

ICS

团 体 标 准

T/CNEA XXX-202X
代替 T/CNEA XXX-202X

压水堆核电厂一回路冷却剂加锌指南

Guidelines for zinc addition in primary coolant of pressurized
water reactors

（征求意见稿）

XXXX-XX-XX 发布
XX-XX 实施

XXXX-

中国核能行业协会 发布

中国核能行业协会（China Nuclear Energy Association, CNEA）是经国务院同意、民政部批准设立的全国性非营利社会团体，成立于 2007 年 4 月 18 日。协会的中心任务是做好政府与会员单位之间、会员单位之间、国内与国际之间的沟通与交流，维护全行业和会员的合法权益，向政府建言献策，为企业排忧解难，努力发挥桥梁和纽带作用。制定中国核能行业协会团体标准（以下简称：核协团标），以满足我国核能行业标准化发展市场需求为导向，为核能行业和相关社会事业提供行业领先的标准化服务，是中国核能行业协会的工作内容之一。中国境内的团体和个人，均可提出制、修订核协团标的建议并参与有关工作。

核协团标按《中国标准化协会标准管理办法》进行制定和管理。

核协团标草案 经向社会公开征求意见，并得到参加审定会议的 3/4 以上的专家、成员的投票赞同，方可作为核协团标予以发布。

在本标准实施过程中，如发现需要修改或补充之处，请将意见和有关资料寄给中国核能行业协会，以便修订时参考。

本标准版权为中国核能行业协会所有。除了用于国家法律或事先得到中国核能行业协会文字上的许可外，不许以任何形式复制该标准。

中国核能行业协会地址：北京市海淀区西三环北路 72 号世纪经贸大厦 B 座 28 层。

固话：010-88305833 传真：010-88305800

网址：<http://www.china-nea.cn> 电子信箱：cnea_standard@vip.163.com

目 次

目次	II
前言	III
引言	4
1 范围	5
2 规范性引用文件.....	5
3 术语和定义.....	5
4 总则	5
5 加锌前评估.....	5
6 数据采集.....	6
7 加锌装置.....	7
8 醋酸锌技术规范和安全防护	8
9 加锌执行.....	8
10 加锌注意事项.....	11
11 加锌效果评估.....	11

前 言

本标准依据GB/T 1.1-2020的规则编写。

本标准为中国核能行业协会提出。

本标准起草单位：三门核电有限公司、山东核电有限公司、上海核工程研究设计院有限公司、中国核电运行管理有限公司、苏州热工研究院。

本标准起草人：吴旭东、侯涛、姜磊、孟宪波、范赏、林根仙、张嘉康、王森、桂璐廷、阙良生。

考虑到本标准中的某些条款可能涉及专利，中国核能行业协会不负责对于任何该类专利的鉴别。

本标准为首次发布。

引言

功率运行期间，压水堆机组一回路设备表面在水化学工况下会形成双层氧化膜，其中内层为致密的保护性氧化膜，外层为疏松的氧化膜（俗称腐蚀产物）。腐蚀产物中的镍、钴等金属阳离子迁移至堆芯发生 $^{58}\text{Ni}(\text{n}, \text{p})^{58}\text{Co}$ 、 $^{59}\text{Co}(\text{n}, \gamma)^{60}\text{Co}$ 等反应，生成放射性的 ^{58}Co 和 ^{60}Co 等腐蚀活化产物，重新返回至一回路，造成系统表面的放射性升高。由于锌比钴、镍、铁等金属离子在氧化膜中有更高的选择能，一回路冷却剂加锌后，锌离子优先进入一回路设备表面的氧化膜晶格结构，置换出钴、镍和其他放射性核素，使这些离子释放进入冷却剂。同时，锌占据了释放出来的金属离子的晶间位置，阻止了晶界处阳离子由内向外持续扩散，腐蚀迅速被抑制。锌阻止 ^{58}Co 和 ^{60}Co 进入到氧化膜中，而置换出来的 ^{58}Co 和 ^{60}Co 等放射性核素在冷却剂中不断净化，堆芯外辐射场逐渐降低。

