

一回路条件下甲醇水溶液的辐射分解研究进展

王怡 汤嘉 杨雨 杨旻 鲁芸芸 代爽 曹骥

(中国核动力研究设计院反应堆运行与应用研究所 成都 610200)

摘要 采取有效的水化学技术可以抑制压水堆一回路冷却剂辐射分解并减缓材料腐蚀。相关研究与运行经验表明, 甲醇有望作为压水堆冷却剂水质转型的候选添加物, 但目前缺乏一回路条件下甲醇辐解行为及机制的深刻认识, 难以支撑基于甲醇的水化学控制目标。本文首先介绍了甲醇辐解研究的必要性, 总结了国内外甲醇及其水溶液辐解研究的进展情况, 详细论述了常温下甲醇辐解产物产额与自由基反应, 以及一回路条件下甲醇水溶液的辐解及其对材料腐蚀的影响, 并对后期开展甲醇水溶液辐解相关研究提出建议。

关键词 甲醇, 水溶液, 辐解, 腐蚀, 一回路条件

中图分类号 TL13

DOI: 10.11889/j.1000-3436.2023-0114

引用该文:

王怡, 汤嘉, 杨雨, 等. 一回路条件下甲醇水溶液的辐射分解研究进展[J]. 辐射研究与辐射工艺学报, 2024, 42(3): 030101. DOI: 10.11889/j.1000-3436.2023-0114.

WANG Yi, TANG Jia, YANG Yu, *et al.* Research progress on the radiolysis of methanol aqueous solutions under primary circuit conditions[J]. Journal of Radiation Research and Radiation Processing, 2024, 42(3): 030101. DOI: 10.11889/j.1000-3436.2023-0114.



Research progress on the radiolysis of methanol aqueous solutions under primary circuit conditions

WANG Yi TANG Jia YANG Yu YANG Yang LU Yunyun DAI Shuang CAO Qi

(Nuclear Power Institute of China, Reactor Operation and Application Research Sub-Institute, Chengdu 610200, China)

ABSTRACT Effective water chemistry technology can inhibit the radiolysis of primary coolants and material corrosion in pressurized water reactors (PWRs). Research and operational experience suggest that methanol is a potential additive for the coolant transformation of PWRs. However, due to a lack of comprehensive understanding regarding the behavior and mechanism of methanol radiolysis in primary circuit scenarios, supporting methanol-based water chemistry control is challenging. This study initially outlines the importance of methanol radiolysis. It then summarizes global research progress on methanol radiolysis and its aqueous solution. Additionally, it discusses the yield of methanol radiolysis products and free-radical reactions at room temperature, as well as the radiolysis of methanol aqueous solutions under primary circuit conditions and its impact on material corrosion, are then discussed in detail. Finally, the study offers suggestions for future research on the radiolysis of methanol aqueous solutions.

基金资助: 中国核动力研究设计院科技创新基金(KJCX-2023-YC2-006)资助

第一作者: 王怡, 男, 1993年出生, 2022年于中国科学技术大学获博士学位, 助理研究员

通信作者: 曹骥, 研究员, E-mail: qicaonpic@163.com

收稿日期: 初稿 2023-12-17; 修回 2024-03-12

Supported by the Innovation Foundation of Science and Technology in Nuclear Power Institute of China (KJCX-2023-YC2-006)

First author: WANG Yi (male) was born in 1993, and obtained his doctoral degree from University of Science and Technology of China in 2022, assistant professor

Corresponding author: CAO Qi, professor, E-mail: qicaonpic@163.com

Received 17 December 2023; accepted 12 March 2024

KEYWORDS Methanol, Aqueous solutions, Radiolysis, Corrosion, Primary circuit conditions

CLC TL13

近年来,我国核能事业得到快速发展,核电已成为我国优化能源结构和实现“双碳”目标的重要途径。压水堆作为目前主流的商用核反应堆,其一回路水化学环境对核电站的安全性与经济性影响巨大。在堆芯区强辐射场的作用下,冷却剂水电离分解产生的 H_2O_2 等氧化性产物会加速包壳材料与结构材料的腐蚀,直接导致材料的力学性能缺陷,进而降低反应堆的安全系数和使用寿命^[1-2]。核电站普遍采用的注氢水化学技术可以抑制 H_2O_2 的产生,从而减少结构材料的腐蚀,然而,溶氢含量需要控制在一定范围,含量过高会引发材料应力腐蚀开裂,甚至引起锆合金包壳的氢脆^[3-4]。近20年加锌水化学技术也得到一定推广应用,加锌可以显著减少集体照射剂量,并起到一定减缓腐蚀的作用,但是其操作复杂且会加重一回路净化系统的负担^[5-6]。因此,开发新型有效的水化学措施以控制冷却剂辐解,并减缓材料腐蚀对于核能的安全利用与可持续发展具有重要现实意义。

基于辐射化学角度考虑,脂肪醇可用作自由基清除剂,能够有效清除水辐解产生的氧化性自由基,从而营造还原性的缓蚀环境^[7-9]。相较于传统的注氢与加锌技术,添加脂肪醇在工程上容易实现,而且操作简便、安全系数高、成本低。作为典型的低级脂肪醇,甲醇具有熔点与比重等物理特性良好、还原性适中、对反应堆影响小以及价廉易得等优势,日本与德国等多座沸水堆已成功应用了基于甲醇的水化学控制技术,证实其有效性与安全性,因此,添加甲醇有望作为未来压水堆一回路水质转型的候选方案^[10-12]。在反应堆实际运行条件下,甲醇会发生辐射分解,产生的多种气体、有机物以及高活性的瞬态产物等会改变包壳和结构材料所处的浸润环境,影响其腐蚀敏感性,从而影响反应堆的效能、寿命和安全性。考虑到压水堆复杂的回路结构与苛刻运行工况,将甲醇应用于一回路水化学控制前,有必要深入研究甲醇的辐解行为及机制。

压水堆堆芯的射线类型主要是 γ 射线和中子及少量 α 射线,考虑到中子辐解数据难以获取,目前关于甲醇辐解研究主要集中在 γ 辐射分解。在近几十年的研究过程中,研究人员不断探究并完善基

于 γ 射线的甲醇辐解行为及机制。本文综述了常温条件下甲醇及其水溶液的辐解研究与模拟一回路条件下甲醇水溶液的 γ 辐解及其对材料腐蚀等相关研究的进展,并展示了本团队已取得的甲醇水溶液辐解模拟计算的部分结果,最后展望了未来甲醇水溶液辐解研究的发展方向及重点问题。

