

# 压水堆核电厂便于退役的沉积源项 控制措施研究

毛兰方, 付亚茹, 梅其良, 孙大威, 高圣钦, 丁宏春

上海核工程研究设计院有限公司, 上海  
Email: maolanfang@snerdi.com.cn

收稿日期: 2020年9月3日; 录用日期: 2020年10月2日; 发布日期: 2020年10月9日

---

## 摘 要

从源头控制辐射源项的产生, 是实现辐射防护最优化和废物最小化目标中最为经济、有效的手段。本文从核电厂设计阶段和运行管理的角度出发, 对沉积源项控制措施进行了研究, 包括钴源减少技术、材料表面预处理技术、一回路水化学控制技术, 以便为提升核电厂退役阶段的辐射防护水平, 降低放射性废物处理成本等提供参考。

## 关键词

沉积源项, 控制措施, 退役, 压水堆核电厂

---

# Studies on Deposition Source Term Control Initiatives Convenient to Decommissioning of PWR

Lanfang Mao, Yaru Fu, Qiliang Mei, Dawei Sun, Shengqin Gao, Hongchun Ding

Shanghai Nuclear Engineering Research & Design Institute Co., Ltd., Shanghai  
Email: maolanfang@snerdi.com.cn

Received: Sep. 3<sup>rd</sup>, 2020; accepted: Oct. 2<sup>nd</sup>, 2020; published: Oct. 9<sup>th</sup>, 2020

---

## Abstract

Controlling the generation of radioactive source terms from the origin is the most economical and effective method to radiation protection optimization and waste minimization. This article sum-

文章引用: 毛兰方, 付亚茹, 梅其良, 孙大威, 高圣钦, 丁宏春. 压水堆核电厂便于退役的沉积源项控制措施研究[J]. 核科学与技术, 2020, 8(4): 172-177. DOI: 10.12677/nst.2020.84020

marized these control initiatives of deposition source terms from the perspective of design and operation management, including cobalt source reduction, material surface pretreatment, water chemistry control, in order to improve the radiation protection level in decommissioning and reduce the costs of waste disposal.

## Keywords

Deposition Source Term, Control Initiatives, Decommissioning, PWR

Copyright © 2020 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

在压水堆运行过程中, 沉积在主系统和辅助系统设备表面的活化腐蚀产物, 是工作人员受照剂量的主要来源, 一般 80%~90%的电厂人员的集体剂量均来自于沉积腐蚀产物的贡献, 典型的放射性核素为 Co-58 和 Co-60 等。同时, 这些沉积在设备表面的放射性物质, 也构成了核电厂在退役阶段人员辐射照射和设备表面去污及废物处置的主要放射性来源。从源头控制辐射源项的产生, 是实现辐射防护最优化和废物最小化目标中, 最为经济、有效的手段。因此, 在核电厂设计阶段和运行过程中, 采取积极有效的源项控制措施, 可以从源头实现对沉积源项的控制。本文重点针对钴源减少技术、材料表面预处理技术、一回路水化学控制技术等进行研究和总结。

## 2. 压水堆核电厂沉积源项产生机理简介

压水堆核电厂一回路中, 除了堆芯内锆合金以外的约 90%的 Inconel、10%的不锈钢及含钴量很高的硬质材料, 它们是核电厂中的腐蚀产物的主要贡献者[1]。反应堆中活化腐蚀产物通过堆芯内、外的金属与离子和氧化物间复杂的离子交换过程产生的。

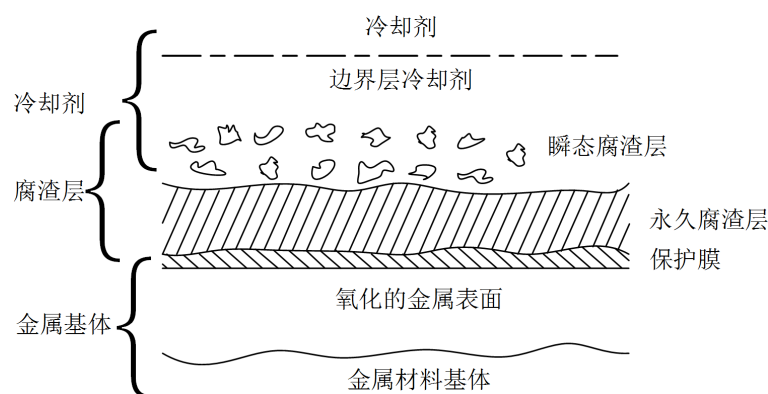


Figure 1. Physical Representation of the Metal-Water Interface

图 1. 金属材料 - 冷却剂界面物理示意图

在堆芯外的结构材料表面产生的腐蚀产物可以释放到冷却剂, 并且被转移到反应堆堆芯中, 有一定份额的沉积、被活化, 并且可能通过持续的交换过程重新释放到冷却剂中。在冷却剂中, 腐蚀产物通常以固态(金属氧化颗粒)和可溶态(如金属离子)两种形式存在。随着冷却剂的循环, 被活化的腐蚀产物被转

