# γ 辐照条件下硼-锂-氨型冷却剂的辐射分解行为

曹 琪<sup>1,2</sup> 杜香怡<sup>2</sup> 郭子方<sup>2</sup> 林子健<sup>2</sup> 杨 雨<sup>1,2</sup> 朱 伟<sup>1</sup> 林铭章<sup>2</sup> <sup>1</sup>(中国核动力研究设计院 成都 610213) <sup>2</sup>(中国科学技术大学核科学技术学院 合肥 230026)

**摘要** 本文探究了γ辐射场下新型冷却剂硼-锂-氨的辐射分解行为,主要考察了不同硼-锂浓度、吸收剂量和 吸收剂量率对辐解产物 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>、NO<sub>2</sub><sup>-</sup>和 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>的浓度影响。实验结果表明:在常规的压水堆运行 pH 范围内 (pH<sub>300 °C</sub>=7.1~7.3),随着硼酸浓度增加,冷却剂体系的H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>和NO<sub>2</sub><sup>-</sup>浓度没有明显变化,其中H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>的浓度范围 在9.28×10<sup>-5</sup>~1.07×10<sup>-4</sup> mol/L之间,NO<sub>2</sub><sup>-</sup>浓度范围为9×10<sup>-6</sup>~1.5×10<sup>-5</sup> mol/L;NO<sub>3</sub><sup>-</sup>浓度相较于前两个产物波动 较大,为4×10<sup>-5</sup>~8×10<sup>-5</sup> mol/L。随着吸收剂量增加(1~30 kGy),硼-锂-氨体系中的H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>和NO<sub>2</sub><sup>-</sup>的平衡浓度增 加,分别为1.28×10<sup>-4</sup> mol/L和1.30×10<sup>-5</sup> mol/L,NO<sub>3</sub><sup>-</sup>的浓度未明显变化(4×10<sup>-5</sup>~6×10<sup>-5</sup> mol/L)。在本工作探 究的吸收剂量率范围内(1.27~18.86 Gy/min),H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>、NO<sub>2</sub><sup>-</sup>和NO<sub>3</sub><sup>-</sup>的浓度均未因吸收剂量率增加而受到显著 影响。本工作为新型冷却剂硼-锂-氨体系的实际应用提供了有参考价值的基础数据。

关键词 硼酸,氢氧化锂,氨,冷却剂,辐射分解

中图分类号 Q691.1

DOI: 10.11889/j.1000-3436.2023-0020

引用该文:

曹骐, 杜香怡, 郭子方, 等. γ辐照条件下硼-锂-氨型冷却剂的辐射分解行为[J]. 辐射研究与辐射 工艺学报, 2023, 41(03): 030201. DOI: 10.11889/j.1000-3436.2023-0020.



CAO Qi, DU Xiangyi, GUO Zifang, *et al.*  $\gamma$ -radiolysis of boric acid-lithium hydroxide-ammonia coolant[J]. Journal of Radiation Research and Radiation Processing, 2023, 41(03): 030201. DOI: 10.11889/j.1000-3436.2023-0020.

## γ-radiolysis of boric acid-lithium hydroxide-ammonia coolant

CAO Qi<sup>1,2</sup> DU Xiangyi<sup>2</sup> GUO Zifang<sup>2</sup> LIN Zijian<sup>2</sup> YANG Yu<sup>1,2</sup> ZHU Wei<sup>1</sup> LIN Mingzhang<sup>2</sup> <sup>1</sup>(Nuclear Power Institute of China, Chengdu 610213, China)

<sup>2</sup>(School of Nuclear Science and Technology, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China)

**ABSTRACT** In this study, the  $\gamma$ -radiolysis of boric acid-lithium hydroxide-ammonia coolant was investigated under different conditions, including boric acid concentration, absorbed dose, and absorbed dose rate. The concentrations of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, and NO<sub>3</sub><sup>-</sup> were determined using UV-visible spectroscopy and ion chromatography.

