

PWR 核电站严重事故情况下放射性 碘化学和安全喷淋

张孟琴 潘庆春

(中国原子能科学研究院, 北京, 102413)

通过对压水堆(PWR)核电站在严重事故情况下放射性碘的化学形态、喷淋过程中碘的化学行为、碘化物的辐射化学和喷淋液与材料的相容性论述, 论证了秦山核电站安全壳喷淋添加剂(NaOH)的不可缺少。

关键词 放射性碘 喷淋 安全壳 喷淋液 添加剂

安全壳是 PWR 核电站发生严重事故时, 防止放射性裂变产物释放到环境的一道安全屏障。安全壳喷淋系统是保证安全壳的完整性和及时去除严重事故时壳内裂变产物, 减少放射性裂变产物向环境释放的重要设施之一。喷淋液的组分及其作用与裂变产物种类、物理状态、化学性质、迁移过程中的化学反应有关。为了确保喷淋系统能及时投入动作, 喷淋系统的完整性极其重要。本文论述了 PWR 核电站事故情况下放射性碘的化学形态、碘在喷淋过程中的化学行为、碘化物的辐射化学和喷淋液与材料的相容性。通过论证, 说明秦山核电站安全喷淋液添加剂(NaOH)的不可缺少。

1 PWR 事故情况下放射性碘的化学形态

美国核管会管理导则 1.4 关于“放射性物质碘的假设”中假设: 当轻水堆发生失水事故时, 大量的放射性裂变产物释放到安全壳内。主要的放射性裂变产物为碘, 其中元素碘占 91%, 颗粒碘占 5%, 有机碘占 4%。为确定核动力的公众风险, 70 年代初美国原子能委员会进行了大规模的研究, 1975 年发表了 WASH-1400 报告, 仍然假设放射性碘的主要释放形式为元素碘。1979 年 3 月三里岛核电站事故表明: 向环境释放的放射性碘量极小。实际测量值¹³¹I 要比 WASH-1400 的最小源项释放类别(PWR-9)大约小 2 个数量级, 比美国核管会管理导则 1.4 规定的¹³¹I 释放值要小 4 个数量级。切尔诺贝利核电站事故后, 放射性源项监测发现, 事故机组放射性同位素释放的第三阶段主要放射性同位素组分, 特别是碘的释放率又开始上升(表 1)。1986 年 5 月 6 日释放的¹³¹I 量比 1986 年 4 月 26 日高。1981 年 NUREG-0772^[1]报告: 在绝大多数轻水堆事故下, 碘化铯是碘的主要释放形式。碘化铯在反应堆冷却系统中会有很大

收稿日期: 1992-10-05 收到修改稿日期: 1993-04-24

的滞留和衰减。1987年,美国橡树岭国家实验室报告^[2],在事故工况中,安全壳气氛中碘的主要化学形态为碘化铯(表1和2)。

表1 在蒸汽气氛中释放的碘的总额

Table 1 Summary of released iodine species in tests conducted in a steam

试验编号	温度 /℃	试验时间 /min	释放碘总额 /%	释放碘总量 /μg	CsI 含量 /%	颗粒含量 /%	I ₂ 含量 /%
BWR-1 ^{a,b}	960	1	1.18	490	67	33	0.4
BWR-2 ^{a,b}	850	1	2.54	1000	79	21	0.1
BWR-3 ^b	1200	25	2.99	1200	44	56	0.7
HT-1 ^{b,c}	1300	10	0.17	71	70	22	8
HT-2 ^{b,c}	1445	7	2.35	990	90	9.9	0.06
HT-3 ^{b,c}	1610	3	12.59	5440	86	14	0.2
HT-4 ^{b,c}	1440	0.4	1.75	750	78	22	0.3
HI-1 ^d	1400	30	2.04	514	41.7	58.8	0.5
HI-2 ^d	1700	20	53.0	13554	31.8	67.8	0.4
HI-3 ^d	2000	20	35.4	7950	36.7	62.9	0.4
HI-4 ^d	1850	20	24.7	4929	38.3	61.7	0.006
HI-5 ^d	1700	20	22.4	5803	33.5	66.4	0.07
HI-6 ^d	1950	1	24.7	8082	33.5	66.4	-