1 国内外研究现状

基于溶液辐射化学特征,纯水体系中注入甲醇可以有效清除水辐解产生的氧化性物种。然而,在辐射作用下甲醇也会发生分解,目前研究人员针对甲醇辐解已取得大量研究成果,包括常温下甲醇辐解产物的辐射化学产额(G 值,定义为每吸收100 eV的辐射能所破坏或产生的分子数目)、自由基反应,与一回路条件下甲醇水溶液的辐解及其对材料腐蚀等。

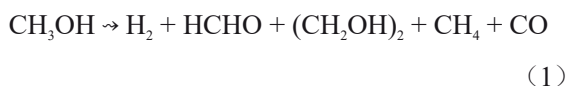
1.1 常温下甲醇的辐解研究

1.1.1 甲醇辐解产物 G 值

在 γ 射线作用下,甲醇分子会被激发或电离,进而发生一系列反应,甚至直接分解,产物主要有 H_2 、甲醛(HCHO)、乙二醇($(CH_2OH)_2$),以及少量 CH_4 和CO等(式(1))。到目前为止,各辐解产物的 G 值尚未统一^[13-15],如 $G(H_2)$ 为4.0~5.4, $G(HCHO)$ 为1.3~2.2, $G((CH_2OH)_2)$ 为2.9~3.7, $G(CH_4)$ 为0.2~1.2,这主要是因为反应体系中存在的微量杂质充当了自由基清除剂,从而影响了 G 值的测定。英国曼彻斯特大学Baxendale等^[16]基于二硝基苯肼回流与分馏技术实现甲醇的纯化,测得 H_2 、甲醛、乙二醇、 CH_4 及CO等产物 G 值分别为5.40、2.15、3.70、0.80及0.15。他们还考察了不同条件下辐解产物 G 值的变化,以 H_2 为例,提高初始甲醇溶液中硫酸浓度、降低溶液温度以及添加Fe(III)、 CH_3I 、苯醌及芳香化合物(萘、联苯、蒽)等溶质都会导致 $G(H_2)$ 明显下降。澳大利亚新南威尔士大学Ekstrom等^[17]研究了萘、菲、苝、蒽、联苯、三联苯以及甘菊环等多环芳香化合物对甲醇辐解的影响,加入多环芳香化合物后, $G(H_2)$ 与 $G((CH_2OH)_2)$ 明显下降。其中, $G(H_2)$ 呈现两步下降的趋势,这是因为多环芳香化合物连续清除溶剂化电子与氢原子,而 $G((CH_2OH)_2)$ 则是

一步下降,表明 H_2 的前驱物是溶剂化电子。美国圣母大学 Theard 等^[18]研究了不同卤化物对甲醇辐解的影响,发现引入卤素导致 $G(H_2)$ 与 $G((CH_2OH)_2)$ 下降,而 $G(HCHO)$ 增加,进一步提出 $\{-\Delta G((CH_2OH)_2)+\Delta G(H_2)\approx\Delta G(HCHO)\}$ 的化学计量关系,并且推测卤素的影响机制与加酸的影响相似。

甲醇的辐解产物中,学者更为关心的是甲醛与乙二醇的 G 值及其产生路径。美国阿贡国家实验室 McDonell 等^[19](1954年)研究了室温下液态甲醇各辐解产物的 G 值,剂量率为48 Gy/min,辐照15~60 min即检测到 H_2 、 CH_4 和CO等气体产物,而辐照1~5 d才检测到甲醛与乙二醇,各产物 G 值与吸收剂量保持良好的线性关系。此外,该作者还建议了甲醛与乙二醇产生过程中涉及的自由基反应(式(2)~(6)),这与Phibbs等^[20]的研究结果一致。随即McDonell等^[21]还研究了水溶液中甲醇的辐解过程, $G(HCHO)$ 随着甲醇浓度由0.1 mol/L降至0.001 mol/L的过程中线性减少,而 $G((CH_2OH)_2)$ 呈现先缓慢后快速的下降趋势。他们认为是甲醛生成反应的活化能高且反应速率快,其可能产生于甲醇辐解的云团或径迹中,而乙二醇则是在均相溶液中两个羟烷基自由基($\bullet CH_2OH$)结合形成的。日本物理化学研究所 Seki 等^[22]探究了甲醇浓度对辐解行为的影响, H_2 、甲醛与乙二醇的 G 值均随着甲醇浓度而增加,当溶液为纯甲醇时,三者 G 值分别为4.92、2.95和2.15,并且Seki等还认为,甲醛可能产生于云团区 $\bullet CH_2OH$ 的分解,并非该自由基的歧化。



1.1.2 自由基反应

甲醇的辐解过程涉及到产物的直接生成与通过自由基反应间接生成,其中自由基反应占据了相当大的一部分,而且学者开展了大量关于 $\bullet CH_2OH$ 与甲氧基自由基($CH_3O\bullet$)产生与进一步转化相关反

应的研究。日本产业技术综合研究院 Toriyama 等^[23]开展了极低温下(~ 4.2 K)晶体甲醇的辐解行为及基于电子顺磁共振(ESR)技术的自由基结构研究,如图1(a)所示,检测到了 $\bullet CH_2OH$ 、 $CH_3O\bullet$ 与甲基自由基($\bullet CH_3$)等,其中 $CH_3O\bullet$ 与 $\bullet CH_3$ 属于首次观察到,并且二者在77 K时会转变为 $\bullet CH_2OH$ 。除了上述孤立的自由基外,还观察到大量的 $\bullet CH_2OH/\bullet CH_3$ 自由基对, $\bullet CH_3$ 可以抽取邻近的 CH_3 基团上的氢而形成 $\bullet CH_2OH$ 。1969年,英国利兹大学 Dainton 等^[24]基于脉冲辐解技术证实甲醇辐解过程中产生了 $CH_3O\bullet$ 自由基。奥地利维也纳大学 Getoff 等^[25]通过向高纯度甲醇溶液中添加有机硅烷作为自由基清除剂,明确辐解过程中主要起作用的是 $CH_3O\bullet$,而非 $\bullet CH_2OH$ 。美国田纳西州大学 Wargon^[26]和日本北海道大学 Shiotani 等^[27]基于ESR自由基捕获技术也得出了相同的结论。此外Getoff等还总结了液态甲醇 γ 辐解的相关化学反应式(式(7~14))及对应的反应速率常数。瑞典皇家理工学院 Lind 等^[28]以双(对-甲氧基苯基)碲(PMPT)作为 $CH_3O\bullet$ 自由基清除剂,通过测量体系瞬态的导电性与吸收光谱来研究 $CH_3O\bullet$ 的行为,结果表明, $CH_3O\bullet$ 可以氧化PMPT,反应速率常数为 4.3×10^9 L/(mol·s),并且得出中性环境下 $G(CH_3O\bullet)$ 为 1.8 ± 0.2 ,这与英国利兹大学 Dainton 等^[29]基于脉冲辐解的光学检测技术得出的 G 值(中性环境下为2,酸性环境下为2.5)一致。德国哈恩-梅特内研究所 Asmus 等^[30]开展了甲醇与 $\bullet OH$ 位点的脉冲辐解研究,约93%的甲醇经由 $\bullet OH$ 抽取的 H_a 形成 $\bullet CH_2OH$,余下7%的甲醇经由 $\bullet OH$ 抽取羟基氢而形成 $CH_3O\bullet$ 。