Corresponding author: LIN Mingzhang, doctoral degree, professor, E-mail: gelin@ustc.edu.cn

Received 09 March 2023; accepted 04 May 2023

基金资助:"十四五"装备预研专用技术(2102020502)和"叶企孙"科学基金(U2241289)资助

第一作者:曹骐,男,1985年2月出生,2011年6月于四川大学获硕士学位,目前为中国科学技术大学在读工程博士,于中国核动力设计院从事反应堆水化学、辐射化学、放射化学研究工作,副研究员,E-mail:404450346@qq.com

通信作者:林铭章,博士,教授,E-mail:gelin@ustc.edu.cn

收稿日期: 初稿 2023-03-09; 修回 2023-05-04

Supported by Special Technology for Equipment Preresearch of the 14th Five-Year Plan (2102020502) and Ye Qisun Science Foundation (U2241289)

First author: CAO Qi (male) was born in February 1985, and obtained his master's degree from Sichuan University in June 2011. Now he is an engineering doctoral student at the University of Science and Technology of China and he is an associate professor majoring in reactor water chemistry, radiation chemistry and radiochemistry in Nuclear Power Institute of China

With an increase in boric acid concentration, the concentrations of  $H_2O_2$  and  $NO_2^-$  in the coolant system did not change significantly within a pH range commonly used in pressurized water reactor operation. Specifically, the concentration of  $H_2O_2$  varied from  $9.28 \times 10^{-5}$  to  $1.07 \times 10^{-4}$  mol/L, while that of  $NO_2^-$  changed from  $0.9 \times 10^{-5}$  to  $1.5 \times$  $10^{-5}$  mol/L. In contrast, the concentration of  $NO_3^-$  fluctuated significantly, ranging from  $4 \times 10^{-5}$  to  $8 \times 10^{-5}$  mol/L. With an increase in the absorbed dose (1-30 kGy), the equilibrium concentration of  $H_2O_2$  and  $NO_2^-$  in boric acid-lithium hydroxide-ammonia system increased to  $1.28 \times 10^{-4}$  mol/L and  $1.30 \times 10^{-5}$  mol/L, respectively. Meanwhile, the concentration of  $NO_3^-$  did not change significantly ( $4 \times 10^{-5}$  to  $6 \times 10^{-5}$  mol/L). The concentrations of the three radiolytic products were not significantly affected within the given absorbed dose rate range (1.27 to 18.86 Gy/min). Overall, this work provides valuable basic data for optimizing the new boric acid-lithium hydroxide-ammonia coolant system.

**KEYWORDS** Boric acid, Lithium hydroxide, Ammonia, Coolant, Radiolysis **CLC** Q691.1

在压水堆核电站运行过程中,通常会往冷却 剂中加入硼酸作为中子吸收剂来达到控制反应堆 一回路的核反应速率目的。同时,为减少硼酸对 设备的腐蚀,保障设备和材料的完整性,还会向 一回路系统的冷却剂中添加一定氢氧化锂来实现 pH的调节<sup>[1-2]</sup>。然而,受到堆内电离辐射不断作 用,一回路冷却剂辐射分解会产生具有强氧化性 的辐解产物(H,O,、O,和·OH等)。一些水-水高能 反应堆(Water-water energetic reactor, VVER)选用 添加氨水去消耗辐解产生的氧化性物质从而减轻 结构材料腐蚀。氨水为弱碱性,可以在一定程度 上减少氢氧化锂的添加,控制冷却剂的pH值。同 时含氨冷却剂辐解产生的NO, 和NO, 会促进H, 的 生成,造成反应堆内安全隐患[3-6]。因此,探究新 型硼-锂-氨型冷却剂体系在电离辐射作用后的分解 行为对反应堆水化学控制具有重要意义。