随着国内电站越来越多的新机组提出加锌技术应用需求，亟需将加锌技术标准固化。本标准规定了压水堆核电厂一回路冷却剂加锌的全过程，包括加锌准备前的评估，加锌过程如加锌设备、醋酸锌化学品技术规范、注意事项、热态功能试验和功率运行阶段锌浓度控制、加锌速度、取样要求、注锌箱配制浓度、异常工况处理等，使一回路冷却剂加锌技术应用更加科学、合理。

压水堆核电厂一回路冷却剂加锌指南

1 范围

本标准规定了压水堆核电厂装料前热态功能试验和功率运行期间一回路加锌的推荐方法。

本标准适用于压水堆核电厂装料前热态功能试验和功率运行。

2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件，仅所注日期的版本适用于本文件。凡是不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

DL/T 1033.5-2006 电力行业词汇第五部分：核能发电

EJ/T 345-2005 压水堆核电厂水化学控制

EJ/T 669-2005 压水堆核电厂化学和容积控制系统设计准则

3 术语和定义

3.1

垢致堆芯功率偏移 Crud Induced Power Shifts(CIPS)

硼酸溶液在多孔性的燃料包壳表面垢层中发生浓缩甚至沉积，在该区域引入负反应性，引起堆芯功率偏移的现象。

3.2

垢致局部腐蚀 Crud Induced Localized Corrosion(CILC)

燃料包壳表面垢层导致燃料传热性能变差，局部温度升高，引起燃料表面局部腐蚀的现象。

4 总则

已经功率运行数个循环的机组，在向一回路加锌前，应先执行加锌前评估，制定相应的风险缓解措施、加锌策略后再开始加锌。

从装料前热态功能试验开始加锌，对减缓设备腐蚀，降低剂量的效果最好。

在执行加锌前，机组的化学人员、燃料人员、辐射防护人员、运行人员等应充分认识到加锌可能对燃料包壳沉积、化学控制、反应性管理、系统运行、辐射剂量管理等产生的影响。

5 加锌前评估

5.1 通则

已经功率运行数个循环的机组,在向一回路加锌前需要评估加锌对燃料监督、化学控制、系统运行、反应性管理、设备材料、事故后安全分析等相关的影响。确定机组的加锌风险,根据不同风险制定相应的加锌方案。

从装料前热态功能试验开始加锌的机组,因为一回路系统内的腐蚀产物总量少,CIPS 和 CILC 的风险会相对小。

如果燃料供应商有明确的加锌要求,以燃料供应商的意见为准。

5.2 CIPS 和 CILC 风险评估

建议机组加锌前评估可能引起的CIPS风险和CILC风险。

5.3 燃料监督要求评估

对于非首循环开始加锌的机组,建议评估是否需要增加燃料相关的监督要求,如功率运行期间的堆芯功率偏移的监督、大修期间的燃料沉积物检查等。

5.4 化学控制评估

加锌前,需评估一回路pH_(t)、最大锂浓度、最大硼浓度、硅浓度、镍浓度等化学控制是否会增加堆芯沉积风险。同时也应评估加锌对一回路pH_(t)控制、氢气浓度控制的影响。

5.5 反应性管理评估

评估因加锌引起的一回路冷却剂系统的硼浓度稀释,对反应性变化的影响。

5.6 系统材料相容性评估

评估加锌对一回路设备和材料的影响,如蒸汽发生器、反应堆冷却剂泵、反应堆冷却剂系统阀门、控制棒驱动装置等。

5.7 树脂性能评估

评估加锌对化学和容积控制系统除盐床总交换容量、树脂性能的影响。

5.8 其他方面的评估

加锌的影响评估还应包括以下等方面:

- 事故和正常工况下的放射性后果;
- 非丧失冷却剂事故安全分析;
- 地坑pH;
- 事故后地坑滤网性能;
- 事故后产氢;
- 技术规格书和最终安全分析报告评估。

6 数据采集

6.1 通则

积累一回路加锌数据、腐蚀产物数据和放射性数据,在加锌后按照章节11执行加锌效果评估。

6.2 腐蚀产物数据积累

对于热试期间采用加锌的机组，建议在热试期间每天分析一回路的铁和镍浓度。

对于功率运行加锌的机组，建议从加锌前1-2个循环开始，每周分析一回路的铁和镍浓度。

6.3 放射性剂量调查数据积累

每次大修宜对以下固定位置执行接触剂量的测量，必要时可以执行沉积核素的分析：

- 每个环路的热段(尽可能靠近压力容器侧)；
- 每个环路的冷段(尽可能靠近压力容器侧)；
- 蒸汽发生器下封头水室内壁；
- 稳压器波动管线；
- 主泵和蒸汽发生器连接段。

6.4 加锌数据收集

每个加锌循环收集以下数据：

- 加锌天数D, 天；
- 每个循环的加锌总量 $M_{\text{循环}}$, g。
- 每个循环一回路系统平均锌浓度 $C_{\text{平均}}$, $\mu\text{g/L}$ 。
- 每个循环的锌暴露量 $E_{\text{循环}}$, $\mu\text{g/L}\cdot\text{月}$ ；

$$E_{\text{循环}} = C_{\text{平均}} \times D/30 \quad (1)$$

- 每个循环累计锌暴露量 $\sum E_{\text{循环}}$, $\mu\text{g/L}\cdot\text{月}$ 。
- 每个循环除盐床去除的锌质量 $M_{\text{去除}}$, g。

$$M_{\text{去除}} = C_{\text{平均}} \times F \times D/1000$$

F——除盐床的流量, $\text{m}^3/\text{天}$ 。

- 一回路系统表面嵌入锌的量 $M_{\text{嵌入}}$, g。

$$M_{\text{嵌入}} = M_{\text{循环}} - M_{\text{去除}} \quad (2)$$

7 加锌装置

7.1 通则

加锌装置应包含锌溶液箱、加锌泵、加锌管线、加锌位置等。加锌管线和设备材料等推荐为不锈钢材质。加锌泵、管线和锌溶液的注入位置设计上应考虑锌溶液充分混合，减少沉淀。

7.2 锌溶液箱

锌溶液箱宜设置以下接口和设备：

- 上部设置加药口；
- 除盐水接口；
- 液位计，宜设置低液位报警跳泵功能，防止加锌泵抽空；
- 搅拌装置；
- 下部设置排污口；
- 取样阀。

7.3 加锌泵

加锌泵宜满足以下要求：

- 加锌泵的最大流速不会引起一回路瞬态和明显的反应性变化；
- 加锌泵的流量需要根据锌溶液箱的配制浓度和加锌速度进行选型。例如加锌速度为15g/天时，如果锌溶液箱中的锌浓度为5000mg/L，加锌泵的流速相应为0.125L/h；如果锌溶液的浓度为500mg/L，加锌泵的流速相应为1.25L/h；
- 加锌泵的流量调节精度可以满足1g/天加锌量的调节精度。例如，锌溶液箱锌浓度为500mg/L时，1g/天的变化精度对应的加锌泵的流量调节精度为0.08L/h；
- 加锌泵出口设置流量计；
- 加锌泵的出口设置逆止阀和隔离阀；
- 加锌泵出口设置安全阀和压力表。