甲醇辐解过程中涉及了大量电子相关的反应, N_2O 可以有效清除溶剂化电子,因此,学者开展了大量 N_2O 体系中甲醇辐解行为研究。以色列索瑞克核研究中心 Sherman 等^[31]研究发现,随着 N_2O 浓度增加, $G(H_2)$ 逐渐下降, $G(N_2)$ 逐渐上升,而 $G(CH_4)$ 基本保持不变,见图1(b)。他们接着考察了加入苯、硝基苯、四氯化碳、氰苯、乙酰苯、丙酮、苄氯、氯苯等有机物与硫酸、氢氧化钾等无机试剂对气态辐解产物的影响,加入硫酸或氢氧化钾可以增加 $G(H_2)$,而加入氢氧化钾可以增加 $G(N_2)$,而 $G(CH_4)$ 基本不变。加入的有机物是一类良好的电子受体,从而导致 $G(N_2)$ 下降,同理硫酸体系中 H^+ 也会消耗溶剂化电子而抑制 $G(N_2)$ 。日本理化研究所 Seki 等^[32]研究发现,加入 N_2O 使得 $G(H_2)$ 下降, $G(N_2)$ 增加,且其他产物 G 值基本

不变, 而加入硫酸后, $G(\text{H}_2)$ 增加与 $G(\text{N}_2)$ 下降, 这与 Warren 等^[31] 得出的结果一致, 且 Seki 等推测溶剂化电子与 N_2O 、 H^+ 间存在明显的竞争反应, k

$(e_{\text{sol}}^- + \text{H}^+)/k(e_{\text{sol}}^- + \text{N}_2\text{O}) = 3$, 基于结果进一步推测出液态甲醇体系中 $G(\text{H}_2)$ 为 5.4, $G(e_{\text{sol}}^-)$ 为 2.0。

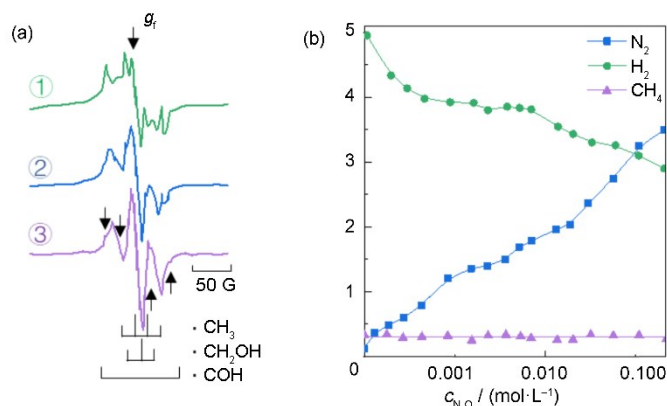


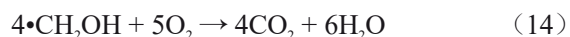
图1 (a) 4.2 K与77 K下甲醇晶体的ESR谱图:①线是4.2 K下X射线辐照20 min,线①上 g_r 箭头表示1,1-二苯基-2-三硝基苯肼(DPPH)自由基;②线是4.2 K下X射线辐照2 h;③线是77 K下热处理1 min,③线上箭头表示热处理后仍存在少量的 $\bullet\text{CH}_3$ ^[23]。(b)甲醇溶液辐解产物随 N_2O 浓度变化的关系图^[31]

Fig. 1 ESR spectra (a) of polycrystalline methanol at 4.2 K and 77 K: ① 20 min after X-irradiation at 4.2 K, the arrow marked with g_r indicates a DPPH marker; ② 2 h after X-irradiation at 4.2 K; ③ after annealing at 77 K for 1 min, the arrows in ③ indicate the trace amount of $\bullet\text{CH}_3$ remained after annealing^[23]. Products yields as a function of nitrous oxide concentration (b)^[31]

法国物理化学研究中心 Hayon 等^[33]着重研究了甲醇 γ 辐解产生的电子与溶质的捕获过程, 在无氧甲醇溶液中 $G(\text{H}_2)$ 为 5.25, 通过添加 NiCl_2 或者 CoSO_4 来确定 $G(e_{\text{sol}}^-)$ 为 1.05。添加硝酸盐或者氯乙酸盐导致 $G(\text{H}_2)$ 下降, 随着添加物浓度的增加, 云团区溶质捕获溶剂化电子反应速率加快, 进一步推算出总的 $G(e_{\text{sol}}^-)$ 为 1.85。德国哈恩-梅特内研究所 Lillie 等^[34]基于脉冲辐解测定了甲醇辐解体系中 $G(e_{\text{sol}}^-)$ 为 1.8 ± 0.2 。加拿大亚伯达大学 Jha 等^[35]研究了从熔点 ($-98\text{ }^\circ\text{C}$) 至超临界温度 ($240\text{ }^\circ\text{C}$) 范围内甲醇的辐解反应, 其中 $G(e_{\text{sol}}^-)$ 基本保持不变, 均为 2.0 ± 0.2 。

此外, 除了 γ 辐照外, 学者还开展了基于堆内反冲核辐照下甲醇辐解研究。日本物理化学研究所 Imamura 等^[36]考察了 γ 辐照和 $^{10}\text{B}(n, \alpha)^7\text{Li}$ 反冲核辐照及不同 LET 下甲醇的辐解机制, 甲醇易被直接电离, $\text{CH}_3\text{O}\bullet$ 的量远大于 $\bullet\text{CH}_2\text{OH}$ 。乙二醇通过式(4)形成, $\bullet\text{CH}_2\text{OH}$ 主要通过式(8)和(9)形成。甲醛前驱物主要是 $\text{CH}_3\text{O}\bullet$, 大多通过式(12)产生。在自由基浓度较高的条件下, 式(13)明显优于式(9)。随即, Imamura 等^[37]还研究了 N_2O 对液态甲醇 α 辐解行为的影响, 在武藏技术研究所原子力研究室的核反应堆上通过 $^{10}\text{B}(n, \alpha)^7\text{Li}$ 核反应产生的反冲核辐照含有硼酸三甲酯的液态甲醇。相比于 γ