表2 在蒸汽试验中释放的碘的总额

Table 2 Summary of released iodine species in steam tests

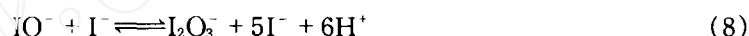
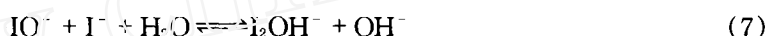
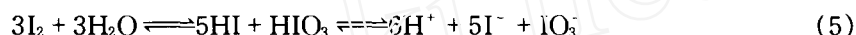
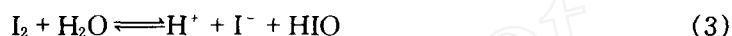
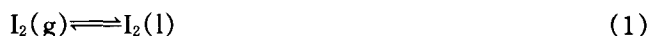
试验编号	温度 /℃	蒸发时间 /min	蒸发碘的量 /μg	CsI 含量 /%	颗粒含量 /%	I ₂ 含量 /%
C-7	≤640	~90	19970	82.80	17.05	0.08
C-8	≤720	~40	22350	94.90	5.10	0.003

与美国开展源项研究的同时,其它国家也分别开展了这项工作。德国电站联盟公司认为事故时进入安全壳的碘的化学形式为碘化铯的占99%,为碘分子的占1%^[3]。有关试验验证了切尔诺贝利核电站事故后第三阶段发生的碘释放量增加的现象^[4]。碘化铯水溶液在γ射线作用下辐射分解生成元素碘,使汽相中碘的比率升高。80年代在这方面的研究促使各国对PWR严重事故时碘的释放形式的假设作出修改。认为释放到安全壳气氛中的碘主要化学形式为碘化铯,少量为元素碘。碘化铯水溶液发生辐射分解生成元素碘的这部分释放到安全壳气氛中的份额是不能忽略的。

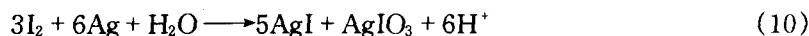
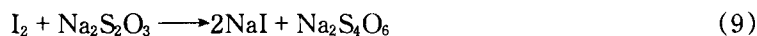
2 放射性碘在喷淋过程中的化学行为

2.1 放射性碘的水化学行为

碘在水溶液中易挥发,它在 25 和 13.6℃ 时蒸汽分压分别为 40.8 和 1.19×10^4 Pa。碘是一个多价态元素(从 +7 到 -1),碘在水溶液中能发生下列各种反应:



当碘的浓度极低时,只有反应(1—4)比较显著,当温度和 pH 值升高时,上述反应向右移动。Pcurbaix 认为碘在水溶液中有下列化学形态: I^- 、 I_3^- 、 I_2 、 I^+ 、 HOI 、 OI^- 、 HIO_3 、 HIO_4^- 、 IO_4^- 、 HIO_3^- 和 IO_3^- , +7 价碘在反应堆事故情况下不存在。 I_3^- 只有在高浓度碘情况下存在。在反应堆事故情况下只需考虑以下几种碘的化学形态^[5]: I^- 、 I_2 、 HOI 、 OI^- 、 H_2OI^+ 、 IO_3^- 、 RI 、 CH_3I 。在气相中有 I_2 和 HI ,固相中有 I_2 ,在高 pH 还原条件下,元素碘易还原成碘化物或氧化成碘酸:



2.2 碘从元件释放到安全壳过程中的化学形态

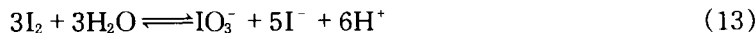
从元件释放出来的放射性元素铯与碘的量之比为 10:1^[7]。热力学计算证实,碘化铯是碘在元件棒中最可能形成的化合物。 γ 射线荧光分析结果表明,碘化铯存在在被辐照的元件包壳内表面上^[8]。因此,碘从元件棒释放到安全壳过程中的化学形态为碘化铯。

