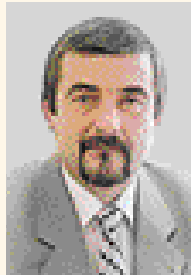


КАТАЛИТИЧЕСКИЕ РЕКОМБИНАТОРЫ ВОДОРОДА ДЛЯ СИСТЕМ АВАРИЙНОЙ БЕЗОПАСНОСТИ АЭС

CATALYST HYDROGEN RECOMBINERS FOR NPP EMERGENCY SAFETY SYSTEMS

А.Г. ТАРАРЫКИН
(Редкинский катализаторный завод)



A.G. TARARYKIN
(Redkino Catalyst Company)

■ В большинстве стран, в том числе в России, принято и реализуется решение об оснащении действующих и строящихся АЭС системами аварийного дожигания (рекомбинации) водорода. Рекомбинация – это каталитическое окисление газообразного водорода до воды. Приборы-дожигатели получили название пассивных автокаталитических рекомбинаторов – ПАР.

Традиционные ПАР должны включиться в работу только в случае аварии на станции и надежно отработать в герметичных объемах АЭС всего несколько сотен часов. «Пассивное ожидание» может растянуться на много лет. В отличие от них, рекомбинаторы выпускаемые Редкинским катализаторным заводом (РКЗ), с самого начала работают в условиях реальной нагрузки.

ПРОИЗВОДИТЕЛЬНОСТЬ

Основной показатель работы каталитических дожигателей – производительность по водороду. Если предприятие позиционирует себя в качестве изготовителя катализаторов подобного класса, значит, проблемы с активностью катализаторов решены. Тем не менее, по просьбе Редкинского завода на Калининской АЭС при содействии руководства и специалистов «Калининатомтехэнерго» были проведены сравнительные испытания рекомбинаторов РКЗ и импортных рекомбинаторов типа FR-90 (производство Framatome), принятых Росатомом к установке на российских атомных станциях.

Испытания проводились на штатной установке ТШЕ по методике Росатома 01.ХА.ПМ.3182.41. «На входе» установки создавалась 2–3%-ная концентрация водорода в воздухе, «на выходе» регистрировали падение концентрации.

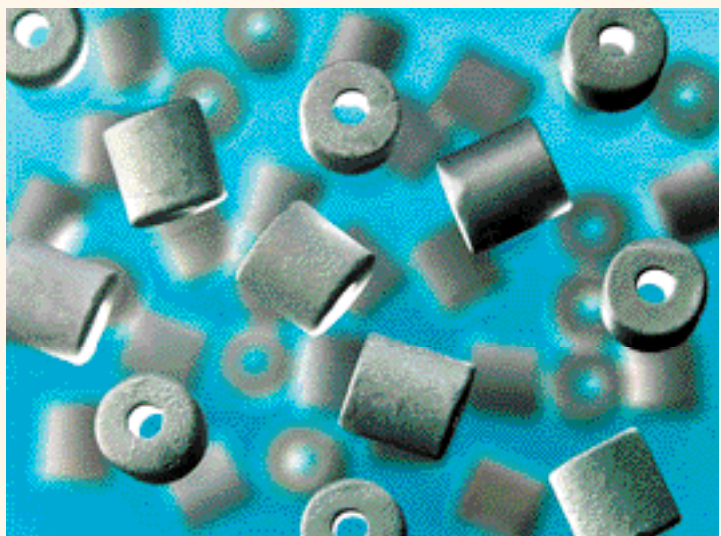
Результаты сравнительных испытаний приведены на объединенном графике. Штатная пластина катализатора FR-90 (зеленая линия) устойчиво подтверждала критерий годности – снижение концентрации водорода на 30% менее чем за 15 минут. В то же время каждый из трех испытанных катализаторов РКЗ обеспечивал падение концентрации водорода за одну-три минуты практически до нуля, до нижнего уровня чувствительности датчиков. Таким образом, в то время, когда импортные аналоги только начинали действовать, рекомбинаторы РКЗ уже заканчивали дожигание водорода.

■ Most countries, including Russia, have accepted and put into practice the use of emergency hydrogen recombination systems at existing and upcoming nuclear power plants. Recombination is a process of catalytic oxidation of gaseous hydrogen into water. Such afterburner equipment is called a passive autocatalytic recombiner, or PAR.

Traditional PARs are to be employed only in case of emergency situation at the power plant and then are supposed to operate reliably within the leak tight compartment area for a few hundred hours. The “passive standby” condition can last for many years. Contrary to traditional PARs, recombiners made by the Redkino Catalyst Company (“RCC”) are initially working at full load operating levels.