辐解的显著效应, 引入 N_2O 对于甲醇辐解影响很小, $G(\text{N}_2)$ 低至 0.2, 研究发现, α 辐照过程中溶剂化电子的 G 值约为 γ 辐照的十分之一。在逃离径迹形成激发分子或者氢原子前, 溶剂化电子极易被 N_2O 所捕获, 且激发态甲醇分子在径迹中分解形成氢原子。



基于上述研究报道, 笔者总结了甲醇辐解相关的反应, 如图2所示的反应路径, 甲醇水溶液的辐解过程不仅存在甲醇分子的辐解, 还需要考虑甲醇与水辐解产物之间的反应。但是鉴于反应堆冷却剂中甲醇浓度极低 (mmol/L 级别), 甲醇自身的辐解效应十分微弱, 可以忽略不计, 因此后续研究需要重点关注甲醇与水辐解产物之间的相关

反应。

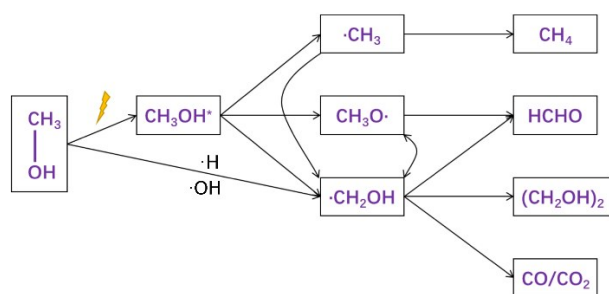


图2 甲醇辐射分解路径图
Fig.2 Pathway diagram of methanol radiolysis

1.2 一回路条件下甲醇辐解及其对材料腐蚀的研究

1.2.1 一回路条件下甲醇的辐解研究

在应用基于甲醇的一回路水化学调节技术前，不仅需要充分研究甲醇自身辐解问题，还要考虑添加甲醇对冷却剂水辐解的影响。日本中央电力研究所 Sunaryoy 等^[38]利用 FACSIMILE 商用软件模拟了添加甲醇对压水堆冷却剂辐解的影响，研究

表明，在 300 °C 时，冷却剂中添加 4 mg/L 甲醇与溶氢 30 cm³/kg 对·OH 等氧化性自由基的清除能力相当，低剂量率时添加 1 mg/L 甲醇足以抑制水的辐射分解，而在高剂量率时则至少需添加 10 mg/L 甲醇才能有效清除水辐解产生的氧化性物种。此外，作者还推断辐解产物乙二醇在冷却剂中具有与甲醇类似清除·OH 与降解 H₂O₂ 等作用。

本团队(辐射环境下反应堆工质化学研究创新团队)针对一回路条件下甲醇的辐解问题开展了大量研究，如基于表 1 所列甲醇辐解的反应集及其速率常数^[38]，通过 MATLAB 软件建立甲醇 γ 辐解的数值模型。计算结果显示，在室温、低剂量率的条件下，添加甲醇可以有效增加溶液中 H₂ 含量，且明显降低 O₂ 与 H₂O₂ 的浓度。在高温或者高剂量率时，H₂、O₂、H₂O₂ 等三种分子产物浓度大体保持不变(图 3(a)与(b))。另外，从图 3(c)可以看出，甲醇辐解产生的甲醛与乙二醇等浓度均先升高，然后逐渐减少，直至完全消失，可能由于其自身的辐解作用或者其氧化还原作用，这有别于上述实验结果。

表 1 甲醇水溶液辐解所涉及的反应集^[38]
Table 1 Radiation chemical reactions and their reaction rate constants in methanol aqueous solution system^[38]

| 编号 No. | 反应式 Reactive | $k / (\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$ | |
|-----------|---|--|----------------------|
| | | 25 °C | 300 °C |
| 1 | $\text{CH}_3\text{OH} + \cdot\text{H} \rightarrow \text{H}_2 + \cdot\text{CH}_2\text{OH}$ | 4.5×10^6 | 7.8×10^7 |
| 2 | $\text{CH}_3\text{OH} + \cdot\text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \cdot\text{CH}_2\text{OH}$ | 8.4×10^8 | 1.5×10^{10} |
| 3 | $\cdot\text{CH}_2\text{OH} + \cdot\text{CH}_2\text{OH} \rightarrow (\text{CH}_2\text{OH})_2$ | 1.7×10^9 | 2.9×10^{10} |
| 4 | $\cdot\text{CH}_2\text{OH} + \cdot\text{CH}_2\text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \cdot\text{CH}_2\text{O}$ | 2.7×10^8 | 4.7×10^9 |
| 5 | $\cdot\text{CH}_2\text{OH} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \cdot\text{CH}_2\text{O} + \cdot\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$ | 4.4×10^4 | 7.6×10^5 |
| 6 | $(\text{CH}_2\text{OH})_2 + \cdot\text{OH} \rightarrow \text{PRO1}$ | 1.6×10^9 | 2.8×10^{10} |
| 7 | $(\text{CH}_2\text{OH})_2 + \cdot\text{H} \rightarrow \text{PRO2}$ | 1.9×10^7 | 3.3×10^8 |
| 8 | $(\text{CH}_2\text{OH})_2 + \cdot\text{CH}_2\text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{PRO3}$ | 1.0×10^1 | 1.7×10^2 |
| 9 | $\cdot\text{CH}_2\text{O} + \cdot\text{OH} \rightarrow \text{PRO4}$ | 6.9×10^8 | 1.2×10^{10} |
| 10 | $\cdot\text{CH}_2\text{O} + \cdot\text{H} \rightarrow \text{PRO5}$ | 4.2×10^6 | 7.3×10^7 |
| 11 | $\cdot\text{CH}_2\text{O} + \cdot\text{CH}_2\text{OH} \rightarrow \text{PRO6}$ | 3.4×10^3 | 5.9×10^4 |
| 12 | $\cdot\text{CH}_2\text{OH} + \text{O}_2 \rightarrow \cdot\text{CH}_2\text{O} + \cdot\text{HO}_2$ | 5.9×10^4 | 1.0×10^6 |
| 13 | $\cdot\text{CH}_2\text{O} + \cdot\text{HO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{PRO7}$ | 1.3×10^3 | 2.2×10^4 |
| 14 | $\text{CH}_3\text{OH} + \text{e}_{\text{aq}}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \cdot\text{H} + \text{OH}^-$ | 3.8×10^5 | 6.6×10^6 |
| 15 | $\cdot\text{CH}_2\text{O} + \text{e}_{\text{aq}}^- \rightarrow \cdot\text{CH}_2\text{OH} + \text{OH}^-$ | 1.0×10^8 | 1.7×10^9 |

