

БОРНАЯ КИСЛОТА В ТЕПЛОНОСИТЕЛЕ ПЕРВОГО КОНТУРА АЭС

В.И. Ковальчук, И.Л. Козлов, И.П. Аседач. Борна кислота в теплоносії першого контура АЕС. Розглянуто дисоціацію борної кислоти. Показано, що вона має властивості кислоти Льюїса. Побудовано залежності кількості дисоційованих форм від рН для орто- і тетраборної кислот. Стверджується, що переважаючим іоном в теплоносії першого контура є $[B(OH)_4]^-$.

В.И. Ковальчук, И.Л.Козлов, И.П.Аседач. Борная кислота в теплоносителе первого контура АЭС. Рассмотрена диссоциация борной кислоты. Показано, что она обладает свойствами кислоты Льюиса. Построена зависимость количества диссоциированных форм от рН для орто- и тетраборной кислот. Утверждается, что преобладающим ионом в теплоносителе первого контура является $[B(OH)_4]^-$.

V.I. Kovalchuk, I.L.Kozlov, I.P. Asedach. Boric acid in the heat transfer agent of the primary coolant circuit of NPP. Dissociation of boric acid is considered. It is shown that it possesses the properties of a Lewis acid. The dependence of the amount of dissociated forms on pH for ortho- and tetraboric acids is constructed. It is stated, that the dominant ion in the heat transfer agent of the primary coolant circuit is $[B(OH)_4]^-$.

Плавное регулирование реактивности при работе реактора осуществляется введением в теплоноситель борной кислоты, содержащей ядра $_{10}B$, поглощающие нейтроны. Природный бор имеет два изотопа: $_{10}B$ (19,6...19,8 %) и $_{11}B$ (80,4...80,2 %) [1].

В начальный период работы реактора, когда ядер топлива много, концентрация кислоты максимальна — до 12 г/дм³. По мере выгорания топлива концентрация кислоты снижается путем подпитки первого контура водой с расчетной концентрацией в ней борной кислоты и других реагентов. Водообмен подпитки и “сдувки” поддерживает нормы водно-химического режима контура, удаляет радионуклиды, поступающие из твэлов, образующийся радиоактивный тритий из дейтерия в воде, из $_{10}B$ при облучении нейтронами, и радиоактивные продукты коррозии и эрозии металла. “Сдуваемая” вода направляется в систему ионообменных фильтров спецводоочистки № 2 (СВО2) для очистки [1].

Эффективность работы анионитной части СВО2 зависит от количества и форм борной кислоты в сбрасываемом теплоносителе. Поэтому представляет интерес знание соотношения форм борной кислоты в теплоносителе первого контура [2].

Безводная борная кислота представляет собой бесцветное кристаллическое вещество в виде чешуек без запаха, имеет слоистую триклинную решетку, в которой молекулы H_3BO_3 соединены водородными связями в плоские слои, соединенные между собой межмолекулярными связями с расстоянием $d=0,318$ нм.

При нагревании она теряет воду и переходит, последовательно, в метаборную — HBO_2 , затем в тетраборную — $H_2B_4O_7$, а при полном обезвоживании переходит в борный ангидрид B_2O_3 .

В воде B_2O_3 растворяется с образованием борной кислоты:



Растворимость H_3BO_3 в воде зависит от температуры (табл. 1).

В водных растворах бор находится в виде ионов борных кислот. В кислых средах (рН<6) это, преимущественно, частично диссоциированные формы ортоборной кислоты ($H_3BO_3 \rightarrow H_2BO_3^- \rightarrow HBO_3^{2-} \rightarrow BO_3^{3-}$), в щелочных водах (рН= 7...11) — в форме тетра-, пента-, гекса- и других полиборных кислот общей формулы $nB_2O_3 \cdot mH_2O$ или $H_{3m-2n}B_mO_{3m-n}$. При рН=12...14 — в форме метаборной кислоты (HBO_2) [3].