多年来,针对冷却剂在反应堆内受到电离辐 射产生氧化性分子产物H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>的研究较为广泛。 Koike等<sup>[7]</sup>研究了高浓度硼酸水溶液的辐射分解, 发现硼酸的加入会促进H<sub>2</sub>的生成,但对H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>的影 响不明显。Hickel团队<sup>[8]</sup>在20~200 ℃的温度范围 内,用脉冲辐解法研究了水溶液中·OH与NH<sub>3</sub>的反 应(式(1)),并测定了室温下的反应速率常数9× 10<sup>7</sup> L/(mol·s); H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>主要由两个·OH复合生成 (·OH+·OH=H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>,*k*=4.5×10° L/(mol·s)),NH<sub>3</sub>可以 直接清除冷却剂辐解产生的·OH,从而有效抑制氧 化性产物H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>的浓度。受到环境中的氮和一些额 外添加剂影响,高电离辐射区水相中辐解还会产 生氮氧化物NO<sub>2</sub><sup>-</sup>和NO<sub>3</sub><sup>-</sup>。Rigg等<sup>[9]</sup>发现氨水体系 在有溶解氧的情况下,经X射线辐射分解会产生 NO<sub>5</sub><sup>-</sup>,且随着氨浓度和氧浓度而增加。NO<sub>5</sub>的生成 机理已有一些报道,首先,Pagsberg研究组<sup>[10]</sup>和 Ershov研究组<sup>[11]</sup>相继指出,氨水辐解后生成的 NH<sub>2</sub>会与O<sub>2</sub>反应并生成NH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(式(2)),·NH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>经 过中间反应最终形成HNO<sub>2</sub>(式(3)、(4))<sup>[12]</sup>;此 外,·NH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>也可以与·OH直接反应(式(5))生成 HNO<sub>2</sub><sup>[13]</sup>,从而令NO<sub>2</sub><sup>-</sup>存在于辐解体系。在已有探 究中,提到有氧的氨溶液辐射分解过程中产生 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>的情况较少,只有少量的NO<sub>3</sub><sup>-</sup>在高吸收剂量 时被发现,这可能是NO<sub>2</sub><sup>-</sup>被H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>等其他产物氧化 生成,或由氮氧化物与自由基或与水反应生成(式 (6)~(8))<sup>[13-14]</sup>。

$\mathbf{NH}_3 + \mathbf{OH} = \mathbf{NH}_2 + \mathbf{H}_2\mathbf{O} \tag{1}$	1)	)
--	----	---

 $\begin{aligned} &\cdot NH_2 + O_2 = \cdot NH_2O_2 &(2) \\ &\cdot NH_2O_2 = NO + H_2O &(3) \\ &NO + \cdot OH = HNO_2 &(4) \\ &\cdot NH_2O_2 + \cdot OH = HNO_2 + H_2O &(5) \\ &NO_2^- + H_2O_2 = NO_3^- + H_2O &(6) \\ &NO_2 + \cdot OH = HNO_3 &(7) \\ &2NO_2 + H_2O = 2H^+ + NO_3^- + NO_2^- &(8) \end{aligned}$ 

由于反应堆的实际工况较为复杂,需要考虑 不同溶液体系在辐射场下的不同行为及影响,目 前关于硼-锂-氨型冷却剂辐解行为的研究报道较为 欠缺。因此,本工作对硼-锂-氨型冷却剂在γ场中 的辐射分解行为进行了详细的研究,研究了包括 硼-锂浓度、吸收剂量和吸收剂量率等因素对该冷 却剂水辐解产生的H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>、NO<sub>2</sub><sup>-</sup>和NO<sub>3</sub><sup>-</sup>的浓度变化 影响,为新型含硼-锂-氨体系的冷却剂的实际应用 提供了基础数据支撑。

## 1 材料与方法

### 1.1 试剂与仪器

硼酸(H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>,>99%)、氢氧化锂(LiOH,>99%) 购于萨恩化学技术(上海)有限公司。氨水 (NH<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O,>99.99%)、碘化钾(KI,>99.99%)购自西 格玛奥德里奇(中国)有限公司。邻苯二甲酸氢钾 (KHC<sub>8</sub>H<sub>4</sub>O<sub>4</sub>,>96.0%)、四水合钼酸铵(H<sub>24</sub>Mo<sub>7</sub>N<sub>6</sub>O<sub>24</sub>· 4H<sub>2</sub>O,>96.0%)、氢氧化钠(NaOH,>96.0%)、过氧化 氢(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>,30%)购于国药集团化学试剂有限公司。实 验中使用的去离子水(电阻率为18.25 MΩ·cm)均由 卡尔顿(中国)水务有限公司的Kertone Lab Vip超纯 水机生产;紫外可见分光光度计(UV-2600,日本岛 津公司);离子色谱仪(ICS-3000,美国戴安公司)。