1.2.2 一回路条件下甲醇辐解对材料腐蚀的影响

考虑到一回路冷却剂服役于反应堆堆芯和一回路系统，因此，在研究甲醇辐解的同时，还要

考虑其辐解产物对结构材料浸润侧腐蚀的影响。加拿大纽布伦斯威克大学 Lyons^[39]研究了常温常压下甲醇体系中碳钢的腐蚀行为，甲醇的引入会导

致 O_2 与 H_2 的浓度下降, 这是由于 O_2 极易与 $\cdot CH_2OH$ 自由基反应而被消耗, 然而 H_2 浓度下降的原因并未给出。此外, 产物甲醛与乙二醇经一系列氧化

还原反应最终转化为 CO_2 和 H_2O , CO_2 会转化为碳酸根或碳酸氢根而引起体系 pH 下降, 这可能加快碳钢的腐蚀并且加重净化系统的负担。

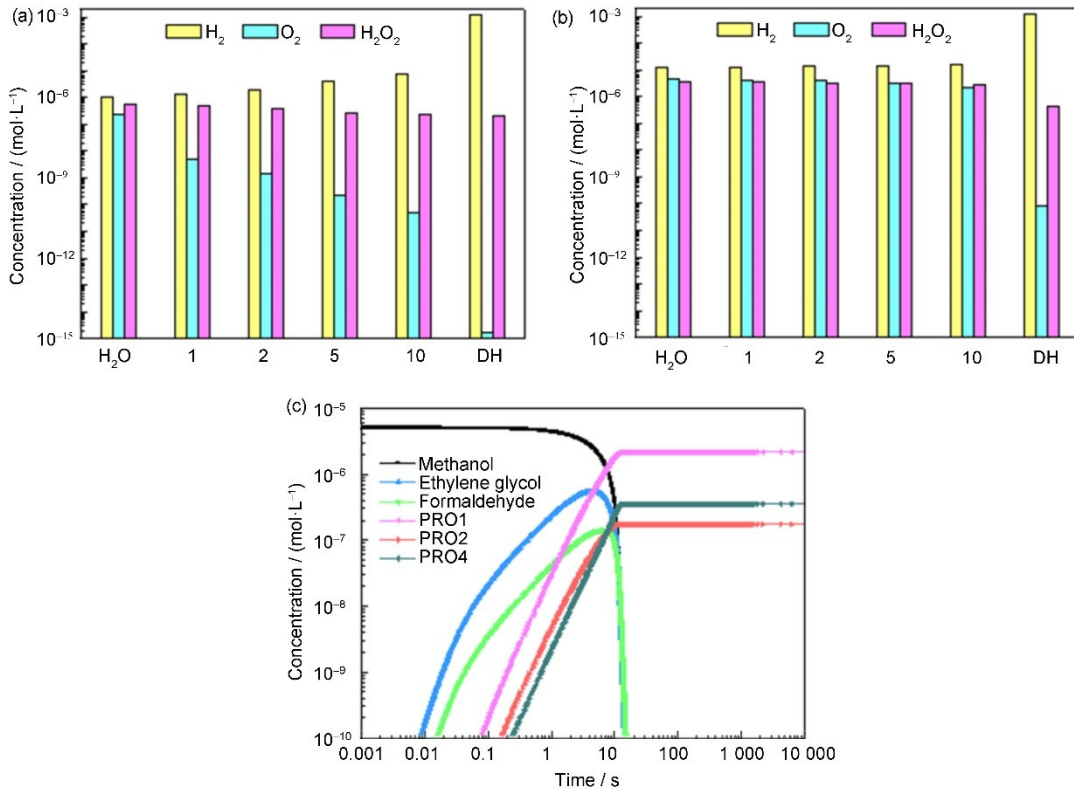


图3 甲醇辐解的分子产物的浓度对比:(a) 25 °C, γ 射线剂量率 2 Gy/s; (b) 300 °C, γ 射线剂量率 10 kGy/s; (c) 甲醇辐解的有机产物的浓度随时间的变化(25 °C, γ 射线剂量率 2 Gy/s, 甲醇质量浓度 5 mg/L)

Fig.3 Time variations of radiolytic molecular products in methanol solution: (a) at 25 °C with the γ -ray dose rate of 2 Gy/s; (b) at 300 °C with the γ dose rate of 10 kGy/s; (c) time variations of major organic compounds in the presence of 5 mg/L methanol at 25 °C with the γ -ray dose rate of 2 Gy/s

一回路冷却剂处于高温高压、强流速环境, 因此, 有必要基于堆外高温高压水化学实验装置开展甲醇体系中典型结构材料腐蚀实验。日本中央电力研究所 Domae 等^[10]基于化学性质、物理性质、辐射化学性质、价格、在堆中的运行经验以及对堆的影响等方面, 综合评价了甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、正丁醇、仲丁醇、异丁醇、叔丁醇、乙二醇、丙三醇、氨水以及联氨等脂肪醇类与氨类物质作为一回路水化学添加剂的情况, 结果表明, 最有希望应用于一回路水质改善的是甲醇, 其次是乙二醇和氨水。随即, Domae 等^[40]还基于高温高压水回路系统探究了甲醇体系中 304 不锈钢的腐蚀行为, 样品在 2.9 mg/L 甲醇体系中浸润 1 500 h 后(温度为 320 °C, 压力为 15 MPa, 流速为 2 mL/min), 其腐蚀电位为 -620 mV(vs. 标准氢电极), 与溶氢含量为 1.5 mg/L 体系的腐蚀电位接近

(-640 mV), 表明对 304 不锈钢而言添加甲醇和注氢具有相同的腐蚀环境。此外, 利用动态原子力显微镜(DFM)与 X 射线衍射仪(XRD)表征手段得出, 两种条件下样品表面的粗糙度相似, 且表面腐蚀产物均主要是 $NiCr_2O_4$, 这也印证了上述的结论。

考虑到非辐射条件下甲醇比较稳定且活性低, 而辐射条件下甲醇会清除水辐解产生的氧化性产物而营造还原性的氛围, 并且甲醇自身会辐解产生新的物种。Domae 等^[41]便开展了 γ 辐照条件下甲醇体系中 304 不锈钢的腐蚀研究, 回路装置如图 4 (a) 所示, 实验温度、压力及流量为 320 °C、15 MPa 及 3 mL/min。当吸收剂量达到 64 Gy, 体系中仅检测到甲醛与乙二醇, 而不锈钢的腐蚀电位与未辐照的相差不大, 因此他们建议后续实验应提高吸收剂量, 以便进一步确认其他产物的产

