

N₂ 气氛下氨水溶液 γ 辐射分解行为

郭子方¹ 张 扬² 李一帆¹ 林子健¹ 刘春雨² 林 鹏² 林铭章¹

¹(中国科学技术大学核科学技术学院 合肥 230026)

²(中广核研究院有限公司 深圳 518028)

摘要 某些压水堆中使用氨及其分解产生的 H₂ 抑制 H₂O₂、O₂ 和 •OH 等氧化性物种的浓度, 在保持一回路的还原性化学环境的同时调节冷却剂 pH, 以减轻结构材料的腐蚀。本工作为了研究脱氧氨水溶液在辐射场中的分解行为, 针对其在 γ 场中的辐解过程进行了实验研究, 重点考察了 N₂ 压强、气相与液相体积之比和温度对氨水溶液辐解的影响, 测定了剩余氨、H₂ 和氮氧化物(NO₂⁻和 NO₃⁻) 的浓度及溶液的 pH。结果表明: N₂ 压强(0.5~5.0 MPa) 及气液体积比的变化未对氨的分解和氮氧化物的生成造成影响, 吸收剂量为 28.8 kGy 时, 辐解产生的氮氧化物浓度约为 1 mg/L, 但 N₂ 压强和气液体积比的增加会显著降低 H₂ 的浓度。温度由 25 °C 升至 200 °C 时, 氨的分解过程将大幅放缓, 吸收剂量为 14.4 kGy 时, 30 mg/L 氨水中氨的分解比例由 26.5% 降至 8.4%, 高温有利于抑制氨的分解速率, 但同时导致 NO₂⁻ 和 NO₃⁻ 的浓度分别升高 34 和 3 倍左右。此外, 本工作中还建立了含氨冷却剂的辐解模型并对其可靠性进行了验证, 不同温度下实验数据与模型预测结果的最大相对误差仅为 4.1%。随后利用该模型计算了不同初始浓度的含氨冷却剂辐解过程中剩余氨的浓度变化, 结果表明较高的初始浓度有利于体系中氨的保持, 连续辐照的情况下单独使用氨抑制氧化性物种时需要及时对其进行补充。

关键词 冷却剂, 辐射分解, 氨水, 水化学, 反应堆

中图分类号 TL13

DOI: 10.11889/j.1000-3436.2023-0088

引用该文:

郭子方, 张扬, 李一帆, 等. N₂ 气氛下氨水溶液 γ 辐射分解行为[J]. 辐射研究与辐射工艺学报, 2024, 42(1): 010204. DOI: 10.11889/j.1000-3436.2023-0088.

GUO Zifang, ZHANG Yang, LI Yifan, *et al.* γ -Radiolysis of the aqueous ammonia solution saturated by N₂[J]. Journal of Radiation Research and Radiation Processing, 2024, 42(1): 010204. DOI: 10.11889/j.1000-3436.2023-0088.



γ -Radiolysis of the aqueous ammonia solution saturated by N₂

GUO Zifang¹ ZHANG Yang² LI Yifan¹ LIN Zijian¹ LIU Chunyu² LIN Peng² LIN Mingzhang¹

¹(School of Nuclear Science and Technology, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China)

²(China Nuclear Power Technology Research Institute Co., Ltd., Shenzhen 518028, China)

基金资助: 国家自然科学基金“叶企孙”科学基金(U2241289)资助

第一作者: 郭子方, 男, 1995 年 12 月出生, 2018 年 6 月于哈尔滨工程大学获学士学位, 目前为中国科学技术大学在读博士研究生, 核科学与技术专业

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

收稿日期: 初稿 2023-10-27; 修回 2023-11-13

Supported by Ye Qi-sun Science Foundation of National Natural Science Foundation of China (U2241289)

First author: GUO Zifang (male) was born in December 1995, and obtained his bachelor's degree from Harbin Engineering University in June 2018. Now he is a graduate student at University of Science and Technology of China, majoring in nuclear science and technology

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

Received 27 October 2023; accepted 13 November 2023

ABSTRACT In some reactors, ammonia and its radiolytic product (H₂) are used to scavenge the oxidizing species (H₂O₂, O₂, and •OH). A reducing chemical environment is thus created and the pH of the coolant is regulated simultaneously. In the present study, the radiolytic behaviors of deoxygenated ammonia solution were studied in the γ -ray field. The impacts of N₂ pressure, gas-liquid volume ratio, and temperature on deoxygenated ammonia solution radiolysis were investigated. The pH and the concentrations of residual ammonia, H₂, and nitrogen oxides (NO₂⁻ and NO₃⁻) were analyzed. The results revealed that the variation of N₂ pressure (0.5~5.0 MPa) and gas-liquid volume ratio had no influence on the concentrations of residual ammonia and nitrogen oxides. NO₂⁻ and NO₃⁻ concentrations were approximately 1 mg/L at room temperature when the absorbed dose was 28.8 kGy. However, the apparent concentration of H₂ significantly decreased with the N₂ pressure and gas-liquid volume ratio. The loss fraction of ammonia considerably declined from 26.5% to 8.4% when the temperature increased from 25 to 200 °C, demonstrating that the radiolysis of ammonia was suppressed at the elevated temperature. However, the concentrations of NO₂⁻ and NO₃⁻ increased to 34 and 3 times, respectively, at 200 °C compared to those at 25 °C. In addition, a radiolysis model of ammonia-containing coolant was established in the present study. The maximum relative error between experimental data and calculation results at any temperature was 4.1%. The model was thereafter used to calculate residual ammonia concentration with the absorbed dose under different initial ammonia concentrations. The results revealed that it was necessary to replenish ammonia regularly when using it alone to inhibit oxidizing species.