移至堆芯外，同样有一定份额的沉积以及持续的交换会重新释放到冷却剂。在堆芯内结构材料表面中产生的腐蚀产物也具有类似的转移特性。以上述方式，堆芯内、外表面就形成了一个放射性腐渣层，腐渣层包括瞬态腐渣层和永久腐渣层。金属材料与冷却剂接触界面的物理成分组成见图 1 所示。

压水堆核电站中腐蚀产物在堆芯内被活化后产生的主要活化腐蚀产物及其产生途径可见表 1。

**Table 1.** Formation path of main corrosion products in PWR

**表 1.** PWR 中主要腐蚀产物产生方式

核素	半衰期	产生方式
Cr-51	27.7 天	Cr-50(n, $\gamma$ )Cr-51
Mn-54	312.05 天	Fe-54(n,p)Mn-54
Fe-55	2.744 年	Fe-54(n, $\gamma$ )Fe-55
Fe-59	44.51 天	Fe-58(n, $\gamma$ )Fe-59
Co-58	70.86 天	Ni-58(n,p)Co-58
Co-60	5.271 年	Co-59(n, $\gamma$ )Co-60

### 3. 沉积源项控制措施研究

#### 3.1. 钴源减少技术

##### 3.1.1. 设计中结构材料中钴水平限制

在设计上，需要考虑材料的技术规范，以限制含钴材料的使用。故材料的技术规格书中应规定需要使用低腐蚀释放率、低钴或无钴的材料，以最小化主回路中钴的输入。设计中结构材料中钴限制水平为：不锈钢中钴杂质水平应小于 500 ppm，Inconels 合金中钴杂质水平小于 200 ppm (镍基 690 合金传热管平均钴含量低于 150 ppm)，燃料包壳及格架的锆合金中钴含量较少，钴杂质水平通常小于 50 ppm [2]。

##### 3.1.2. 维修过程中钴源去除

阀座维修之前需要采取一些措施来降低钴的引入。阀门流体排干后，擦除腔内松散污垢、腐蚀产物及其它碎屑，然后进行干燥，该处理措施有利于后续清洁，且使阀门腔腐蚀膜上俘获的钴量最少。阀门应处于闭死状态(建议采用挡板、充气坝或保护膜)，防止碎屑进入管道。

阀门维修过程中将产生大量的含钴碎屑，这些颗粒状材料将产生明显的辐射场。为了使钴影响最小，电厂应该注意碎屑隔离，维修后应尽可能对阀门进行彻底的清理，清理措施有真空吸附、粗布擦拭去除等。此外，还应开展相关的质保检查。

##### 3.1.3. 钴基硬面合金的替代

核电站中需要采用钴基硬面合金的部件主要为大闸式阀、止回阀、流量控制阀等，长期以来，国内外均采用钴基 Stellite 合金材料。当前国际上针对替代钴基硬面合金材料的非钴基合金开展了大量的研发工作，例如：

1) NOREM: 美国电力研究院(EPRI)于 20 世纪 80 年代研发的铁基耐磨合金，致力于替代核电站阀门中长期使用的钴基合金。加拿大原子能公司(AECL)进行了 NOREM 硬面合金腐蚀评估，没有腐蚀引发降级现象发生。而韩国汉阳大学 Kim 等人对 NOREM 合金的耐磨性能测试结果显示，在<180℃温度下其耐磨性与 Stellite 6 合金相当，但在 200℃以上时，其耐磨性能出现了严重的下降[3]。

2) NitroMaxx: 除了 NOREM 合金外，近年来 EPRI 还研发的不锈钢基硬面合金材料 NitroMaxx [4]，很好的改变 NOREM 合金存在的焊接困难的缺点。NitroMaxx 通过对不锈钢基进行超饱和氮处理来增加

合金硬度,通过粉末冶金和高温等静力压制的方式制造,在极高精度下优化合金的成分和结构,进而允许在无焊接的部件中应用这种堆焊合金。NitroMaxx 可以应用于很多核电厂部件,包括阀门、闸门及压力容器内部相关部件。在核电厂运行工况下(343℃)的实验室测试显示,该合金的耐擦伤和耐磨性能均优于 Stellite 和 NOREM 合金。EPRI 于 2015 年在模拟的核电厂运行工况中对 NitroMaxx 合金的耐用性、耐腐蚀性和表现性能进行了测试,后续还将进行非临界核电厂现场应用测试。