生及对材料腐蚀行为的影响。此外, Domae 等^[42]还考察了典型包壳材料 Zr-4 在常压条件、320 °C、5 mmol/L 甲醇溶液中的腐蚀行为, 在有无 γ 辐照 (146 kGy) 条件下, 样品内表面均形成厚度为 0.7 μm 的氧化膜, 结合拉曼光谱确定其成分为 ZrO_2 (图 4(b)), 这表明 γ 辐照不会改变 Zr-4 的腐蚀

行为。类似地, 对比了不加甲醇的体系, 样品增重与表面储氢量变化不大, 表明添加甲醇不会影响包壳材料的腐蚀行为。另外, 样品表面并未检测到沉积的碳材料 (如聚乙烯或石墨等), 说明甲醇辐解产物的沉积及其聚合过程可以忽略不计。

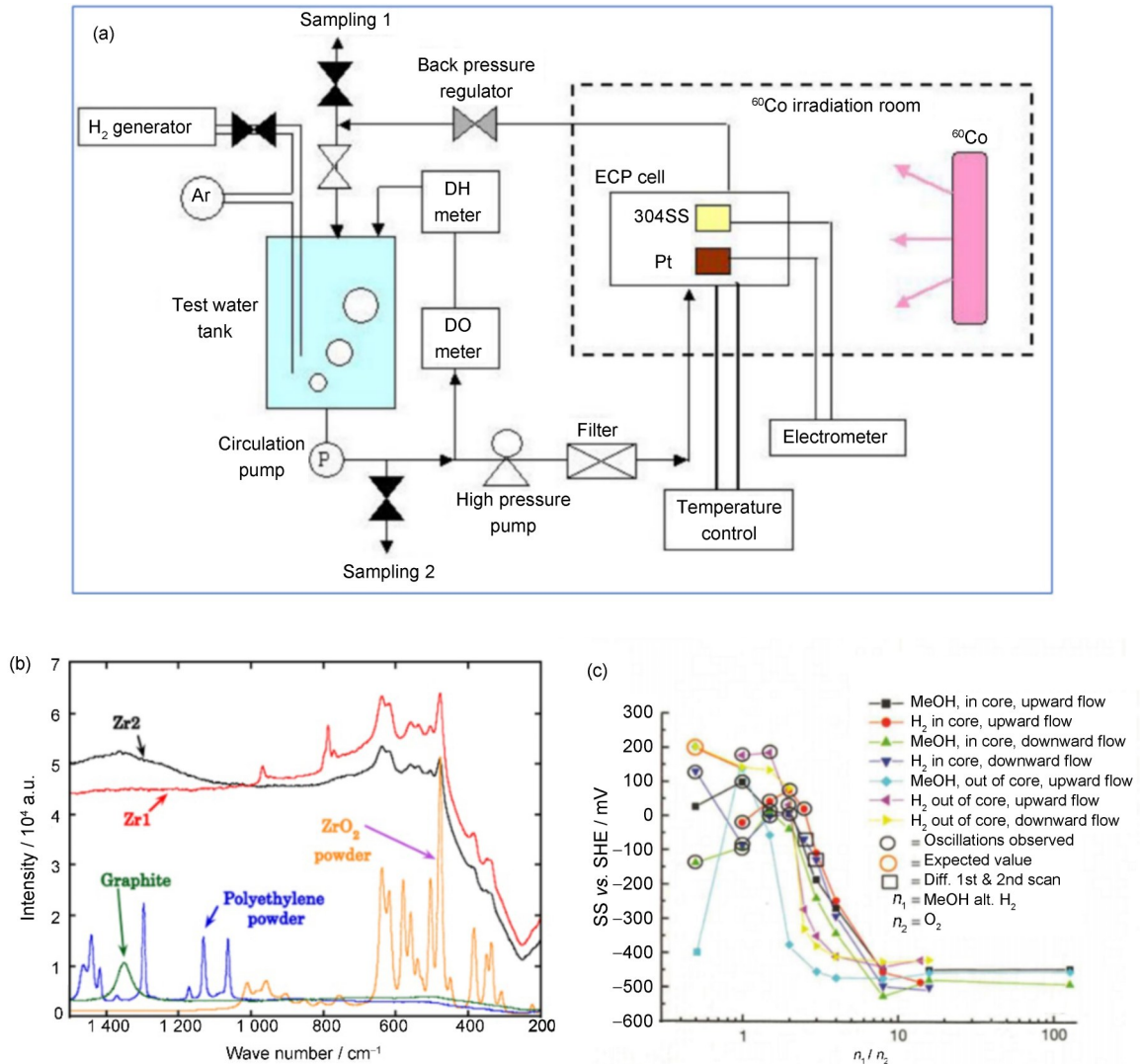


图4 (a)高温高压水回路系统的示意图^[41]; (b)实验后 Zr 样品的 Raman 光谱^[42]; (c)注氢与注甲醇对不锈钢管道腐蚀电位的影响^[11]

Fig.4 (a) Schematic diagram of a high-temperature and high-pressure water loop system^[41]; (b) Raman spectra of Zr sample after experiment^[42]; (c) corrosion potential of stainless steel pipe for methanol and hydrogen additions^[11]

在反应堆运行工况下, 甲醇不仅会辐射分解, 还会产生热分解以及与水辐解产物发生反应等。Domae 等^[40]重点研究了甲醇的热分解行为, 当温度升至 320 °C 时, 甲醇会分解产生 CO₂ 和 H₂, γ 辐照会加速该分解反应, 吸收剂量达到 10 kGy 后甲醇基本消耗干净。尽管甲醇已完全分解, 但是 G(H₂) 依旧持续增加, 体系的还原性氛围得以维

持, 作者推测在该过程中瞬态的有机自由基物种起着重要作用。

已有高温高压水化学及腐蚀研究的实验条件与堆内实际条件相差较大, 因此, 瑞典与德国等国研究人员直接利用反应堆进行注甲醇水化学实验及相应腐蚀实验^[11]。基于瑞典 Studsvik R2 研究堆 INCA 回路开展了含甲醇冷却剂在堆内辐照条件

下对不锈钢腐蚀电位的影响, 结果表明, 甲醇的存在可以有效降低不锈钢的腐蚀电位, 明显低于辐照条件下纯水中的 -230 mV_H (图4(c))。相比于注氢, 降低至相同腐蚀电位的条件下, 添加甲醇浓度比注氢低10%~20%。另外, 研究人员曾在德国 Philippsburg 1号反应堆上考察了一回路内含甲醇冷却剂的品质与辐解行为以及 CO_2 的产生与消耗行为等, 在12 h内完成21次注入低浓度甲醇($<0.8\text{ mg/L}$), 结果表明, 在注入甲醇期间, 常规的水化学监测与控制指标均能够满足, 并且相应的冷却剂电导率与汽轮机厂房剂量率有一定的下降, 超过95%的 CO_2 通过尾气系统排放。