KEYWORDS Coolant, Radiolysis, Ammonia solution, Water chemistry, Reactor

CLC TL13

反应堆内一回路的冷却剂在电离辐射的作用下发生辐射分解产生各种产物,其中氧化性物种分子氧(O₂)、过氧化氢(H₂O₂)和羟基自由基(•OH)的存在加剧了结构材料的辐照促进应力腐蚀开裂(IASCC)^[1-3]。某些反应堆的一回路冷却剂中添加氨水(NH₃·H₂O),以抑制氧化性产物并将冷却剂的pH调节为弱碱性,从而减轻结构材料的腐蚀^[4-5]。在含氨冷却剂中,氨分子(NH₃)不仅可以有效清除•OH,还可以通过其辐解产物氢气(H₂)和氨基自由基(•NH₂)捕获O₂,上述过程对于反应堆的安全运行至关重要^[6-8]。

氨水溶液的辐解过程受O₂的影响很大。在Dwibedy和Rigg等^[9-10]的研究中,体系中存在O₂时氨水溶液的X射线和 γ 辐解过程中发现了亚硝酸根(NO₂⁻)的生成,并提出•NH₂是清除冷却剂中O₂的主要作用物而非H₂。Luzako等^[11]对含有H₂O₂的氨水溶液的辐解过程进行了研究,发现了硝酸根(NO₃⁻)的存在,并将氨的分解产额确定为0.34~0.39/(100 eV)。本课题组^[12]对有氧氨水溶液 γ 辐解行为进行了研究,并测定了多个影响因素下NO₂⁻和H₂O₂的浓度。Sakumoto和Steinberg等^[13-14]的研究中提出了无氧氨水溶液辐解过程中生成了联氨(N₂H₄)。Steinberg进一步提出,当溶液中氨的

质量百分数为60%~70%时,N₂H₄辐射化学产额达到最大值0.28/(100 eV)^[14]。Bunning等^[15]对Paks核电站的氨和联氨的水化学进行了研究,在给定的H₂浓度下,相较于直接注氨,冷却剂中添加N₂H₄可使氨浓度增加一倍,然而,在整个过程中N₂H₄的残留浓度极低,这表明氨浓度的增加可能是抑制腐蚀的主要因素。由于氨具有较强的挥发性,实验中通过直接通气或真空抽气的方式去除溶解氧的同时会导致部分氨的逸出,因此,脱氧氨水溶液的研究相对困难,相关的研究工作比较匮乏。但同时VVER反应堆一回路中氧气浓度极低(0.005 mg/L)^[16],因而进行脱氧氨水溶液的辐解行为研究是十分必要的。

本工作对脱氧氨水溶液在 γ 场中的辐解行为进行了研究,考察了氮气(N₂)压强(气相分压)、气相与液相体积比(V_g/V_l)以及温度对其辐解过程的影响,测定了包括剩余氨、H₂、氮氧化物等的浓度及辐照前后溶液的pH。针对性建立了含氨冷却剂的辐射分解模型并验证了其可靠性。本工作探究了部分关键因素对含氨冷却剂辐射分解行为的影响,希望为含氨冷却剂的水化学控制和优化提供有价值的参考。

1 脱氧氨水溶液 γ 辐解实验

1.1 试剂与仪器装置

浓盐酸(HCl水溶液,质量百分数为36%~38%)、浓氨水($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 水溶液,质量百分数为28%)、过氧化氢(H_2O_2 水溶液,质量百分数为32%)、甲基红(纯度95%)、高纯氮气(纯度 $\geq 99.999\%$)、高纯氩气(纯度 $\geq 99.999\%$)均购自国药集团化学试剂有限公司;实验用水由科尔顿公司的超纯水机(Kertone Lab VIP[®])制造,电阻率为18.25 $\text{M}\Omega \cdot \text{cm}$;标准气体和色谱柱(MS-5A)由山东浩瀚色谱有限公司提供; H_2 由岛津气相色谱测定(GC-2014, Shimadzu);氮氧化物(NO_2^- 和 NO_3^-)的浓度由离子色谱(Thermo Fisher ICS-3000)测定;氨水由浓度为0.6 mmol/L的盐酸溶液滴定,其中,甲基红作为指示剂,所有试剂没有再进行纯化,直接用于实验;pH由上海雷磁公司的pH计(PHSJ-3F)测定;容积为500 mL的辐照反应釜(316L)和加热装置由南京卫光仪器有限公司提供,反应釜的腔体内径为7 cm,深度为13 cm;放射源为位于中国科学技术大学东区的 ^{60}Co 射线源,其总活度约为 5.6×10^{14} Bq。

1.2 实验方法

1.2.1 样品制备与辐照

将实验用辐照反应釜装满超纯水后置于 ^{60}Co 源室中预辐照50 kGy,以去除可能参与反应的杂质和有机物等,取出后加入 H_2O_2 浸泡并超声清洗3 h以上,烘干备用。将超纯水、封装有浓氨水的安瓿瓶以及破碎球置于釜内并封闭反应釜,将反应釜进气口连接 N_2 或 Ar 气瓶,并通气2 h,以充分去除超纯水中溶解的 O_2 。破碎装有浓氨水的安瓿瓶使得釜体内形成30 mg/L的均匀溶液。随后根据实验要求继续通气至釜内压强达到给定值并检漏。将反应釜放于 ^{60}Co 场的指定位置,并加热至给定温度后进行辐照。辐照完成后取出反应釜,待其冷却至室温后测定产物的浓度。

1.2.2 产物测定

氨和氮氧化物的测定:使用甲基红作为指示剂,浓度0.6 mmol/L的稀盐酸作为标准液对溶液中氨的浓度进行测定,将5 mL待测液稀释至10 mL后加入2~3滴甲基红-乙醇混合溶液,随后进行滴定,溶液颜色由淡黄色变为粉紫色时,表示滴定

完成,记录所用盐酸体积并计算氨的浓度。氮氧化物(NO_2^- 和 NO_3^-)的浓度通过离子色谱(Dionex ICS-3000)进行测定,色谱柱为IonPac AS19-4 μm ,洗脱液是浓度为20 mmol/L的稀氢氧化钠溶液,其流量为1.0 mL/min。

H_2 的测定:使用MS-5A分子筛柱对待测样品中的混合气体进行分离并使用热导检测器(TCD)进行检测,色谱柱和检测器温度分别为70 $^\circ\text{C}$ 和80 $^\circ\text{C}$,选择高纯氩气作为载气,载气流速为40 mL/min。测定前利用抽气或正压排气的方式对待测混合气体进行收集,并用气密针进样,单次进样体积为1 000 μL 。