3) Deloro 50 是一种具有优良的耐腐蚀、耐磨损性能的镍基合金堆焊材料。韩国汉阳大学 Kim 等人对温度和接触应力对 Deloro 50 堆焊材料的表面磨损进行了测试,测试结果表明,在高温高应力条件下,材料表面能够形成致密的氧化膜,表现出了良好的耐磨损性能,达到了与 Stellite 相当的水平,可以作为核电站的堆焊材料使用[5]。

总的来说,非钴基替代硬面合金尚处于研发阶段,在推广应用前还需要开展大量的实验室或核电厂现场条件下的磨损、腐蚀等性能测试和验证。

### 3.2. 压水堆中材料表面预处理技术

材料表面的粗糙度、化学特性及残余应力等对于放射性活度累积有较大的影响。通过对设备表面进行预处理可以显著降低其再次污染率,同时也可以减少钴的释放率。目前美国电厂用的最广泛的两种表面处理技术是电解抛光(EP-electropolishing)和镀铬(SCrP-Stabilized Chromium Process)。

电解抛光法是利用金属表面的不规则运动进行的电化学去除。目前利用到的电解液比较多的是在磷酸中添加硫酸或者铬酸。电解抛光法一方面可以显著的降低表面的粗糙度,进而可以降低腐蚀产物和其它微粒在金属表面的沉积;另一方面,金属表面积可以减少到七倍,这样减少接触面积,降低腐蚀产物释放和沉积的几率。同时由于金属表面铬的富集和表面杂质的去除,可以减少腐蚀产物的产生。EPRI 研究表明,电解抛光法对于腐蚀产物的累积和释放的处理效果非常明显,对于核设备,电解抛光法可以降低活度累积量的 50%~80%。

SCrP 技术由 EPRI 研发,它是经过特定的工艺流程,将一层薄的铬融合进入主系统设备表面的钝化氧化膜中,可应用于蒸汽发生器(SG)下封头、管道、人孔密封板、阀门、泵组件、热交换器、工艺辐射监测室,以及其他主系统组件。工业实践已经证明该技术对剂量率的降低因子可达 10~200,同时也可以降低未来更换设备(包括退役阶段)的处置费用[6]。

### 3.3. 主回路水化学控制措施

#### 3.3.1. 运行期间水化学 pH<sub>T</sub> 控制

被活化的腐蚀产物在堆芯外设备表面的沉积与主回路水化学(主要是 pH<sub>T</sub> 值)紧密相关。其水化学的 pH<sub>T</sub> 值与堆芯外材料的腐蚀率、腐蚀产物的释放率、腐蚀产物的溶解度、腐蚀产物粒子在冷却剂中的悬浮、腐蚀产物在堆芯内的热力学运动、腐蚀产物在堆外重新沉积的速率等都直接相关。pH<sub>T</sub> 值主要与冷却剂的温度、硼酸和氢氧化锂的浓度等相关。

国内外研究和运行经验表明,冷却剂稍偏碱性对提高结构材料的耐腐蚀性是有利的。碱性水质不仅可以减少结构材料的腐蚀,还可以减少腐蚀产物向堆芯的迁移及腐蚀产物的活化。

当前,大多数的电厂采用了优化的硼锂协调型水化学控制方法。该方法中锂浓度维持 2.2 ppm,一回路冷却剂的 pH<sub>T</sub> 值控制在 7.2~7.4 之间的水平。通常电厂在启堆的时候,硼浓度会较高并使得 pH<sub>T</sub> 值 < 6.9,与循环长度和燃料设计相关,启堆时硼浓度有可能超过 2000 ppm,将导致一个非常低的 pH<sub>T</sub> 值。因此需采用优化型水化学的方式,采用提高氢氧化锂的浓度,使得 pH<sub>T</sub> 值维持在 6.9 的水平上,直到锂浓度降低到 2.2 ppm。此时,允许锂浓度在 2.2 ppm 的条件下有所增加,以使得 pH<sub>T</sub> 值调节到 7.2~7.4 的水平。

### 3.3.2. 停堆过程中的水化学的作用

停堆后, 对于水化学的控制最重要的一个目的就是控制从堆芯释放出来的以粒子或者可溶形式存在的放射性物质, 然后以净化的方式去除掉放射性物质, 并且不能对工作人员的剂量造成不利的影 响。基于近 30 年的工程经验, 在电厂停堆后对一回路系统中注入氧化剂, 能够明显地将材料表面的腐蚀沉积物 释放到冷却剂中。其原理如下: 在反应堆停堆时, 由于冷却剂温度下降、硼化操作、溶解氢减少、空气 进入等因素, 使冷却剂由偏碱性还原性环境向酸性氧化性环境转变, 大大增加了腐蚀产物在冷却剂中的 溶解度, 促使腐蚀产物从设备表面溶解下来而集中释放。为了提高腐蚀产物释放效率, 通常是采用双氧 水( $H_2O_2$ )氧化运行工艺。即在主系统降温过程中, 向一回路系统注入一定量的  $H_2O_2$ , 使系统迅速达到氧 化性环境, 促使疏松的表面腐蚀产物集中释放, 进而通过净化系统除去腐蚀产物。该方法可以有效去除 设备表面的疏松腐渣层, 可以避免永久腐渣层的不断累积[7]。