PRODUCTIVE CAPACITY

The basic performance parameter of catalytic igniters is hydrogen burning efficiency. If the manufacturer is involved in production of such recombiners, it implies that catalyst activity problems are successfully resolved. Nonetheless, with the request made by Redkino Catalyst Company and with the help of “Kalininatomekhenenergo” specialists, at Kalininskaya NPP comparative tests have been carried out with the “RCC” and “FR-90” (Framatome) recombiners, both used by Rosatom at Russian nuclear power plants.



Гранулированный катализатор – «кольцо»
Pellet-type catalyst – “ring”

Работоспособность рекомбинаторов в условиях аварий может быть гарантирована их устойчивостью к воздействию «аварийных» факторов – высоких температур (100–150 °С), коррозионного воздействия водяного пара и горячих дезактивирующих растворов, ударных нагрузок, уровнях радиации, достаточных даже для радиолитиза воды. Исходя из этого формулируются основные требования к каталитическим дожигателям для систем аварийной водородной безопасности: термостабильность, термостойкость, коррозионная и радиационная стойкость, механическая прочность, регенерируемость. Эти требования к катализаторам – минимальны. Чтобы каталитическая система эффективно сработала при аварии, она должна обладать не одним, а всеми качествами в комплексе.

ТЕРМИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ

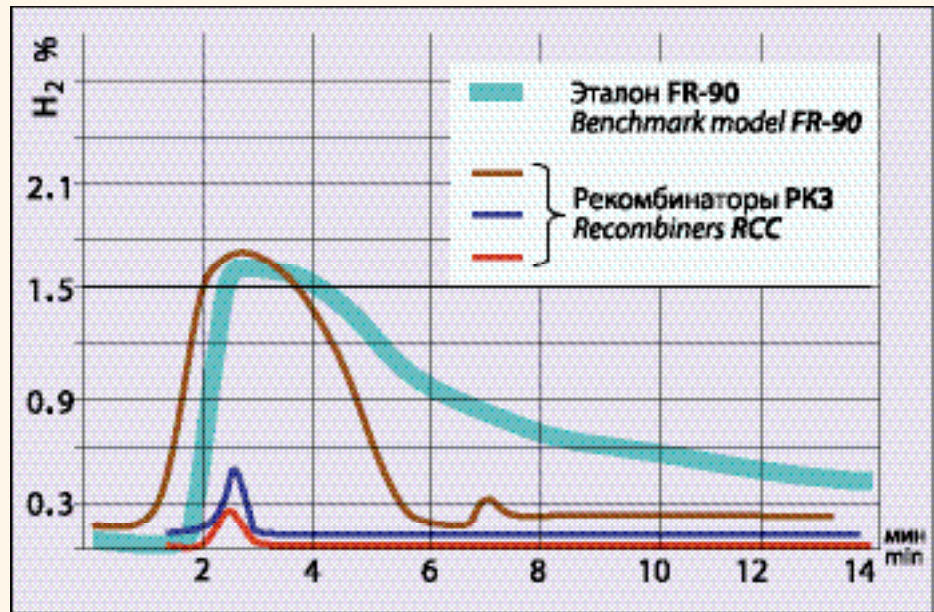
Термостабильность – способность долго функционировать при высоких температурах. Реальная тепловая нагрузка на рекомбинатор при авариях будет существенно выше температур под оболочкой реактора. Расчетные данные и эксперименты подтверждают простое правило: с каждым процентом сожженного водорода температура катализатора будет расти на 80–100 °С.

Следовательно, заявляя, что катализатор способен снизить концентрацию водорода на 4% –изготовитель гарантирует, что он может работать при 500–550 °С. Именно такие параметры термостабильности закладывались при разработке катализаторов РКЗ: долговременная рабочая температура не менее 550 °С, при возможном кратковременном (в течение часа) перегреве до 700 °С без потери каталитической активности.

Не менее важна и термостойкость катализатора. В случае аварии условия в гермозоне резко меняются, в том числе по локальным концентрациям водорода. А при изменении концентрации водорода в зоне локализации аварии меняются и нагрузки на катализатор. Он должен выдерживать резкие, в несколько сот градусов, термудары. Дожигатели РКЗ выдерживают не менее 10 термоциклов – быстрого нагрева до 650 °С и охлаждения на воздухе до 25 °С без разрушения и потери активности.