#### 1.2 测试方法

配制不同浓度的硼酸、氢氧化锂、氨水等溶 液,取一定量置于铬酸洗净并烘干的辐照瓶内并 密封。将制备好的系列溶液置于活度为11.8 kCi 的<sup>60</sup>Co辐射场中进行辐照数小时。取出辐照后的溶 液并测定辐解产物H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>、NO<sub>2</sub><sup>-</sup>和NO<sub>3</sub><sup>-</sup>的浓度。

配制一定浓度梯度的  $H_2O_2$ 制作成标准曲线, 使用碘量法(Ghormley法)测定  $H_2O_2$ 浓度<sup>[15]</sup>。将 10 mL 的待测溶液转移至 25 mL 容量瓶中,加入 5 mL、20 g/L 的邻苯二甲酸氢钾和 5 mL 的氢氧化 钠 (2 g/L)、碘化钾 (66 g/L)和四水合钼酸铵 (0.2 g/L)混合显色剂,定容后显色 15 min,测定 350 nm 处的吸光度。使用离子色谱仪(ICS-3000, 美国戴安公司)进行辐解产物  $NO_2^-$ 和  $NO_3^-$ 浓度 测定。

2 结果与讨论

#### 2.1 氨水浓度对氨水辐解的影响

图1给出了氨水辐解产生的H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>浓度随氨水浓 度的变化关系。在<sup>60</sup>Co辐射场、吸收剂量12 kGy 和剂量率为12 Gy/min的条件下,氨水体系经辐解 后产生的H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>浓度随氨水浓度增加而降低,当氨 水浓度为2.86×10<sup>-3</sup> mol/L时,体系H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>浓度(3.25× 10<sup>-5</sup> mol/L)已降低到相同条件下纯水辐解后H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (1.13×10<sup>-4</sup> mol/L)产量的28.7%。这是因为氨水体 系中的NH<sub>3</sub>与·OH反应,消耗了H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>生成需要的前 驱体·OH,并产生可以消耗H<sub>2</sub>O,的·NH<sub>3</sub>(式(9)), 说明在冷却剂体系中注入氨有利于氧化性H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>的清除。



**Fig.1** Concentrations of  $H_2O_2$  as a function of ammonia concentrations

两种氮氧酸根(NO<sub>2</sub><sup>-</sup>和NO<sub>3</sub><sup>-</sup>)随氨水浓度增加 的变化趋势如图2所示。氨水浓度为2.0×10<sup>-3</sup> mol/L 之前,NO<sub>2</sub><sup>-</sup>浓度随氨水浓度而增加,在此浓度之 后,浓度下降。NO<sub>3</sub><sup>-</sup>浓度随氨水浓度增加先增后 减,氨水浓度为5.71×10<sup>-4</sup> mol/L 时达到最大浓度 (1.76×10<sup>-4</sup> mol/L)。结果表明,在含一定氧的氨水 体系里,当氨水浓度达到1.14×10<sup>-3</sup> mol/L 之后, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>的生成占主导。





#### 2.2 硼-锂浓度对硼-锂-氨型冷却剂辐解的影响

根据压水堆核电厂运行过程中普遍采用的pH 规范(pH<sub>300 °C</sub>=7.1~7.3),参考硼酸和氢氧化锂对应 的硼-锂协调曲线<sup>[2]</sup>,探究不同硼-锂浓度对硼锂-氨型冷却剂在γ场中的辐射分解行为,选取锂浓度 2.16×10<sup>-4</sup> mol/L,硼浓度为4.46×10<sup>-2</sup> mol/L、3.24× 10<sup>-2</sup> mol/L、2.31×10<sup>-2</sup> mol/L(对应协调曲线 pH为 7.1、7.2、7.3); 锂浓度 1.29×10<sup>-4</sup> mol/L, 硼浓度为 2.31×10<sup>-2</sup> mol/L、1.39×10<sup>-2</sup> mol/L、9.24×10<sup>-3</sup> mol/L (对应协调曲线 pH为7.1、7.2、7.3)的系列浓度样品 辐照 16 h, 吸收剂量为 12 kGy, 剂量率为 12 Gy/min。同时,为达到一回路冷却剂氧化性物 质的清除目的和确保堆内工况水化学中 pH的控 制,选取了硼酸-氨型冷却剂中氨水浓度为2.86× 10<sup>-4</sup> mol/L。硼酸-氨型冷却剂B-Li-NH<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O随不同 硼酸浓度变化辐解后体系的H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>、NO<sub>2</sub><sup>-</sup>和NO<sub>3</sub><sup>-</sup>的 浓度如图3、4所示。