2.3 碘在喷淋过程中的化学行为

元素碘在安全喷淋过程中的化学反应:



反应(11+12)得:



反应(11、12、13)的反应常数为:

$$K_{11} = 4 \times 10^{-13}$$

$$K_{12} = 1.2 \times 10^{-12}$$

$$K_{13} = 8 \times 10^{-48}$$

以上说明,只有喷淋液 pH 值升高,才能促进反应向右进行。日本 HASHIMOTO^[9]报道了纯水喷淋除碘效率与喷淋液 pH 值关系。在喷淋过程中元素碘在液-汽相中的浓度比,随 pH 值升高而增加(图 1)。氢氧化钠或其它碱性化合物使元素碘在水溶液中的分配系数升高^[10](表 3)。碘化铯在安全喷淋中的化学反应:



氢氧化铯在水中溶解度为 25.8 mol/l。在水中易电离成 Cs^+ 和 OH^- ,不易挥发。HI 易溶

于水,0℃时1体积水溶解500体积HI。

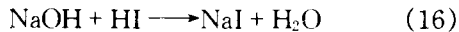
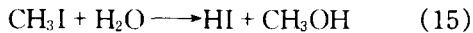
表3 碘在各种溶液中的分配系数(25℃)

Table 3 Dispensation coefficient of iodine in various solution

添加剂	溶液浓度/mol·l ⁻¹	分配系数 K _d
H ₂ O	—	92
Na ₂ S ₂ O ₃	2.31 × 10 ⁻³	250
NaOH	2.52 × 10 ⁻³	250
N ₂ H ₄	2.32 × 10 ⁻²	277
Na ₂ B ₄ O ₇ ·10H ₂ O	9.1	374
硫脲	1.48 × 10 ⁻³	767
	2.4 × 10 ⁻³	1512

碘化铯易溶于水,它在还原性介质中不易改变化学形态。在γ辐照条件下,在偏酸性水中易被辐射分解生成元素碘,释放进入气相。

有机碘在安全喷淋中的化学反应:



反应(15)的速度很慢,加入碱性化合物后,促使CH₃-I键断裂,加速反应(15)向右进行。有机碘是元素碘与安全壳内有机物作用形成的,其挥发性是增加碘释放到环境的不可忽视的因素。

3 碘化物水溶液的辐射化学^[2,4]

根据碘在纯水溶液中主要反应(1—6),碘在液相和气相中的分配可用碘的分额系数 IPC (Iodine Partition Coefficient) 表示:

$$IPC = \frac{[I]_l}{[I]_g} = \frac{[I_2]_l + \frac{1}{2}([HOI] + [I^-] + [IO_3^-] + 3[I_3^-] + [OI^-])_l}{[I_2]_g + \frac{1}{2}[HOI]_g}$$

在没有辐照的环境中,碘化物分解成挥发性的I₂和HOI是很少的。碘化物水溶液的IPC值约高达10⁶,并且至少在一个月维持这个高值。IPC值与碘化物水溶液的pH值无关(图2)。在γ射线辐照环境中,碘化物水溶液辐射分解生成I₂的量与溶液pH值、辐照剂量、辐照时间有关。pH为5的碘化物水溶液,IPC初始值为10⁵—10⁶,在γ射线辐照5—12h后,IPC值降到10²。pH值分别为9和11的碘化物水溶液,辐照70h后,IPC值仍保持为5.5 × 10⁵—1 × 10⁶。碘化物水溶液(pH=5)的初始IPC值随着辐照剂量增加而下降。碘化物水溶液在γ射线辐照下,碘化物辐射分解生成I₂的量随溶液pH值增加而降低。溶液的IPC值随溶液pH值增加而增加。因此,必须维持碘化铯水溶液具有高pH值,才能控制气相中的I₂含量。图2、3、4、5,说明了IPC与溶液pH、辐照时间、吸收剂量的关系。