2 总结与展望

目前关于常温下甲醇辐解的研究比较广泛, 主要围绕辐解产物 G 值、自由基反应等, 但是辐解实验基本是在常温常压、静止条件下开展的, 这与压水堆一回路运行工况相差甚远, 现有的甲醇辐解机制不再适用于含甲醇冷却剂, 难以支撑基于甲醇的一回路水化学控制的目标。而关于高温下甲醇辐解及材料腐蚀行为的研究报道还非常稀少, 已有的少量研究主要集中在日本中央电力研究所, 这些研究中所选辐照-热-力耦合的多物理场不足以模拟一回路实际运行环境, 甲醇辐解对材料腐蚀行为的影响研究有待进一步深化。日本等发达国家正积极考虑将甲醇应用于压水堆一回路水化学调节中, 甲醇的 γ 辐解研究已较为充分, 但是带核多物理场下的辐解研究仍十分稀缺, 且国内尚未开展相关的研究。因此, 有必要重点开展高温高压、强辐射、强流速等条件下甲醇辐解及结构材料腐蚀的实验研究, 通过离线或在线测量获取辐解产物种类与 G 值等关键信息, 利用电化学工作站实时监测材料的腐蚀信息, 再结合理论模拟计算, 有望阐明高温高压辐射环境下甲醇辐解规律及水化学特性行为, 可深度揭示甲醇体系中结构材料的腐蚀机制, 相关研究结果将有助于理解反应堆运行工况下醇型冷却剂的辐解规律与水化学关键特性行为, 为面向未来压水堆水质转型优化设计提供理论依据与技术支持。

作者贡献声明 曹骥提出了本文的结构与思路; 王怡完成了文献整理与归纳以及初稿撰写; 汤嘉、杨雨、杨旻对初稿进行了修改; 鲁芸芸、代爽参与了文献调研与讨论。全体作者均已阅读并同意

最终的文稿。

参考文献

- Christensen H. Effect of water radiolysis on corrosion in nuclear reactors[J]. *Radiation Physics and Chemistry* (1977), 1981, **18**(1/2): 147-158. DOI: 10.1016/0146-5724(81)90072-8.
- Wang P, Grdanovska S, Bartels D M, *et al.* Effect of radiation damage and water radiolysis on corrosion of FeCrAl alloys in hydrogenated water[J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2020, **533**: 152108. DOI: 10.1016/j.jnucmat.2020.152108.
- Andresen P L, Hickling J, Ahluwalia A, *et al.* Effects of hydrogen on stress corrosion crack growth rate of nickel alloys in high-temperature water[J]. *Corrosion*, 2008, **64** (9): 707-720. DOI: 10.5006/1.3278508.
- Bai J, Ritter S, Seifert H P, *et al.* Stress corrosion cracking initiation and short crack growth behaviour in Alloy 182 weld metal under simulated boiling water reactor hydrogen water chemistry conditions[J]. *Corrosion Science*, 2018, **131**: 208-222. DOI: 10.1016/j.corsci.2017.11.021.
- Wu X, Liu X, Zhang Z, *et al.* Some fundamental understandings of Zn-injection water chemistry on material corrosion in pressurized water reactor primary circuit[J]. *Corrosion Communications*, 2022, **6**: 52-61. DOI: 10.1016/j.corcom.2021.12.004.
- Chen K, Mackiewicz A, Virtanen S, *et al.* Effect of zinc injection on mitigating stress corrosion cracking initiation of structural materials in light water reactor primary water [J]. *Corrosion Reviews*, 2023, **41**: 387-398. DOI: 10.1515/corrrev-2022-0098.
- Simic M, Neta P, Hayon E. Pulse radiolysis study of alcohols in aqueous solution[J]. *The Journal of Physical Chemistry*, 1969, **73**(11): 3794-3800. DOI: 10.1021/j100845a038.
- Henglein A. Radiolytic preparation of ultrafine colloidal gold particles in aqueous solution: optical spectrum, controlled growth, and some chemical reactions[J]. *Langmuir*, 1999, **15**(20): 6738-6744. DOI: 10.1021/la9901579.
- Newman R C. Review and hypothesis for the stress corrosion mechanism of carbon steel in alcohols[J]. *Corrosion*, 2008, **64**(11): 819-823. DOI: 10.5006/1.3279915.