**Fig.3** 御-世秋反列 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 秋 反的影响 Fig.3 Concentrations of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> as a function of B-Li concentrations



图4 硼-锂浓度对 NO<sub>2</sub><sup>-</sup>和 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>浓度的影响(彩色见网络版) Fig.4 Concentrations of NO<sub>2</sub><sup>-</sup> and NO<sub>3</sub><sup>-</sup> as a function of B-Li concentrations (color online)

随着硼-锂体系中硼酸浓度的增加,H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>生成 量变化不明显,浓度均在(9.28~10.70)×10<sup>-5</sup> mol/L 之间,说明在实验的硼酸浓度范围内,B-Li-NH<sub>3</sub>· H<sub>2</sub>O溶液对辐解产物H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>产额没有太大影响。由 于辐照前体系含氧,硼酸-氨型冷却剂辐解产生 NO<sub>2</sub><sup>-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>。硼-锂浓度变化对冷却剂体系的NO<sub>2</sub><sup>-</sup> 浓度没有明显影响,浓度范围为9.0×10<sup>-6</sup>~1.5× 10<sup>-5</sup> mol/L; NO<sub>3</sub><sup>-</sup>相较于 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>和 NO<sub>2</sub><sup>-</sup>浓度波动较 大,为(4~8)×10<sup>-5</sup> mol/L。当锂浓度 2.16× 10<sup>-4</sup> mol/L,硼浓度为4.46×10<sup>-2</sup> mol/L时,两种氮 酸根离子的浓度均有上升趋势。

#### 2.3 吸收剂量对硼-锂-氨型冷却剂的影响

不同吸收剂量下的硼-锂-氨体系的 $H_2O_2$ 、 $NO_2^-$ 和 $NO_3^-$ 的浓度如图5、6所示。







图 6 吸收剂量对 NO<sub>2</sub><sup>-</sup>和 NO<sub>3</sub> <sup>-</sup>浓度的影响 Fig.6 Concentrations of NO<sub>2</sub><sup>-</sup> and NO<sub>3</sub><sup>-</sup> as a function of absorbed dose

选取硼浓度为 $9.24 \times 10^{-3}$  mol/L,对应锂浓度为 $1.29 \times 10^{-4}$  mol/L的B-Li-NH<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O( $2.86 \times 10^{-4}$  mol/L)溶液辐照不同的时间,剂量率为12 Gy/min,吸收剂量为 $1 \sim 30$  kGy。随着吸收剂量增加,B-Li-NH<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O体系中的H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>的浓度显著上升,这是因为在持续辐照过程中,水辐解产生的H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>前驱体HO<sub>2</sub>·和·OH浓度增加,从而导致H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>明显增加。当照射16h、吸收剂量大于12 kGy时,H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>浓度趋于稳态。经过40h、30 kGy的照射,H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>浓度达到稳态浓度 $1.28 \times 10^{-4}$  mol/L。

吸收剂量 1~30 kGy 范围内, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>的浓度随着 吸收剂量增加而缓慢增加。NO<sub>2</sub><sup>-</sup>主要由NH<sub>3</sub>与·OH 反应产生的·NH<sub>2</sub>等中间产物再经后续反应生成, 所以随着吸收剂量增加,溶液中产生的NO<sub>2</sub><sup>-</sup>前驱 体增多, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>的浓度随即增加,在30 kGy时达到 1.3×10<sup>-5</sup> mol/L;又因为NO<sub>2</sub><sup>-</sup>被体系内O<sub>2</sub>、·OH、 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>等氧化消耗生成NO<sub>3</sub><sup>-</sup>,NO<sub>2</sub><sup>-</sup>浓度增长缓慢。 同时,在该辐照条件下,NO<sub>3</sub><sup>-</sup>的浓度在一定范围 内波动((4~6)×10<sup>-5</sup> mol/L),未呈现明显变化。