2 数学建模过程

反应堆堆芯中的电离辐射(γ 、中子和 α)入射到冷却剂中,在其经过的路径上沉积能量,使得介质分子(H_2O)激发或电离,在云团中形成 H_2O^+ 和未溶剂化的电子(e^-)或激发态的水分子(H_2O^*)等,该阶段被称为物理阶段。随后 H_2O^+ 和 e^- 分别发生解离和溶剂化,生成 $\cdot\text{H}$ 、 $\cdot\text{OH}$ 、 H_3O^+ 和 e_{aq}^- 等辐解产物,该阶段为物理化学阶段,上述辐解产物在云团中相互反应并逐渐扩散出云团,在大约 10^{-7} s均匀分布在体系中形成均相,辐解产物的浓度达到动态平衡,该阶段为化学阶段。稀溶液体系达到均相后辐解产物与体系中的溶质发生化学反应,因此,对于特定的物种而言,其净生成速率 R_i^{net} 可归纳为式(1)中的方程^[16]。

$$R_i^{\text{net}} = R_i^{\text{R}} + \sum_{j=1}^N \sum_{m,s=1}^M k_j c_s c_m - c_i \sum_{j=1}^N \sum_{s=1}^M k_j c_s \quad (1)$$

式中: k_j 为物种 s 与 m 之间或 s 与 i 之间反应的速率常数(一级反应, s^{-1} ; 二级反应, $(\text{L} \cdot \text{mol})/\text{s}$); c_m 、 c_s 和 c_i 分别为物种 m 、 s 和 i 的浓度, mol/L; N 为反应方程式总数; M 为反应包含的物种数; R_i^{R} 为因辐射的引入导致物种 i 的生成或者消耗速率,可以用式(2)描述。

$$R_i^{\text{R}} = \rho \sum_{p=1}^Q G_i^p \cdot \dot{D}_p \quad (2)$$

式中: G_i^p 为物种 i 在辐射 p 作用下的辐射化学产额, mol/J; \dot{D}_p 为辐射 p 吸收剂量率, Gy/s; Q 为辐射类型 p 的总数; ρ 为溶液的密度, kg/L。

与纯水辐解过程相比,氨水溶液的辐解过程更为复杂,涉及到含氮物质之间的转化关系,工作中选取了Elloit等^[17]的工作中列出的水辐解产物的 G 值和反应集合。氨水溶液辐解计算过程中

涉及的含氮物质的主要反应集见表1^[18-21]。辐解过程以求得给定时刻特定物种的浓度。程的计算即对一系列微分方程组进行积分求解,

表1 25 °C下氨水辐解过程中含氮物种之间的基元反应
Table 1 Elementary reactions between nitrogen-containing species during the radiolysis of ammonia solutions at 25 °C

序号 No.	反应方程式 Reaction	反应速率常数 Reaction rate constant
1	$\text{NH}_3 + \cdot\text{OH} \rightarrow \cdot\text{NH}_2 + \text{H}_2\text{O}$	9.7×10^7
2	$\cdot\text{NH}_2 + \cdot\text{H} \rightarrow \text{NH}_3$	1.0×10^{11}
3	$\cdot\text{NH}_2 + e_{\text{aq}}^- \rightarrow \text{NH}_3 + \text{OH}^-$	1.0×10^{11}
4	$\cdot\text{NH}_2 + \text{HO}_2\cdot \rightarrow \text{NH}_3 + \text{O}_2$	1.0×10^{11}
5	$\cdot\text{NH}_2 + \cdot\text{OH} \rightarrow \text{NH}_2\text{OH}$	9.5×10^9
6	$\cdot\text{NH}_2 + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \cdot\text{NHOH} + \text{H}_2\text{O}$	9.0×10^7
7	$\cdot\text{NH}_2 + \cdot\text{NO} \rightarrow \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$	1.0×10^9
8	$\cdot\text{NHOH} + \cdot\text{H} \rightarrow \text{NH}_2\text{OH}$	1.0×10^9
9	$\cdot\text{NHOH} + e_{\text{aq}}^- \rightarrow \text{NH}_2\text{OH} + \text{OH}^-$	1.0×10^{10}
10	$\cdot\text{NHOH} + \cdot\text{NHOH} \rightarrow \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$	1.0×10^7
11	$\cdot\text{NHOH} + \text{HO}_2\cdot \rightarrow \text{NH}_2\text{OH} + \text{O}_2$	1.0×10^9
12	$\cdot\text{NO} + \cdot\text{OH} \rightarrow \text{HNO}_2$	2.0×10^{10}
13	$\text{NH}_2\text{OH} + \cdot\text{OH} \rightarrow \cdot\text{NHOH} + \text{H}_2\text{O}$	9.5×10^9
14	$\text{NH}_2\text{OH} + e_{\text{aq}}^- \rightarrow \cdot\text{NH}_2 + \text{OH}^- + \text{H}_2\text{O}$	9.2×10^8
15	$\text{HNO}_2 + \cdot\text{H} \rightarrow \cdot\text{NO} + \text{H}_2\text{O}$	4.5×10^8
16	$\text{HNO}_2 + \text{NH}_2\text{OH} \rightarrow \text{N}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$	1.0×10^9
17	$\text{N}_2\text{O} + \cdot\text{H} \rightarrow \text{N}_2 + \cdot\text{OH}$	2.1×10^6
18	$\text{N}_2\text{O} + e_{\text{aq}}^- \rightarrow \text{N}_2 + \cdot\text{OH} + \text{OH}^-$	9.6×10^9
19	$\cdot\text{NH}_2 + \cdot\text{NH}_2 \rightarrow \text{N}_2\text{H}_4$	2.2×10^9
20	$\text{NH}_3 + \cdot\text{H} \rightarrow \text{NH}_4^+ + e_{\text{aq}}^-$	6.7×10^5
21	$\text{NH}_4^+ + e_{\text{aq}}^- \rightarrow \text{NH}_3 + \cdot\text{H}$	1.5×10^6
22	$\text{NH}_4^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$	3.3×10^{10}
23 ^a	$\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$	9.7×10^3
24	$\cdot\text{NH}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \cdot\text{NO} + \text{H}_2\text{O}$	1.2×10^8
25	$\text{NH}_4^+ + \text{HO}_2^- \rightarrow \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$	1.0×10^{11}
26	$\text{H}^+ + \text{NH}_3 \rightarrow \text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O}$	4.3×10^{10}
27 ^a	$\text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}^+ + \text{NH}_3$	4.5×10^{-1}
28	$\text{N}_2\text{H}_4 + \text{OH}^- \rightarrow \cdot\text{N}_2\text{H}_3 + \text{NH}_3$	4.5×10^9
29	$\text{N}_2\text{H}_4 + \cdot\text{NH}_2 \rightarrow \cdot\text{N}_2\text{H}_3 + \text{NH}_3$	1.2×10^7
30	$\cdot\text{N}_2\text{H}_3 + \cdot\text{N}_2\text{H}_3 \rightarrow \text{N}_2 + \text{NH}_3 + \text{NH}_3$	1.0×10^{10}
31	$\cdot\text{N}_2\text{H}_3 + \text{O}_2 \rightarrow \cdot\text{N}_2\text{H}_2 + \text{HO}_2\cdot$	3.8×10^8
32	$\cdot\text{N}_2\text{H}_4 + \text{HO}_2\cdot \rightarrow \cdot\text{N}_2\text{H}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$	7.0×10^6
33	$\cdot\text{N}_2\text{H}_2 + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$	6.0×10^1
34	$\cdot\text{N}_2\text{H}_2 + \cdot\text{N}_2\text{H}_2 \rightarrow \text{N}_2\text{H}_4 + \text{N}_2$	2.0×10^4
35	$\text{N}_2\text{H}_4 + \cdot\text{H} \rightarrow \text{H}_2 + \cdot\text{N}_2\text{H}_3$	3.0×10^1
36 ^a	$\text{N}_2\text{H}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \cdot\text{NH}_2 + \cdot\text{NH}_2 + \text{H}_2\text{O}$	1.8×10^{-6}
37 ^a	$\cdot\text{OH}^* + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \cdot\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$	1.0×10^6
38	$\cdot\text{OH}^* + \text{N}_2 \rightarrow \cdot\text{NH} + \cdot\text{NO}$	1.0×10^{11}
39	$\cdot\text{NH} + \text{H}_2 \rightarrow \text{NH}_3$	1.0×10^{11}