Водные растворы H_3BO_3 при комнатных температурах диссоциируют в три ступени и, вследствие координационно-ненасыщенного характера атома бора, реагируют как кислота Льюиса с присоединением иона OH^- (табл. 2) [3, 4]:

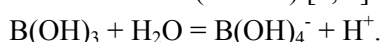


Таблица 1

Растворимость борной кислоты, % по массе

При температуре $t, ^\circ C$			
0	20	50	100
2,77	4,87	11,39	38

Таблица 2

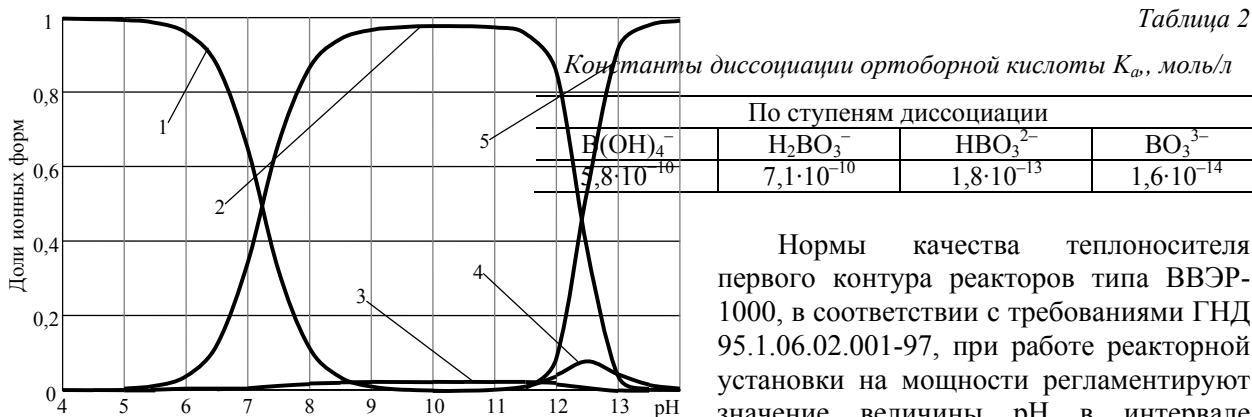


Рис. 1. Соотношение диссоциированных форм ортоборной кислоты в теплоносителе: 1 — молекулярная форма H_3BO_3 ; 2 — анион первой ступени ассоциации $H_3BO_3OH^-$; 3 — анион первой ступени диссоциации $H_2BO_3^-$; 4 — анион второй ступени диссоциации HBO_3^{2-} ; 5 — анион третьей ступени диссоциации BO_3^{3-}

Нормы качества теплоносителя первого контура реакторов типа ВВЭР-1000, в соответствии с требованиями ГНД 95.1.06.02.001-97, при работе реакторной установки на мощности регламентируют значение величины pH в интервале 5,9...10,3, при концентрации борной кислоты до $10,0 \text{ г/дм}^3$ (рис.1).

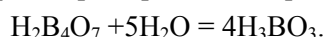
На период физического пуска и перед выходом реактора на мощность значение величины pH в интервале 5,7...7,2, при концентрации борной кислоты не менее $16,0 \text{ г/дм}^3$ (рис. 2).

При увеличении концентрации H_3BO_3 в растворе больше $16,0 \text{ г/дм}^3$ возможно образование полиборатных анионов, например $[B_3O_3(OH)_4]^-$, $[B_4O_5(OH)_4]^{2-}$.

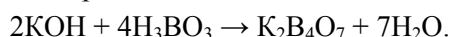
Диссоциированные формы борной кислоты неустойчивы. Ортоборат-ион BO_3^{3-} не может существовать в водном растворе, т.к. либо притягивает к себе протоны, либо полностью гидролизуются.