#### 2.4 吸收剂量率对硼锂-氨型冷却剂的影响

为探究不同吸收剂量率对硼-锂-氨型冷却剂体 系的辐解影响,将硼浓度为9.24×10<sup>-3</sup> mol/L,对应 锂浓度为1.29×10<sup>-4</sup> mol/L 的 B-Li-NH<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O (2.86× 10<sup>-4</sup> mol/L)溶液置于γ场钴源装置的不同点位,不 同吸收剂量率分别为1.27 Gy/min、2.72 Gy/min、 6.38 Gy/min、8.93 Gy/min和18.86 Gy/min,各点位 样品的吸收剂量均为2.3 kGy。如图7、8所示。



图 7 吸收剂量率对H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>浓度的影响 Fig.7 Concentrations of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> as a function of absorbed dose rate



图8 吸收剂量率对NO₂<sup>-</sup>和NO₃<sup>-</sup>浓度的影响 Fig.8 Concentrations of NO₂<sup>-</sup> and NO₃<sup>-</sup> as a function of absorbed dose rate

在剂量率1.27~18.86 Gy/min范围内,硼-锂-氨型冷却剂的H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>的浓度波动范围很小((7.42~8.61)×10<sup>-5</sup> mol/L),NO<sub>2</sub><sup>-</sup>和NO<sub>3</sub><sup>-</sup>也未呈现明显的变化,NO<sub>2</sub><sup>-</sup>浓度范围在(5.36~11.5)×10<sup>-6</sup> mol/L,NO<sub>3</sub><sup>-</sup>的浓度范围在(4.61~5.71)×10<sup>-5</sup> mol/L。上述结果说明,本次实验选取吸收剂量率范围较小,射线在介质中沉积的能量不足以影响体系内产物的辐射化学产额,因此,在该剂量率范围内,H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>、NO<sub>2</sub><sup>-</sup>和NO<sub>3</sub><sup>-</sup>的浓度均未有明显变化。

## 3 结论

本文探究了硼-锂-氨型冷却剂在γ场中的辐射 分解行为,通过结果分析可知,冷却剂内添加的 氨水经辐照可以产生大量消耗H,O,的·NH,,从而 抑制体系氧化性。在常规的压水堆运行pH范围内 (pH<sub>200</sub> = 7.1~7.3), 当锂浓度为1.29×10<sup>-4</sup> mol/L和 2.16×10<sup>-4</sup> mol/L 时,随着硼酸浓度增加(9.24×10<sup>-3</sup> ~ 4.46×10<sup>-2</sup> mol/L),冷却剂体系的H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>和NO<sub>2</sub><sup>-</sup>浓 度没有受到明显变化,其中H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>的浓度范围在 9.28×10<sup>-5</sup>~1.07×10<sup>-4</sup> mol/L, NO,<sup>-</sup>浓度范围为9.0× 10<sup>-6</sup>~1.5×10<sup>-5</sup> mol/L; NO,<sup>-</sup>相较于H,O,和NO,<sup>-</sup>浓度 波动较大,为4×10<sup>-5</sup>~8×10<sup>-5</sup> mol/L。随着吸收剂 量增加, 硼-锂-氨型体系中的H,O,的浓度显著上 升,NO,一缓慢增长,NO,一的浓度未呈明显变化。在 本工作选取的剂量率1.27~18.86 Gy/min范围内, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>、NO<sub>2</sub><sup>-</sup>和NO<sub>3</sub><sup>-</sup>的浓度均未受到显著影响,因 此还有必要进一步探究更大剂量率对硼-锂-氨型冷 却剂辐解产物的影响。本工作对于应用硼-锂-氨型 新型冷却剂体系的反应堆水化学控制具有重要 意义。

作者贡献声明 曹骐负责了本工作的方案设计; 曹骐、杜香怡完成了辐照试验、辐解产物测定和 数据处理分析,论文的撰写与修改;郭子方和林 子健为辐照试验及产物测定方法提供了指导;杨 雨和朱伟对文章进行了校对和语言修改。林铭章 提供本文的研究思路和实验方案指导。所有作者 均已阅读并认可该论文最终版的所有内容。

#### 参考文献

Song M C, Lee K J. The evaluation of radioactive corrosion product at PWR as change of primary coolant chemistry for long-term fuel cycle[J]. Annals of Nuclear Energy, 2003, **30**(12): 1231-1246. DOI: 10.1016/S03064549(03)00054-9.