### 3.3.3. 注锌

对于压水堆核电站, 通过加锌可以有效地置换掉堆内氧化膜中的 Co-58 和 Co-60, 防止氧化膜中钴 同位素的进一步形成; 注锌状态下的氧化膜具有非常高的保护性, 可以大幅降低材料的腐蚀速率, 最终 降低辐射场以及人员剂量率。同时, 如果锌的浓度较高的话, 也可以抑制蒸汽发生器传热管材料的应力 腐蚀开裂(PWSCC) [8]。

注锌电厂运行经验表明: 无论对于天然锌还是贫化锌, 在加锌处理后电厂运行 3~4 个循环后, 加锌 的效果几乎达到了平衡的水平, 数据还表明了对于采用天然锌进行加锌处理的电厂最终能将辐射场的剂 量率降低到 50%, 而采用贫化锌的电厂能够降低到近 60%的效果。

电厂中近 85%的电厂注锌的主要目的是为了控制辐射场, 同时缓解一回路水应力腐蚀开裂(PWSCC)。 注锌已经被国际上认为是一个非常成熟、经济、有效的源项控制技术。截止 2016 年, 全球范围内已有超 过 90 台, 约 35%以上的压水堆机组采用了注锌技术。此外, 为了达到最大的效益, 在电厂运行寿期内, 越早实施越有利[9]。

## 4. 总结

从源头控制辐射源项的产生, 是实现辐射防护最优化和废物最小化目标中最为经济、有效的手段。 本文从核电站设计和运行管理的角度, 重点针对钴源减少技术、材料表面预处理技术、一回路水化学控 制技术等进行了总结研究。通过多年的实验分析和运行经验表明, 这些控制技术对于沉积源项的控制 是十分有效的。它们能够有效降低电厂运行阶段人员照射剂量和废物产生量。同时, 从长远来看, 对于 提升核电站退役阶段的辐射防护水平, 降低设备表面去污剂废物处置的成本也是十分有利的。

## 基金项目

本论文研究得到国家科技重大专项(No. 2018ZX06002005)资助。

## 参考文献

- [1] Kang, S. and Sejvar, J. (1985) The CORA-II Model of PWR Corrosion-Product Transport. EPRI NP-4246, Electric Power Research Institute.
- [2] Saaymans, M.A. (2018) Dose Reduction Benefits of Zinc Injection into the Primary Coolant System of a Pressurized Water Reactor. Master Thesis, University of the Witwatersrand, Witwatersrand.
- [3] Kim, J.K. and Kim, S.J. (2000) The Temperature Dependence of the Wear Resistance of Iron-Base NOREM 02 Hard-facing Alloy. *Wear*, **237**, 217-222. [https://doi.org/10.1016/S0043-1648\(99\)00326-9](https://doi.org/10.1016/S0043-1648(99)00326-9)
- [4] Matz, M. (2015) An Innovative Material for Nuclear Plant: EPRI Demonstrates Alloy That Could Reduce Plant Workers' Cobalt Radiation Exposure by up to 20%. *EPRI Journal*. <https://eprijournal.com/>

- 
- [5] Kim, S.-J. and Kim, J.-K. (2001) Effects of Temperature and Contact Stress on the Sliding Wear of Ni-Base Deloro 50 Hardfacing Alloy. *Journal of Nuclear Materials*, **288**, 163-169. [https://doi.org/10.1016/S0022-3115\(00\)00711-X](https://doi.org/10.1016/S0022-3115(00)00711-X)
- [6] Radiological Solutions, Inc. EPRI Stabilized Chromim Process (SCrP). <http://www.radiologicalsolutions.com/>
- [7] 熊书华, 朱志平, 荆玲玲, 等. 压水堆核电站 - 回路加锌原理及其工艺[C]//电厂化学. 2009 学术年会暨中国电厂化学网高峰论坛论文集. 2009: 81-86.
- [8] 于淼, 王海平, 于闯, 等. 压水堆核电站源项控制的水化学对策[C]//中国核学会. 2015 年学术年会论文集. 2015: 151-157.
- [9] Westinghouse Electric Company Nuclear Services/Engineering Services: Zinc Addition, NS-ES-0089. <https://www.westinghousenuclear.com/operating-plants/engineering/nsss-system-component-analysis>