В присутствии щелочей кислота образует комплексные соединения, имеющие сравнительно высокую растворимость. Ее соли, называемые боратами, являются производными от различных полиборных кислот, чаще всего — тетраборной $H_2B_4O_7$, которая более сильная, чем ортоборная (табл. 3).

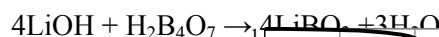
Тетраборная кислота в водном растворе переходит в ортоборную:



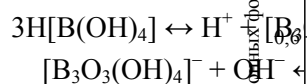
При нейтрализации ортоборной кислоты щелочами в водных растворах не образуются ортобораты, содержащие ион $(BO_3)^{3-}$, поскольку они гидролизуются практически полностью, вследствие слишком малой константы образования $[B(OH)_4]^-$. В растворе образуются тетрабораты, метабораты или соли других полиборных кислот:



Избытком щелочи они могут быть переведены в метабораты:



В подкисленных водных растворах боратов устанавливаются следующие равновесия:



Учитывая изложенное, можно сделать следующие выводы:

— Расчеты равновесия форм орто- и тетраборной кислоты в водных растворах,

Таблица 3

Константа диссоциации тетраборной кислоты K_a , моль/л

По ступеням диссоциации	
$H_2B_4O_7^-$	$B_4O_7^{2-}$
$2 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-5}$

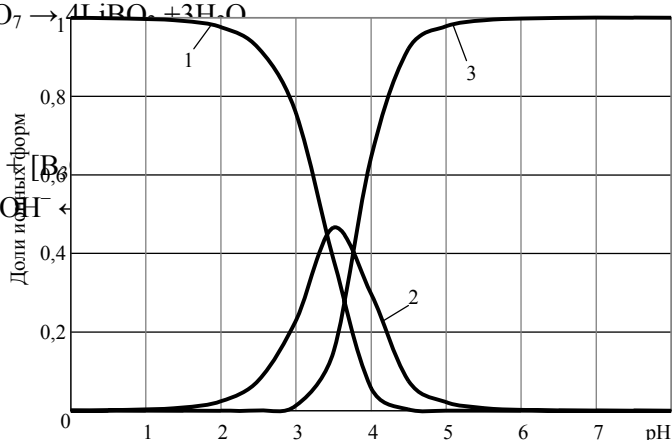


Рис. 2. Соотношение диссоциированных форм тетраборной кислоты в теплоносителе: 1 — молекулярная форма $H_2B_4O_7$; 2 — анион первой ступени диссоциации $HB_4O_7^-$; 3 — анион второй ступени диссоциации $B_4O_7^{2-}$

приведенные на рисунках 1 и 2, позволяют предполагать, что в теплоносителе нормированного состава, при рН в интервале 5,9...10,3, следует ожидать присутствия, преимущественно, молекулярной ортоборной кислоты и ее анионов $H_3BO_3OH^-$.

— В теплоносителе, прошедшем катионитовый фильтр СВО2, можно ожидать появления диссоциированных форм тетраборной кислоты.

— Приведенные диаграммы равновесия форм борной кислоты в теплоносителе первого контура позволяют повысить эффективность контроля за работой фильтров СВО2.

Литература

1. Верхивкер, Г.П. Основы расчета и конструирования ядерных энергетических реакторов / Г.П. Верхивкер, В.П. Кравченко. — Одесса: ТЕС, 2008. — 409 с.
2. Кишневский, В.А. Технологии подготовки воды в энергетике / В.А. Кишневский. — Одесса: Феникс, 2008. — 400 с.
3. Рабинович, В.А. Краткий химический справочник / В.А. Рабинович, З.Я. Хавин. — Л.: Химия, 1977. — 218.
4. Очков, В.Ф. Водоподготовка в энергетике / В.Ф. Очков, А.С. Копылов, В.М. Лавыгин. — М.: Изд-во МЭИ, 2003. — 310 с.

Рецензент канд. техн. наук, проф. Одес. нац. политехн. ун-та Кишневский В.А.

Поступила в редакцию 17 сентября 2009 г.