注: a, 一级反应, 速率常数单位, s⁻¹; 未标注为二级反应, 速率常数单位, (L·mol)/s。

Note: a, first-order reaction with the unite of s⁻¹; others, second-order reaction with the unit of (L·mol)/s.

3 结果与讨论

3.1 N₂压强(气相分压)对氨水溶液辐解过程的影响

不同N₂压强(气相分压)对氨水溶液辐解后剩余氨及pH的影响如图1所示。

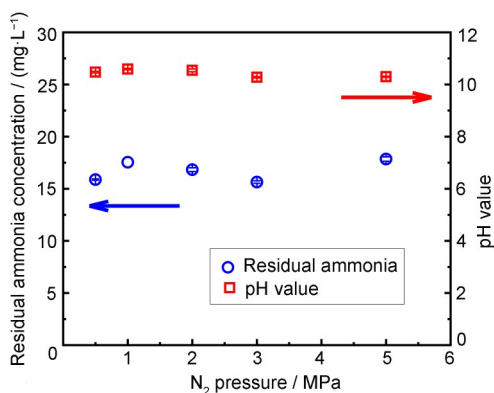


图1 25℃时不同N₂压强对氨水溶液辐解后剩余氨浓度及pH的影响

Fig. 1 Residual ammonia concentrations and pH values under different N₂ pressures at 25℃

吸收剂量率为0.5 Gy/s, 吸收剂量为28.8 kGy。由于釜体承压性能和射线的透过率均与反应釜壁厚有关, 在兼顾尽可能大压强和吸收剂量率的前提下将N₂的压强范围选择为0.5~5.0 MPa(25℃)。反应釜容积500 mL, 溶液体积400 mL(气液体积比 $V_g/V_l=0.25$)。辐照前氨浓度为30 mg/L, 辐照后溶液中剩余氨的浓度在15.6~17.8 mg/L之间波动, 均值为16.8 mg/L, 该值高于空气饱和体系中的13.6 mg/L, 表明去除O₂对氨起到保护作用, 这种保护作用归结于反应(R1)~(R3), O₂存在时加剧·NH₂的消耗, 此外O₂清除水合电子(e_{aq}^-)和·H后转化成H₂O₂显著提升其浓度((R4)~(R7)), H₂O₂也促进了·NH₂的消耗, 根据勒夏特列原理, ·NH₂的浓度降低导致NH₃被·OH抽氢氧化化的过程加快。除氧后上述反应过程被抑制, 因此体现出对氨的保护作用。氨的辐解比例为40.3%~47.7%, 最大辐解比例出现在3.0 MPa时, 氨的分解并没表现出对N₂压强变化的规律性依赖关系。由于pH主要受到剩余氨的影响, 其变化趋势与剩余氨浓度类似, 分布在10.3~10.6之间。

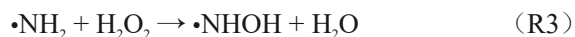


图2是氨水溶液辐解产生的氮氧化物和H₂浓度随N₂压强的变化($V_g/V_l=0.25$)。吸收剂量率0.5 Gy/s、吸收剂量为28.8 kGy时, 氮氧化物的浓度未受N₂压强变化的影响, NO₂⁻和NO₃⁻的浓度分别在21.7~23.5 μmol/L和15.9~17.3 μmol/L之间波动(二者均为1 mg/L左右)。相较于空气饱和溶液中NO₂⁻和NO₃⁻的浓度(117.2 μmol/L和162.6 μmol/L), 无氧体系中氮氧化物的浓度大幅度降低, 上述结果证明, 清除溶解O₂会显著抑制氮氧化物的浓度, 但不能完全阻止NO₂⁻和NO₃⁻的生成, 这是由于氮氧化物的生成过程与水辐解过程中产生的微量O₂有关((R2)和(R8))。即使在一回路冷却剂相对有效清除溶解O₂的前提下, 含氨冷却剂辐解产生的氮氧化物仍不可忽略, 需要注意对应的除盐过程以避免冷却剂电导率发生大的变化, 从而导致结构材料的腐蚀。

