.2010.10.018>
- [6] Henshaw, J., McGurk, J.C., Sims, H.E., et al. (2005) A Model of Chemistry and Thermal Hydraulics in PWR Fuel Crud Deposits. *Journal of Nuclear Materials*, **353**, 1-11. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2005.01.028>
- [7] Li, S., Yang, D., Zhang, T., et al. (2019) A Combined Method for Predicting the Boron Deposited Mass and the CIPS Risk. *Science and Technology of Nuclear Installations*, **2019**, Article ID: 9537421. <https://doi.org/10.1155/2019/9537421>

-
- [8] Frattini, P., Blok, J., Chauffriat, S., *et al.* (2001) Axial Offset Anomaly: Coupling PWR Primary Chemistry with Core Design. *Nuclear Energy*, **40**, 123-135. <https://doi.org/10.1680/nuen.40.2.123.39952>
- [9] E. L. Cussler. 扩散流体系统中的传质[M]. 第二版. 北京: 化学工业出版社, 2002: 70.
- [10] Reid, R.C., Prausnitz, J.M. and Poling, B.E. (1987) *The Properties of Gases and Liquids*. McGraw Hill Book Co., New York.
- [11] Deshon, J. and Frattini, P. (2002) Adsorption of Boric Acid on Synthetic Fuel Crud Oxide. EPRI Technical Report, USA, 1003384.
- [12] 白宁, 朱元兵, 任志豪, 等. 子通道分析程序 LINDEN 的开发与初步验证[J]. 原子能科学技术, 2013, 47(ZL): 299-301.
- [13] 王家贞. 水化学对核电关键材料腐蚀行为影响的研究[D]: [硕士学位论文]. 北京: 中国科学院大学, 2016.