7.4 加锌位置

推荐以下位置作为锌溶液注入点：

- 通向容控箱的样品返回管线；
- 上充泵的吸入口，容控箱下游；
- 净化回流管线，再生热交换器入口。

8 醋酸锌技术规范和安全防护

8.1 技术规范

醋酸锌应不会对一回路杂质离子控制产生影响，同时减少感生放射性，宜使用贫化醋酸锌， ^{64}Zn 丰度 $<1\%$ 。

8.2 安全防护

醋酸锌具有毒性，人员在操作过程中，应注意安全，如不慎吸入或接触，应按照以下实施急救措施：

- 吸入：将人员转移到空气新鲜处，如果呼吸停止，进行人工呼吸急救；
- 皮肤接触：用肥皂和大量的水冲洗至少 15 分钟，脱下被污染的衣物和鞋子，并咨询专业医生；
- 眼部接触：用大量清水冲洗至少 15 分钟，并咨询专业医生；
- 摄入：切勿给失去知觉者口服任何东西，用清水冲洗口腔，并咨询专业医生。

9 加锌执行

9.1 开始加锌的前提条件

已经运行数个循环的机组，在首次加锌时，宜在循环的中后期，降低CIPS的风险。向一回路加锌前，系统应满足表1的要求。

表1 加锌前提条件

加锌阶段	前提条件
装料前热态功能试验	<ul style="list-style-type: none"> ● 余热排出系统已经退出运行。
装料后临界前	<ul style="list-style-type: none"> ● 余热排出系统已经退出运行； ● 一回路活性硅浓度$\leq 1000\mu\text{g/L}$。
功率运行期间	<ul style="list-style-type: none"> ● 一回路镍浓度$\leq 6\mu\text{g/L}$； ● 一回路活性硅浓度$\leq 1000\mu\text{g/L}$。

9.2 锌溶液的配制

称取一定量的醋酸锌固体，溶解后倾倒至锌溶液箱内。对锌溶液进行取样分析，确认锌浓度在目标范围内，锌的浓度范围宜为100–5000ppm。

9.3 锌浓度控制

9.3.1 装料前热态功能试验期间锌浓度控制

装料前热态功能试验期间，一回路冷却剂中锌浓度控制范围推荐为20–100 $\mu\text{g/L}$ 。

装料前热态功能试验期间，一回路冷却剂推荐的pHt为6.9–7.4，氢气浓度为25–35cc/kg(STP)。

9.3.2 装料后锌浓度控制

如果机组是首循环加锌，推荐锌浓度控制范围是5–15 $\mu\text{g/L}$ ，目标锌浓度10 $\mu\text{g/L}$ 。

如果机组运行数个循环以后开始加锌，第一个加锌循环推荐锌浓度控制范围是2–10 $\mu\text{g/L}$ ，目标5 $\mu\text{g/L}$ 。在第二个和后续加锌循环中逐渐提高锌的目标浓度，直至5–15 $\mu\text{g/L}$ 的范围。

9.4 加锌速度

9.4.1 装料前热态功能试验期间一回路加锌速度

对于热态功能试验期间加锌的机组，加锌泵应连续运行。推荐采用表2的速度添加醋酸锌。

表2 热试期间加锌速度推荐表

所处阶段	预计持续时间	加锌速度 (g/天)
锌 \leq 检测限	2–4 天	400–500
锌 $>$ 检测限	不适用	50–200

9.4.2 功率运行期间一回路加锌速度

功率运行期间宜谨慎设定加锌速度，推荐按照如下原则设定：

- 加锌泵应连续运行；
- 第一个加锌循环根据锌浓度的上限值，计算净化系统对锌的去除速度，以该速度设定为初始的加锌速度。例如锌浓度上限值为 $10\text{ }\mu\text{g/L}$ ，净化流量为 $24\text{m}^3/\text{h}$ 时，一天的加锌量应为 $10\mu\text{g/L} \times 24\text{m}^3/\text{h} \times 24\text{h}/\text{天} = 5.76\text{g}/\text{天}$ 。
- 根据测量的一回路锌浓度，调整加锌速度。连续一周未检测到锌浓度，将加锌速度提高 $1\text{g}/\text{天}$ ，以此类推。
- 一旦检测到锌浓度，根据一回路的锌浓度的变化趋势，调整加锌速度。
- 检测到锌以后，如果机组运行状态发生改变，可能又无法检测到锌，此时建议维持加锌速度；
- 如果锌浓度超过上限值，停止加锌或者降低加锌速度，直到锌浓度满足要求。