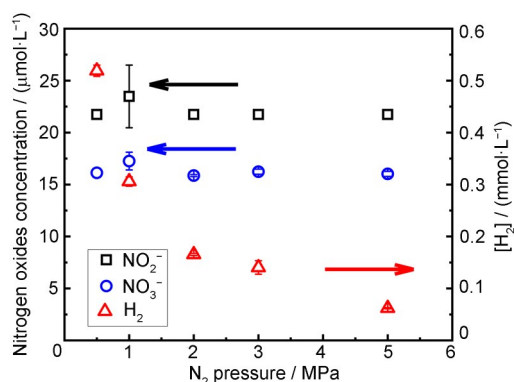


图2 25℃时不同N₂压强对氨水溶液辐解后产生氮氧化物及H₂浓度的影响

Fig. 2 Concentrations of nitrogen oxides and H₂ under different N₂ pressures at 25℃

与剩余氨和氮氧化物不同的是, 氨水溶液辐解产生H₂的表观浓度随N₂压强的增大显著降低。如图2所示, 吸收剂量为28.8 kGy时, 30 mg/L氨水辐解产生H₂的表观浓度由0.5 mmol/L降至0.06 mmol/L。由于反应釜内气相与液相的体积比为1:4(气相体积恒定为100 mL), 随着气相N₂

压强的增加, 溶液中产生的H₂将更难扩散进气相中, 从而影响H₂的溶解度和气液两相的平衡, 导致H₂浓度随N₂压强增加而显著降低。此外, 实验过程中还对N₂H₄、H₂O₂、O₂和羟胺(NH₂OH)进行了测定, 未发现上述物质的存在。

3.2 气相与液相体积之比对氨水溶液辐解过程的影响

体系中存在气液两相时, 氨水溶液辐解产生的挥发性产物(主要是H₂)会扩散至气相中, 该过程可能对氨水溶液的辐解产生影响, 选取不同气液体积比在常温下进行实验, 反应釜的容量为500 mL, 填充溶液的体积为150 mL、200 mL、300 mL、400 mL和450 mL, 气相N₂的压强为1.0 MPa。图3为不同气相与液相体积之比(V_g/V_l)对氨水溶液辐解过程中剩余氨浓度和pH的影响, 其中, 吸收剂量率0.5 Gy/s, 吸收剂量28.8 kGy, N₂压强1 MPa。30 mg/L氨水溶液吸收28.8 kGy能量后, 剩余氨的浓度为16.5~18.4 mg/L, pH分布在10.3~10.6之间, 未随气相体积增大发生明显变化。上述结果表明, 在N₂饱和的氨水溶液中, 气相的存在及其体积的变化并未对氨水溶液的辐解过程造成显著影响。事实上, 溶液中的氨与H₂竞争 \cdot OH((R1)和(R9)), 但随着气相体积的增加, 氨水辐解产生的H₂更多地逸出到气相, 导致H₂竞争能力减弱, 这可能会造成剩余氨浓度的降低, 但由于总体上氧化性物种(\cdot OH、H₂O₂和O₂)的浓度极低, 未对氨的消耗产生明显影响。

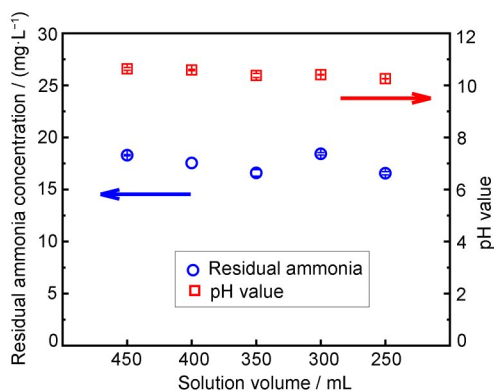


图3 25 °C时不同气液体积比(V_g/V_l)对氨水溶液辐解后剩余氨浓度及pH值的影响

Fig. 3 Residual ammonia concentrations and pH values under different V_g/V_l ratios at 25 °C

图4为辐解产生的氮氧化物和H₂浓度受气液体积比(V_g/V_l)的影响, 其中, 吸收剂量率0.5 Gy/s, 吸收剂量28.8 kGy, N₂压强1 MPa。图4中NO₂⁻和NO₃⁻的浓度分别为22.3~27.1 $\mu\text{mol/L}$ 和16.1~17.9 $\mu\text{mol/L}$ (均为1 mg/L左右), 二者浓度未表现出对气液体积比的依赖关系。与氮氧化物不同, H₂的表观浓度随气液体积的增大显著降低。气相体积为50 mL($V_g/V_l=0.11$)时, 30 mg/L氨水辐解产生的H₂表观浓度为0.5 mmol/L; 当气相体积增加到150 mL($V_g/V_l=2.33$)时, H₂的表观浓度降至0.04 mmol/L。造成上述结果的主要原因有两个: 一是在相同N₂压强(1 MPa)的情况下, 气相中H₂的浓度与气相体积成反比; 二是由于液相体积减小, 辐照前反应釜内氨水的总量减少, 意味着辐解过程中氨的消耗总量降低, 因此产生H₂的量减少。

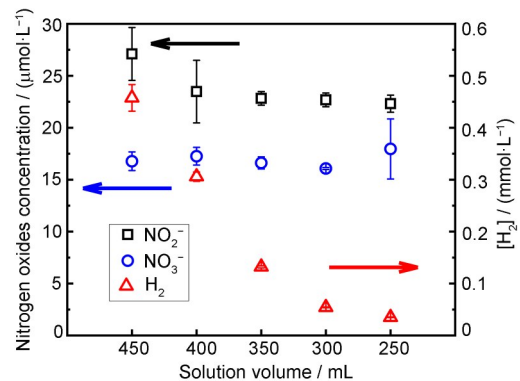


图4 25 °C时不同气液体积比(V_g/V_l)对氨水溶液辐解后产生氮氧化物和H₂浓度的影响

Fig. 4 Concentrations of nitrogen oxides and H₂ under different V_g/V_l ratios at 25 °C