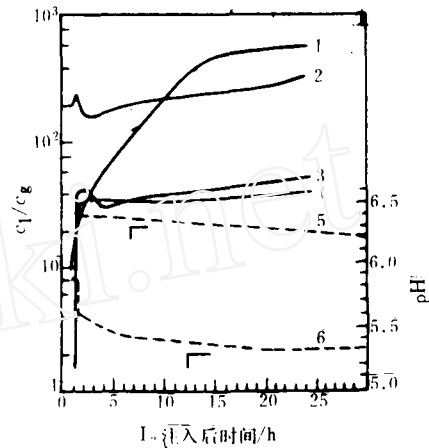


图1 喷淋液 pH 值与 I₂ 在喷淋过程中液气相中浓度比(c_l/c_g)的关系

Fig. 1 Relation of between spray solution pH and concentration rate of I₂ in liquid and gas atmosphere in spray process.

c_l—I₂ 在液相中浓度; c_g—I₂ 在气相中浓度。

1—pH = 5.4 (BIS-5); 2—pH = 6.4 (BIS-1);

3—pH = 5.4 (BIS-7); 4—pH = 5.5 (BIS-3);

5—BIS-1 的 pH 值; 6—BIS-3 的 pH 值。

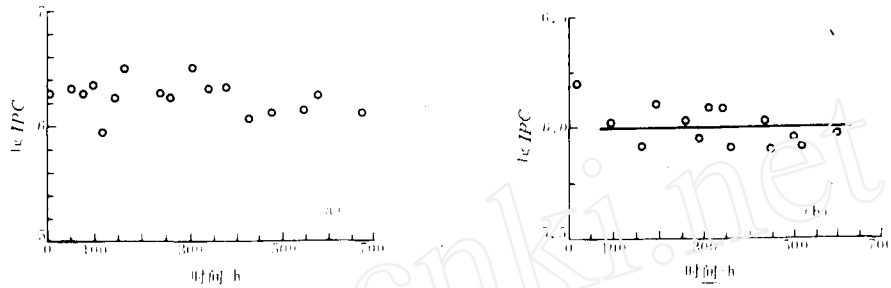


图2 IPC 时间关系

Fig.2 IPC time dependence

(a)pH=5;(b)pH=9。

$T = 25^{\circ}\text{C}; [I^-]_{\text{aq}} = 1 \times 10^{-5} \text{ g/ml}; 0 \text{ Gy/h}; \text{空气复盖。}$

PWR 发生严重事故时,溶于水的碘化物集中在安全壳集水坑中。由于含硼酸的应急冷却水的混入,使集水坑的水质偏酸性。要避免碘化铯在 γ 射线作用下再分解生成元素碘,必须使用高 pH 值的喷淋液除去元素碘并调节集水坑溶液的 pH 使之达到避免碘化铯辐射分解的值。研究表明 $\text{pH} > 9$ 为佳。因此要用安全壳内设备材料相容性允许的 pH 范围内的高值。

4 安全喷淋液与材料相容性

安全喷淋液将冲刷甚至浸没安全壳底部的设备舱室。安全壳内主要材料为不锈钢和碳钢。根据铁-水体系的 pH-电位图,铁在 $\text{pH} = 8.5-10$ 的水溶液体系中,可能处于钝化区和稳定区。因此要求喷淋液 pH 值在 $8.5-10$ 范围内,避免安全壳