9.5 取样频率

在装料前热态功能试验期间、功率运行期间，推荐按表3制定锌浓度和腐蚀产物的取样分析频率。

表3 取样分析频率推荐表

	装料前热态功能试验	功率运行期间	机组停堆
锌	每天一次	<ul style="list-style-type: none"> ● 加锌前两个月，每天2-3次； ● 加锌两个月后，每天1次 	4-24小时一次
铁、镍、放射性腐蚀产物（如 ^{58}Co ， ^{60}Co ， ^{51}Cr ， ^{59}Fe ， ^{54}Mn 等）	每天一次	每天一次	4-24小时一次

9.6 分析

冷却剂中需要分析 $\mu\text{g/L}$ 级别的锌、铁、镍浓度，建议采用原子吸收石墨炉、电感耦合发射光谱、离子色谱等方法建立分析程序。

9.7 锌浓度异常处理

9.7.1 锌的释放

当机组工况变化或功率波动时，锌会从一回路系统氧化膜和堆芯沉积物中释放，可能会导致冷却剂中锌浓度超过 $200\mu\text{g/L}$ 。

为了降低锌的返出，推荐采取以下措施：

- 在机组停堆前24小时，停止加锌；
- 最大化净化流；
- 增加锌的取样分析频率；
- 增加堆芯功率偏移的监督频率。

9.7.2 锌浓度低于限值

当反应堆冷却剂锌浓度低于限值时，建议采取以下措施：

- 适当提高加锌速度；
- 适当增加锌的取样分析频率，直至锌浓度达到限值范围内。

9.7.3 锌浓度高于限值

正常运行期间，一回路中冷却剂锌浓度超过上限值时，推荐采取以下措施：

- 立即降低加锌速度或者停止加锌；
- 适当增大净化床的净化流量，直至锌浓度恢复至正常范围内。

10 加锌注意事项

10.1 取样时注意事项

为了使样品具备代表性，对一回路冷却剂取样时应注意：

- 制定取样方案，在合适的流速、冲洗时间下进行取样；
- 维持一回路的连续取样流量；
- 尽量避免与非一回路主系统水质共用一条取样管线，减少其他样品对取样管线锌平衡的影响。

10.2 一回路冷却剂化学控制的注意事项

一回路冷却剂化学控制应注意：

- 功率运行期间，加锌过程中如果发现镍浓度超过 $6\mu\text{g/L}$ ，建议停止加锌或者降低加锌速度。镍浓度满足要求后，可重新缓慢恢复加锌流量；
- 加锌后加强对堆芯功率分布的监督，出现堆芯功率分布偏移和设计值偏差较大时，应调查原因，必要时停止加锌；
- 功率运行期间，加锌过程中如果发现活性硅浓度超过 $1000\mu\text{g/L}$ ，建议停止加锌。活性硅浓度满足要求后，可重新恢复加锌。

11 加锌效果评估

11.1 一回路设备辐射水平

推荐比较机组每个循环相同位置的接触表面剂量率，分析加锌对设备表面接触剂量率的影响。

推荐比较机组每个循环相同位置的伽马谱分析结果，分析加锌对设备表面源项的影响。

11.2 大修期间腐蚀产物去除量

推荐机组在每个大修期间对腐蚀产物（ ^{58}Co ， ^{60}Co ，镍，铁等）的去除量进行统计，分析加锌对腐蚀产物去除量的影响。

11.3 燃料表面沉积物检查

推荐加锌前后在部分燃料组件上实施非破坏性的辐照后燃料检查。根据各电厂自身情况建立燃料检查方案，检验项目通常包括目视检查、氧化层厚度测量和腐蚀产物采样分析。通过对比加锌前后燃料沉积物检查结果，评估加锌对燃料性能的影响。