3.3 温度对氨水溶液辐解过程的影响

温度升高将明显改变辐解过程中基元反应的速率常数, 从而影响氨水溶液的辐解过程。例如, 25 °C时 \cdot OH与H₂反应的速率常数为 3.4×10^7 (L·mol/s); 温度升至300 °C时, 该速率常数增加至 7.8×10^8 (L·mol/s), 这将与 \cdot OH和NH₃等的反应构成显著竞争^[17]。本部分实验中温度范围为25~200 °C, 考虑安全反应釜填充度为60%($V_g/V_l=0.67$), N₂或Ar饱和氨水溶液后未进一步加压(初始压强为 1.01×10^5 Pa)。氨水初始浓度为30 mg/L, 吸收剂量率为0.5 Gy/s, 吸收剂量为14.4 kGy。

图5为不同温度下30 mg/L的氨水溶液辐解后剩余氨浓度和pH的变化情况。吸收剂量率0.5 Gy/s,

$V_g/V_l=0.67$, N_2 或Ar饱和溶液。25 °C时吸收剂量为14.4 kGy时, 溶液中剩余氨浓度为22.0 mg/L, 氨分解的比例约为26.5%。对照气液体积比的实验中($V_g/V_l=0.67$), 吸收剂量为28.8 kGy时, 剩余氨的浓度约17 mg/L, 氨辐解的比例为43.3%, 氨损失量随吸收剂量增加而升高, 但后者并非前者的两倍, 氨水溶液辐解过程中氨的分解速率会随辐照的进行逐渐降低。这归结于随着辐照的进行, 氨分解速率受剩余氨浓度降低的影响逐渐放缓(R1); 此外, 辐解产物累积后浓度升高, 再生成氨的过程得到加强((R10)~(R12))。

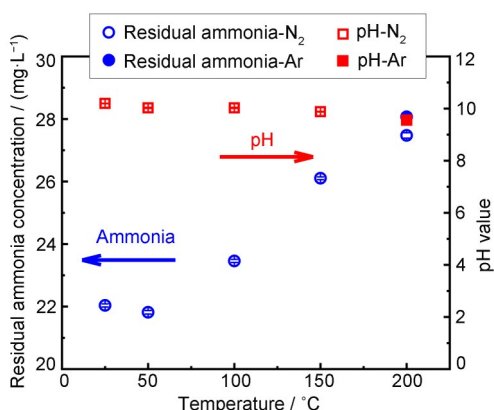
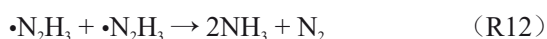


图5 不同温度对氨水溶液辐解后剩余氨浓度及pH值的影响

Fig. 5 Residual ammonia concentrations and pH values under different temperatures

值得注意的是温度由25 °C升高至50 °C时, 剩余氨浓度(21.8 mg/L)略有降低, 这可能与氨水的电离程度以及各反应间速率常数的耦合变化有关。随着温度进一步升至200 °C, 剩余氨浓度持续增加至27.5 mg/L, 对应的氨分解的比例为8.4%, 远低于25 °C时的26.5%, 上述结果表明, 温度升高后, 氨的分解将大幅放缓, 高温有利于冷却剂中的氨的保持。25 °C时氨分解最主要的引发反应(R1)的速率常数为 9.7×10^7 (L·mol)/s, 温度为200 °C时该速率常数增至 8.8×10^8 (L·mol)/s, 表明高温时氨分解过程实际更剧烈。然而, 剩余氨浓度表现出对温度正相关的依赖关系, 意味着氨的生成过程((R10)~(R12))得到增强, 总生成速率与分解反应的消耗速率之间的差距逐渐减小。计算25 °C和200 °C下(R10)和(R11)的速率常数为 $1.0 \times$

10^{10} (L·mol)/s和 1.15×10^{11} (L·mol)/s, 由上可知, 温度由25 °C升至200 °C的过程中, 反应(R10)和(R11)的速率常数提升了11.5倍, 而氨的主要分解反应(R1)的速率常数则升高了9倍, 因此, 温度升高加快了氨的再生成过程, 并在表观上抑制了氨的分解过程。预测反应堆运行工况的310 °C下, 氨的分解速率将会进一步降低。此外, 为了研究反应堆稳压 N_2 对辐解过程是否存在显著影响, 图5中列出了200 °C下, 吸收剂量为14.4 kGy时, Ar饱和的30 mg/L氨水溶液辐解后剩余氨浓度为28.1 mg/L, 与 N_2 饱和的体系中的27.5 mg/L接近, 表明 N_2 并未在辐解过程中促进氨的大量生成, N_2 参与辐解反应的程度不大, 这是由于 N_2 的两个N原子由稳定的三键连接, 其键能为945 kJ/mol, 较难在辐射或自由基的直接作用下发生解离, 参与辐解过程促进氨的生成, 这意味着 N_2 和Ar饱和对氨辐解的影响没有显著差异。 N_2 和Ar饱和的氨水溶液中, 辐照前后溶液的pH均在10.30左右波动, 并未受到温度变化的影响。

图6为氨水溶液辐解产生氮氧化物的浓度随温度的变化。

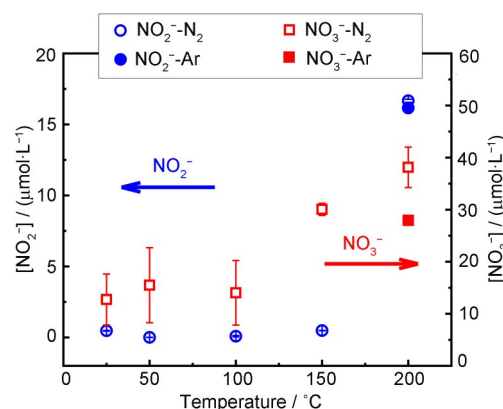


图6 不同温度对氨水溶液辐解产生氮氧化物浓度的影响

Fig. 6 Concentrations of nitrogen oxides formed by the radiolysis of ammonia solution under different temperatures

25 °C时吸收剂量为14.4 kGy时30 mg/L的氨水溶液辐解产生的 NO_2^- 和 NO_3^- 浓度为 $0.5 \mu mol/L$ 和 $12.7 \mu mol/L$;温度升至200 °C时, NO_2^- 和 NO_3^- 的浓度分别为 $16.7 \mu mol/L$ 和 $38.1 \mu mol/L$ (约0.8 mg/L和2.4 mg/L), 分别增高至25 °C时的34倍和3倍左右。上述结果证明, 温度升高后, 氮氧化物的形成明显增强, 且 NO_2^- 受到温度变化的影响比 NO_3^- 更加剧烈, 这是由于氨水辐解的中间体产物与水辐解产生的 O_2 和 $\bullet OH$ 等物种的反应速