- 10 Domae M, Kawamura H, Ohira T. Development of alternative reductant application in pressurized water reactor primary systems[J]. *Journal of Power and Energy Systems*, 2010, **4**(1): 62-71. DOI: 10.1299/jpes.4.62.
- 11 Stellwag B, Suzuki N, Suzuki A, *et al.* Development of methanol water chemistry for BWR plants[J]. *VGB Powertech*, 2008, **88**(12): 85-89.
- 12 Saneshige H. Study of the methanol injection in reactor water of BWR plants[C]//*Water Chemistry and Corrosion of Nuclear Power Plants in Asia*, Gyeongju, Korea: 2005: 54.
- 13 Choi S U, Lichtin N N. The radiolysis of methanol and methanolic solutions. III. The effect of oxygen on the radiolysis of liquid methanol by ^{60}Co γ -rays and by $^{10}\text{B}(n, \alpha)^7\text{Li}$ recoils[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1964, **86**(19): 3948-3953. DOI: 10.1021/ja01073a009.
- 14 Baxendale J H, Wardman P. The radiolysis of methanol: product yields, rate constants, and spectroscopic parameters of intermediates[R]. Washington: National Standard Reference Data System, 1975. NSRDS-NBS-54.
- 15 Meaburn G M, Mellows F W, Reiffsteck A. Production of hydrogen in the radiolysis of methanol vapour[J]. *Nature*, 1964, **204**: 1301-1302. DOI: 10.1038/2041301a0.
- 16 Baxendale J H, Mellows F W. The γ -radiolysis of methanol and methanol solutions[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1961, **83**(23): 4720-4726. DOI: 10.1021/ja01484a007.
- 17 Ekstrom A, Garnett J L. Radiolysis of binary mixtures. Part IV. The effect of polycyclic aromatic additives in methanol[J]. *Journal of the Chemical Society A: Inorganic, Physical, Theoretical*, 1968: 2416-2418. DOI: 10.1039/j19680002416.
- 18 Theard L M, Burton M. Radiolysis of liquid methanol and some methanolic salt solutions[J]. *The Journal of Physical Chemistry*, 1963, **67**(1): 59-64. DOI: 10.1021/j100795a014.
- 19 McDonell W R, Newton A S. The radiation chemistry of the aliphatic Alcohols¹⁻²[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1954, **76**(18): 4651-4658. DOI: 10.1021/ja01647a051.
- 20 Phibbs M K, Darwent B D. The mercury photosensitized reactions of methyl alcohol[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1950, **18**(4): 495-498. DOI: 10.1063/1.1747668.
- 21 McDonell W R, Gordon S. Decomposition of methyl alcohol by ^{60}Co gamma radiation[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1955, **23**(1): 208. DOI: 10.1063/1.1740535.
- 22 Seki H, Nagai R, Imamura M. γ -Radiolysis of a binary mixture of methanol and water. the formation of formaldehyde in the radiolysis of liquid methanol[J]. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 1968, **41**(12): 2877-2881. DOI: 10.1246/bcsj.41.2877.
- 23 Toriyama K, Iwasaki M. Electron spin resonance studies on radiolysis of crystalline methanol at 4.2 K[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1979, **101**(10): 2516-2523. DOI: 10.1021/ja00504a002.
- 24 Dainton F S, Janovsky I V, Salmon G A. Evidence for the production of an oxidising radical on pulse-radiolysis of methanol[J]. *Journal of the Chemical Society D: Chemical Communications*, 1969(7): 335-336. DOI: 10.1039/c29690000335.
- 25 Getoff N, Ritter A, Schwörer F, *et al.* Primary yields of $\text{CH}_3\cdot\text{O}$ and $\cdot\text{CH}_2\text{OH}$ radicals resulting in the radiolysis of high purity methanol[J]. *Radiation Physics and Chemistry*, 1993, **41**(6): 797-801. DOI: 10.1016/0969-806x(93)90025-p.
- 26 Wargon J A, Williams E. Electron spin resonance studies of radical trapping in the radiolysis of organic liquids. I. Evidence for the primary formation of the methoxy radical in methanol[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1972, **94**(22): 7917-7918. DOI: 10.1021/ja00777a040.
- 27 Shiotani M, Murabayashi S, Sohma J. Spin trapping of the short-lived free radicals formed in γ -irradiated alcohols[J]. *International Journal for Radiation Physics and Chemistry*, 1976, **8**(4): 483-495. DOI: 10.1016/0020-7055(76)90012-7.
- 28 Lind J, Jowko A, Eriksen T E. Methoxy radical production in methanol radiolysis[J]. *Radiation Physics and Chemistry*, 1979, **13**(5/6): 159-163. DOI: 10.1016/0146-5724(79)90040-2.
- 29 Dainton F S, Janovský I, Salmon G A. The radiation chemistry of liquid methanol. I. The oxidizing radical[J]. *Proceedings of the Royal Society of London A Mathematical and Physical Sciences*, 1972, **327**(1570): 305-316. DOI: 10.1098/rspa.1972.0047.
- 30 Asmus K D, Moeckel H, Henglein A. Pulse radiolytic study of the site of hydroxyl radical attack on aliphatic alcohols in aqueous solution[J]. *The Journal of Physical Chemistry*, 1973, **77**(10): 1218-1221. DOI: 10.1021/j100629a007.

- 31 Sherman W V. Light-induced and radiation-induced reactions in methanol. I. γ -radiolysis of solutions containing nitrous oxide[J]. The Journal of Physical Chemistry, 1967, **71**(13): 4245-4255. DOI: 10.1021/j100872a014.
- 32 Seki H, Imamura M. Radiolysis yields from γ -irradiated liquid methanol containing nitrous oxide and the effect of acid[J]. The Journal of Physical Chemistry, 1967, **71**(4): 870-875. DOI: 10.1021/j100863a014.
- 33 Hayon E, Moreau M. Electron capture by solutes in the radiolysis of methanol and ethanol[J]. The Journal of Physical Chemistry, 1965, **69**(12): 4053-4057. DOI: 10.1021/j100782a001.
- 34 Lillie J, Chaudhri S A, Mamou A, *et al.* Ionic yields in methanol measured by conductometric pulse radiolysis [J]. The Journal of Physical Chemistry, 1973, **77**(5): 597-600. DOI: 10.1021/j100624a006.
- 35 Jha K N, Freeman G R I. Kinetics of reactions of electrons during radiolysis of liquid methanol. II. Reaction of electrons with liquid alcohols and with water [J]. The Journal of Chemical Physics, 1968, **48**(12): 5480-5490. DOI: 10.1063/1.1668244.
- 36 Imamura M, Choi S U, Lichtin N N. The radiolysis of methanol and methanolic solutions. II. Comparison of radiolysis by Co^{60} γ -rays and by $\text{B}^{10}(\text{n}, \alpha)\text{Li}^7$ recoils[J]. Journal of the American Chemical Society, 1963, **85**(22): 3565-3570. DOI: 10.1021/ja00905a008.
- 37 Imamura M, Seki H. Effect of nitrous oxide on the radiolysis of liquid methanol with the recoils from the $\text{B}^{10}(\text{n}, \alpha)\text{Li}^7$ reaction[J]. Bulletin of the Chemical Society of Japan, 1967, **40**(5): 1116-1118. DOI: 10.1246/bcsj.40.1116.
- 38 Sunaryoy G R, Domae M. Numerical simulation on effect of methanol addition on coolant radiolysis in pressurized water reactor[J]. Journal of Nuclear Science and Technology, 2008, **45**(12): 1261-1274. DOI: 10.1080/18811248.2008.9711914.
- 39 Lyons J. The synergistic effects between radiation chemistry and carbon steel corrosion in the calandria vault and end shield cooling system of a CANDU® reactor[D]. Fredericton: University of New Brunswick, 2018.
- 40 Domae M, Hojo K, Sugino W. Water chemistry technology of methanol addition in PWR primary systems: Radiolysis of methanol solution at 320 °C [C]. American Society of Mechanical Engineers. Proceedings of 22nd International Conference on Nuclear Engineering, Prague, Czech Republic, 2014: 45899. DOI: 10.1115/ICONE22-30954.
- 41 Domae M, Kawamura H, Akutagawa D, *et al.* Corrosion test of 304 stainless steel in hydrazine and methanol solutions at 320°C under gamma-irradiation and gamma radiolysis of hydrazine and methanol[J]. Journal of Power and Energy Systems, 2011, **5**(1): 86-95. DOI: 10.1299/jpes.5.86.
- 42 Domae M, Hojo K, Sugino W. Corrosion behavior of Zircaloy-4 in aqueous solution of methanol at 320 °C under gamma-irradiation[J]. Mechanical Engineering Journal, 2014, **1**(4): TEP0023. DOI: 10.1299/mej.2014tep0023.