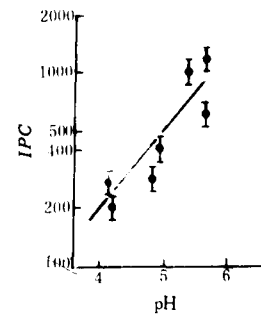


图3 IPC 与 pH 关系

Fig.3 IPC against pH

$43^{\circ}\text{C}; 2 \text{ kGy}; 10^{-3} \text{ mol/l CsI.}$

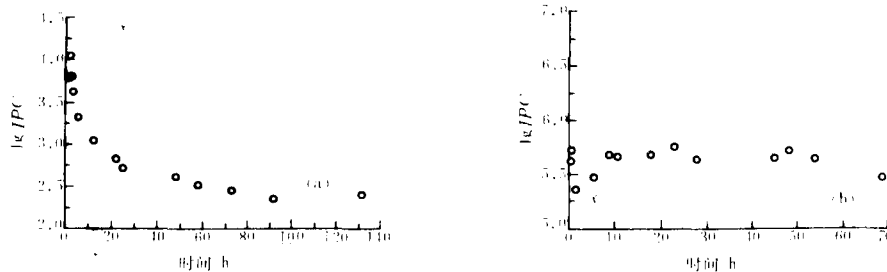


图4 IPC 与时间关系

Fig.4 IPC time dependence

a——pH=5;b——pH=9。

$T = 25^{\circ}\text{C}; \rho(I^-)_{\text{aq}} = 10^{-5} \text{ g/ml}; \gamma \text{ 辐照。}$

内设备被腐蚀。这个 pH 值范围是与喷淋除碘所要求的 pH 值相符合的。

通常去离子水的 pH 值为 5.5—6, 要调节喷淋液和地坑水的 pH 值为 8.5—10。必须在喷淋液储罐中加入高浓度碱性化合物。我国 30 万千瓦秦山核电厂安全喷淋系统储存液为 30% NaOH 水溶液, 其 pH 值大于 12。从图 6 上看到, 铁在这个 pH 值范围内可能处于腐蚀区。安全喷淋系统由储钠箱、喷淋泵、喷淋器、喷嘴和管道组成, 材料均为 1Cr18Ni9Ti 不锈钢。为保证喷淋系统安全可靠, 每月要点动一次喷淋泵, 因此整个系统都要接触高浓氢氧化钠。美国在 1979 年报道过, 有 8 个堆喷淋系统管道发生浓碱腐蚀和安注系统硼酸腐蚀(表 4)。法国也采用氢氧化钠作喷淋液组分。

不锈钢在碱溶液中发生应力腐蚀的可能性与碱溶液浓度和温度有关。40%—42% NaOH、温度高于 115℃ 的环境是不锈钢最易发生应力腐蚀的区域。已有试验证明, 不锈钢在温度低于 50℃ 的碱溶液中不发生应力腐蚀。但是材料表面缺陷和碱局部浓集会使应力腐蚀破裂。碱的局部浓集浓度随温度升高而增加: 在温度低于 50℃ 时, 碱的浓集浓度小于 35%; 温度高于 50℃ 时, 碱浓集浓度高于 40%。因此随着环境温度升高, 不锈钢在碱溶液中断裂时间缩短。氧的存在会影响不锈钢抗碱脆的能力, 在储钠箱上部充入氮气加以复盖是很重要的。

表 4 美国核电站(PWR)安注、喷淋系统应力腐蚀情况(1979)

Table 4 Stress corrosion summary of safety injection and containment spray system in PWR U.S.A.

机组	系 统	管径/in ¹⁾	
Arkansas 1	喷淋	10	8
	衰变热除去	10	
	废元件冷却池	3	
Crystal River 3	喷淋	8	
Ginna	安注	8	
H. B. Rabinson 2	硼注	4	
San Onofre 1	喷淋	6	
Surry 1	喷淋	10	
Surry 2	喷淋	10	
Three Mile Island 1	废元件冷却池	8	
	含硼罐到剩余热除去段	10	

1) 原文用 in, 1 in = 2.54 cm.