率因温度升高显著加快。因此, 温度升至300 °C以上时, 氮氧化物的浓度将进一步升高并对冷却剂的电导率产生影响, 需要注意对应工况下的除盐过程。图6显示出温度为200 °C时Ar饱和的氨水溶液中NO₂⁻的浓度(16.2 μ mol/L)与N₂饱和的体系接近, 但NO₃⁻的浓度降至27.96 μ mol/L, 表明Ar饱和体系的氧化性弱于N₂饱和的体系。

3.4 氨水溶液辐射分解模型

为了模拟反应堆真实工况下含氨冷却剂的辐解过程, 建立了基于FACSIMILE的含氨冷却剂辐解动力学模型。对应地计算了25 °C、50 °C、100 °C、150 °C和200 °C下30 mg/L氨水溶液辐解后剩余氨的浓度并与实验结果进行对比, 如图7(a)所示。计算输入条件如下: 初始氨浓度为30 mg/L, 吸收剂量率为0.5 Gy/s, 吸收剂量为14.4 kGy。模型结果显示, 随着温度的升高, 氨水溶液辐解后剩余氨的浓度逐渐增加, 与实验结果的趋势一致。温度为25 °C时模型预测的剩余氨浓度为22.3 mg/L, 略高于实验值(22.0 mg/L)1%左右; 实验与计算结果的最大相对误差为4.1%, 出

现在温度为150 °C时; 温度进一步升高至200 °C后, 二者的相对误差降至0.2%左右。上述结果表明, 该模型与实验数据吻合程度良好, 可以很好地模拟不同温度下氨水溶液的辐解行为。

利用该模型对不同初始浓度的氨水溶液(10~60 mg/L)在混合场中的辐解行为进行了计算, 选取了与VVER反应堆较为接近的剂量率和温度, 中子和 γ 射线的吸收剂量率分别为2 500 Gy/s和1 500 Gy/s, 温度为300 °C, 溶解氧浓度为0.005 mg/L。模型预测出的不同初始浓度下剩余氨浓度随辐照时间的变化如图7(b)所示, 初始浓度为10 mg/L的体系中的氨分解速率很快, 在连续受照 6.30×10^3 s后浓度降至1 mg/L以下。当初始氨浓度提高至60 mg/L时, 冷却剂中的氨浓度降低到1 mg/L以下需要经过 9.70×10^5 s辐照, 上述结果证明, 较高的初始氨浓度有利于冷却剂中氨浓度的保持, 但实际上一回路中氨的常见浓度范围是10~30 mg/L^[4], 1 mg/L的氨浓度难以达到抑制氧化性物种的目的。因此, 在连续辐照的条件下单独使用注氨对氧化性物种进行抑制时, 需要定时向回路中补充适量的浓氨水以维持其浓度。

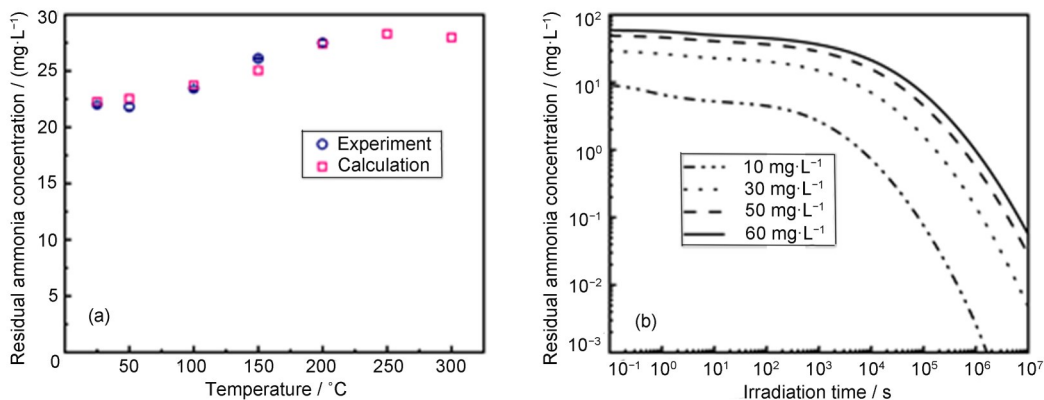


图7 (a)初始氨浓度30 mg/L,吸收剂量率0.5 Gy/s,吸收剂量14.4 kGy,不同温度下氨水溶液辐解模型的可靠性验证;(b)300 °C,吸收剂量率中子2 500 Gy/s, γ 射线1 500 Gy/s,不同初始浓度的氨水溶液辐解过程中剩余氨浓度

Fig. 7 (a) Initial ammonia concentration 30 mg/L, absorbed dose rate 0.5 Gy/s, absorbed dose 14.4 kGy, validation of the radiolysis model at different temperatures; (b) at 300 °C, neutron 2 500 Gy/s, γ 1 500 Gy/s, residual ammonia concentration during the radiolysis process of aqueous ammonia solutions with different initial concentrations

4 结论

本文研究了N₂压强(气相分压)、气相与液相体积之比(V_g/V_l)以及温度对脱氧氨水溶液在 γ 场中辐解行为的影响, 测定了剩余氨、H₂以及氮氧化物(NO₂⁻和NO₃⁻)等产物的浓度, 实验过程中未检测出N₂H₄、羟胺, 与有氧体系不同的是产物中并

未发现H₂O₂和O₂。此外还建立了含氨冷却剂的辐解模型, 得出以下结论。(1)N₂压强及气液体积比的变化未影响氨的分解和氮氧化物的生成过程。初始浓度为30 mg/L的氨水溶液在吸收剂量为28.8 kGy时, 体系中剩余氨的浓度约为17 mg/L。氮氧化物的浓度较低, 均为1 mg/L左右, 该值远低于曝气体系(5 mg/L以上), 剩余氨和氮氧化物