- 王凤军, 刘红英, 彭彦龙. 压水堆核电厂一回路水化学 控制[J]. 硅谷, 2011(2): 415-421. DOI: 10.3969/j. issn. 1671-7597.2011.02.028
   WANG Fengjun, LIU Hongying, PENG Yanlong. Chemical control of primary loop water in PWR nuclear power plant[J]. Silicon Valley, 2011(2): 415-421. DOI:
- 3 Ishigure K, Katsumura Y, Sunaryo G R, *et al.* Radiolysis of high temperature water[J]. Radiation Physics and Chemistry, 1995, 46(4/5/6): 557-560. DOI: 10.1016/0969-806X(95)00217-L.

10.3969/j.issn.1671-7597.2011.02.028

- Buxton G V. High temperature water radiolysis[J].
  Studies in Physical and Theoretical Chemistry, 2001, 87: 145-162. DOI: 10.1016/S0167-6881(01)80009-4.
- Luzakov A V, Bulanov A V, Verkhovskaya A O, *et al.* Radiation-chemical removal of corrosion hydrogen from VVER first-loop coolant[J]. Atomic Energy, 2008, 105 (6): 402-407. DOI: 10.1007/s10512-009-9115-4.
- 6 温菊花,姜峨,刘金华,等.大型压水堆一回路冷却剂富 集<sup>10</sup>B的硼锂水化学应用[J].腐蚀与防护,2015:36(增刊 2):208-212.

WEN Juhua, JIANG E, LIU Jinhua, *et al.* Research of water chemistry of enriched <sup>10</sup>B and lithium for primary coolant in PWR[J]. Corrosion & Protection, 2015: **36** (Supp.2): 208-212.

- 7 Koike M, Tachikawa E, Matsui T. Gamma-radiolysis of aqueous boric acid solution[J]. Journal of Nuclear Science and Technology, 1969, 6(4): 163-169. DOI: 10. 1080/18811248.1969.9732863.
- 8 Hickel B, Sehested K. Reaction of hydroxyl radicals with ammonia in liquid water at elevated temperatures[J].

International Journal of Radiation Applications and Instrumentation Part C Radiation Physics and Chemistry, 1992, **39**(4): 355-357. DOI: 10.1016/1359-0197(92) 90244-a.

- 9 Rigg T, Scholes G, Weiss J. Chemical actions of ionising radiations in solutions. Part X. The action of X-rays on ammonia in aqueous solution[J]. Journal of the Chemical Society (Resumed), **1952**: 3034. DOI: 10.1039/ jr9520003034.
- Pagsberg P B. Investigation of the NH<sub>2</sub> radical produced by pulse radiolysis of ammonia in aqueous solution[J].
   Aspects of Research at Risø, 1972, 5: 209.
- 11 Ershov B G, Mikhajlova T L, Gordeev A V, et al. Pulse radiolysis of ammonia aqueous solution in the presence of oxygen[J]. Doklady Akademii nauk SSSR, 1988, 300: 4.
- Dwibedy P, Kishore K, Dey G R, *et al.* Nitrite formation in the radiolysis of aerated aqueous solutions of ammonia [J]. Radiation Physics and Chemistry, 1996, 48(6): 743-747. DOI: 10.1016/S0969-806X(96)00037-0.
- 13 Ibe E, Karasawa H, Nagase M, *et al.* Behavior of nitrogen compounds in radiation field and nuclear reactor systems[J]. Journal of Nuclear Science and Technology, 1989, 26(8): 760-769. DOI: 10.1080/18811248.1989. 9734380.
- Dey G R. Nitrogen compounds' formation in aqueous solutions under high ionizing radiation: an overview[J]. Radiation Physics and Chemistry, 2011, 80(3): 394-402. DOI: 10.1016/j.radphyschem.2010.10.010.
- 15 Ghormley J A, Stewart A C. Effects of  $\gamma$ -radiation on Ice<sup>1</sup> [J]. Journal of the American Chemical Society, 1956, **78** (13): 2934-2939. DOI: 10.1021/ja01594a004.