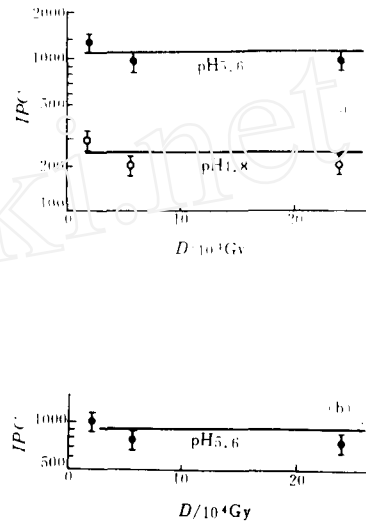


图 5 IPC 与辐照剂量关系
Fig. 5 IPC against dose
a—43℃ ; b—95℃。10⁻³ mol/l CsI。

5 结论

1) PWR核电站发生严重事故时,从堆芯释放出来,进入安全壳的放射性碘的主要化学形式是碘化铯。

2) 碘化铯易溶于水,不易挥发。在没有射线作用的环境中,碘的液气相份额系数 IPC 约 10^6 ,与水溶液 pH 值无关,至少在一个月应维持这一高值。在 γ 射线辐照存在下, IPC 值与水溶液 pH 值有关,当 $pH > 9$ 时, IPC 值为 10^6 ,并不随时间变化。 $pH = 5$ 时, IPC 从 10^5 下降到 10^2 (在 12 h 之内)。为有效除碘和防止碘化铯辐射分解,应要求安全喷淋液和安全壳集水坑中水溶液维持 $pH > 9$ 。

3) 安全壳内设备的材料主要为不锈钢和碳钢,为避免喷淋后安全壳内设备被喷淋液腐蚀,必须控制喷淋液 $pH = 8.5-10$,这与除碘和防止碘化铯辐射分解所要求的 pH 值一致,因此必须在安全喷淋液储箱内加入高浓碱性化合物。

4) 浓碱(NaOH)会使安全喷淋系统材料发生应力腐蚀开裂。但是,为了安全喷淋时有效除碘和防止地坑水中碘化物分解,必须在喷淋液中加入高浓氢氧化钠。对已运行的核电厂安全喷淋系统,一定要确保氮气充满碱液面上的空间,保证系统温度小于 50°C ,防止碱浓缩在系统死区,尽可能减少系统材料发生应力腐蚀开裂的可能性。

参 考 文 献

- 1 Anon. Technical Bases for Estimating Fission Product Behavior During LWR Accidents:NUREG-0772. 1981.
- 2 Collins GL. Fission Product Iodine and Cesium Release Behavior Under Light Water Reactor Accident Condition. Nucl Technol, 1988, 81(4):78.
- 3 Hoseman PJ. German Results on Consequences of LWR Severe Accidents. Transactions, 1984, 47: 41.
- 4 Lucas M. Radiolysis of Cesium Iodine Solutions in Conditions Prevailing in a Pressurized Water Reactor Severe Accident. Nucl Technol, 1988, 82(8):157.
- 5 Startion RW. The Chemical Behavior of Fission Product Iodine in Light Water Reactor Accidents. Nucl Technol, 1981, 53(3):111.
- 6 Pourbaix M. Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions. First English Edition. Oxford:Pergamod Press, 1966, 644.
- 7 T-1-T-22 American Nuclear Society Report of Special Committee on Source Terme. 1984.
- 8 Cubicciotti D, Sanecki EJ Characterization of Deposits on Inside Surface of LWR Cladding. J Nucl Mater, 1978, 78(1):96.
- 9 Hashimoto. Iodine Removal Tests for BWR Containment Spray by Large Scale Facility. J Nucl Sci Technol, 1981, 18(14):261.
- 10 张绮霞编. 压水反应堆的化学化工问题. 北京:原子能出版社,1984.487.

RADIOACTIVE IODINE CHEMISTRY AND SEFETY SPRAY IN PWR PLANT SEVERE ACCIDENTS

ZHANG MENGQIN PAN QINGCHUM

(China Institute of Atomic Energy, P. O. Box 275, Beijing, 102413)

ABSTRACT

The paper summarizes radioactive iodine chemical form in PWR severe accidents, iodine chemical behavior in safety spray process, radiolysis chemistry of iodide solution, compatibility of safety spray solution and materials. It is demonstrated that the addition of NaOH in the containment spray solution is necessary.

Key words Radioactive iodine Spray Containment NaOH Spray solution