未呈现对上述影响因素的规律性依赖关系。(2) H_2 表观浓度随 N_2 压强和气体体积比的增加而降低, N_2 压强增大阻碍了溶液中生成的 H_2 扩散到气相中。气体体积比增加, 反应釜内氨水溶液减少的同时气相体积增大, 导致 H_2 的浓度由 0.5 mmol/L 降低至 0.04 mmol/L。(3) 温度对氨水溶液的辐解过程影响很大, 温度升高后氨的分解速率将大幅放缓。吸收剂量 14.4 kGy 下, 温度由 25 °C 升至 200 °C 时 30 mg/L 的氨水中氨的分解比例由 26.5% 降至 8.4%, 证明高温有利于抑制氨的分解, 这与氨的再生成得到增强有主要关系。氮氧化物的浓度随温度的增加显著升高, 200 °C 时 NO_2^- 和 NO_3^- 的浓度分别增高至室温时的 34 和 3 倍左右, 因此, 需要在高温下设置除盐床或在原有的基础上增强净化装置对其离子交换除盐的能力。(4) 建立了含氨冷却剂的辐解模型并验证了其可靠性, 不同温度下实验数据与模型预测结果的最大相对误差仅为 4.1%。随后利用该模型计算了不同初始浓度氨水溶液的辐解, 结果显示, 较高初始浓度有利于冷却剂中氨浓度的保持, 单独使用氨抑制氧化性物种时需要及时向回路中补充适量的浓氨水。

作者贡献声明 郭子方完成了本工作的实验、模型构建与数据整理分析; 张扬对实验操作与模型构建进行了指导; 李一帆和林子健协助了部分实验; 刘春雨和林鹏对本文进行了校对修改; 林铭章提出了本工作的研究思路并全程把关; 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

- Uchida S, Katsumura Y. Water chemistry technology— one of the key technologies for safe and reliable nuclear power plant operation[J]. *Journal of Nuclear Science and Technology*, 2013, **50**(4): 346-362. DOI: 10.1080/00223131.2013.773171.
- Andresen P L, Was G S. A historical perspective on understanding IASCC[J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2019, **517**: 380-392. DOI: 10.1016/j.jnucmat. 2019. 01.057.
- Fang Z, Tang J, Xiao J X, *et al.* Modelling electrical corrosion potential of 304 stainless steel under fusion power plant environment[J]. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 2019, **319**(1): 303-314. DOI: 10.1007/s10967-018-6299-x.
- Kysela J, Zmítko M, Yurmanov V A, *et al.* Primary coolant chemistry in VVER units[J]. *Nuclear Engineering and Design*, 1996, **160**(1/2): 185-192. DOI: 10.1016/0029-5493(95)01096-3.
- Bulanov A V, Kolesov B I, Lukashenko M L, *et al.* Radiolysis of ammonia in the first-loop coolant of reactors in floating power-generating units[J]. *Atomic Energy*, 2000, **88**(5): 368-372. DOI: 10.1007/BF02680531.
- Lesurf L E, Bryant P E C, Tanner M G. Use of ammonia to suppress oxygen production and corrosion in boiling-water reactors[J]. *Corrosion*, 1967, **23**(3): 57-64. DOI: 10.5006/0010-9312-23.3.57.
- Dwibedy P, Kishore K, Dey G R, *et al.* Radiolysis of ammonia-water systems[C]//*Proceedings of the Symposium on Current Trends in Water Chemistry of Nuclear and Thermal Power Plants and Other Related Units*, India: Bhabha Atomic Research Centre, 1995.
- Men'kin V B, Makarov I E, Pikaev A K. Pulse radiolysis study of reaction rates of OH and O^- radicals with ammonia in aqueous solutions[J]. *High Energy Chemistry (English Translation)*, 1989, **22**(5): 333-336.
- 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.
- 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.
- 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.
- 郭子方, 杨雨, 林铭章, 等. 氨水溶液在 γ 场中的稳态辐射分解行为研究[J]. *核动力工程*, 2023, **44**(3): 217-222. DOI: 10.13832/j.jnpe.2023.03.0217.
- GUO Zifang, YANG Yu, LIN Mingzhang, *et al.* Study on the steady γ -radiolysis of ammonia solution[J]. *Nuclear Power Engineering*, 2023, **44**(3): 217-222. DOI: 10.13832/j.jnpe.2023.03.0217.
- Sakumoto A. Hydrazine formation in the γ -radiolysis of an aqueous solution of ammonia[J]. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 1966, **39**(6): 1349. DOI: 10.1246/bcsj.39.1349.
- Steinberg M. Irradiation of NH_3-H_2O solutions for

- formation of hydrazine[R]. Suffolk County: Brookhaven National Laboratory, 1960.
- 15 Brunning J, Cake P, Harper A, *et al.* Some observations on hydrazine and ammonia based chemistries in PWRs [C]//Technical Committee Meeting on Influence of Water Chemistry on Fuel Cladding Behavior, Czech Republic, 1997: 455-464.
- 16 Mamet V, Yurmanov V. Present status and recent improvements of water chemistry at Russian VVER plants[C]//International Seminar on Primary and Secondary Side Water Chemistry of Nuclear Power Plants, Eger, Hungary, 2001: 56-65.
- 17 Elliot A J, Bartels D M. The reaction set, rate constants and g-values for the simulation of the radiolysis of light water over the range 20 °C to 350 °C based on information available in 2008[R]. Mississauga: Atomic Energy of Canada Limited, 2009.
- 18 Buxton G V, Alan Lynch D. Radiation chemistry of aqueous solutions of hydrazine Part 3. The chain reaction in oxygenated solutions irradiated with ⁶⁰Co γ-rays[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 1999, **1**(14): 3293-3296. DOI: 10.1039/a902480h.
- 19 Hayon E, Simic M. Acid-base properties of free radicals in solution[J]. Accounts of Chemical Research, 1974, **7**(4): 114-121. DOI: 10.1021/ar50076a003.
- 20 Grachev V A, Sazonov A B. Radiolysis of aqueous ammonia solutions: mathematical modeling[J]. High Energy Chemistry, 2021, **55**(6): 472-481. DOI: 10.1134/S0018143921060072.
- 21 Czapski G, Peled E. On the pH-dependence of G_{reducing} in the radiation chemistry of aqueous solutions[J]. Israel Journal of Chemistry, 1968, **6**(4): 421-436. DOI: 10.1002/ijch.196800054.