РАДИАЦИОННАЯ И КОРРОЗИОННАЯ СТОЙКОСТЬ

Коррозионные условия в зоне локализации аварии можно считать экстремальными. На катализатор воздействуют резкие перепады высоких температур и влажность, перегретый пар и агрессивные дезактивирующие растворы. Следовательно, коррозионная стойкость становится критически важным показателем: чтобы продолжать сжигание водорода, катализатор должен не потерять своих свойств из-за коррозии как минимум 10–30 суток. Поэтому в конс-



Сравнительная активность катализаторов РКЗ с эталонным FR-90 – в реакции сжигания (рекомбинации) водорода. Зависимость «концентрация водорода – время»
Comparative activity of the "RCC" catalysts with the benchmark model "FR-90" in hydrogen recombination.
Relationship of hydrogen concentration and time

The testing was done on a standard TИE unit according to Rosatom 01.XA.ПМ.3182.41 methodology. Entering the unit was a 2-3% concentration of hydrogen in the air, and the output flow registered the decline in the concentration.

The results of the comparative tests are shown on the consolidated graph. The standard "FR-90" (green line) had steadily performed according to the eligibility criteria – the decline of hydrogen concentration by 30% in less than 15 minutes. At the same time, each of the three "RCC" recombiners showed a concentration drop to almost zero point within one to three minutes, up to the lower threshold of sensors' sensitivity. Consequently, by the time the foreign counterparts have just started up, the RCC recombiners were already finishing the afterburning of hydrogen.

The operating capability of recombiners in emergency situations can be guaranteed by their resistance to emergency factors – high temperatures (100–150 °С), corrosive effects of vapor and hot decontamination fluids, dynamic pressure, radiation levels sufficient enough even for water radiolysis. Accordingly, the basic requirements are formulated to catalytic afterburners for emergency hydrogen safety systems: thermal stability, thermal resistance, corrosive and radioactive resistance, mechanical strength, catalyst regeneration capability. The named above requirements are minimal. In order for a catalyst system to effectively operate in case of an emergency, it must possess not one, but all qualities in a single set.

THERMAL PARAMETERS

Thermal stability is the capacity to operate at high temperatures for a long time. Actual heat pressure on the recombiner at emergency situations will be much higher than heat pressure under the reactor cover. Estimated calculations and experiments support a simple rule: one per cent of burned hydrogen concentration will increase the recombiner temperature by 80–100 °С.



Рекомбинаторы на основе вспененных материалов
Foam based recombiners

трукции катализаторов важно избегать гетерофаз, а также наличия разнородных материалов, покрытий и обмазок.

Между тем катализатор FR-90 представляет собой тонкую фехрелевую пластину, покрытую микронным слоем окиси алюминия. Качественное сцепление металла и керамики очень сложно обеспечить, а осыпается подобный слой легко. При этом сам фехраль не обладает коррозионной стойкостью, а в купе с микропористой активной окисью алюминия еще и образует «гальваническую пару». Поэтому в инструкции по проверке катализатора рекомендуется брать его «в хлопчатобумажных перчатках и контролировать на отсутствие выкрашивания», что несколько неожиданно для изделий аварийной безопасности.

В составе катализатора РКЗ только монофазная высокотемпературная керамика. Опыт эксплуатации дожигателей на подводных лодках, где 30–40 тыс. часов они стабильно работают в парах и даже аэрозолях, содержащих кислоту и щелочь, подтвердил правильность этого подхода.

Кроме того, керамика – наилучший материал с точки зрения радиационной стойкости.

Therefore, by stating that the catalyst element is able to decrease the hydrogen concentration by 4%, the manufacturer guarantees its ability to operate at 500-550°C. Precisely these thermal stability parameters were taken into account with the development of the “RCC” catalysts: long-term operating temperature of minimum 550°C, with possible short-term (one hour) overheat up to 700°C without the loss of catalytic activity.

Just as important is the thermal resistance of the catalyst. In case of emergency, the conditions at the containment quickly change, including the local hydrogen concentrations. Hydrogen concentration changes in the accident localization area lead to changes in catalyst thermal pressure. It is to withstand sudden, few hundred degrees high, thermal strikes. The “RCC” afterburners can withstand a minimum 10 thermal cycles (fast warm-up to 650°C and then air-cooling to 25°C) without breakdown and failure of activity.

RADIOACTIVE AND CORROSIVE RESISTANCE

The corrosive conditions at the accident confinement area can be called extreme. The catalyst element is being affected by sudden high temperature rises, humidity, overheated vapor and aggressive decontamination fluids. Accordingly, corrosive resistance becomes a critically important factor: in order to continue burning hydrogen, the catalyst can not lose its properties due to corrosion for at least 10 to 30 days. That is why at the recombiner design it is important to avoid heterophemies, as well as heterogeneous materials, coatings and daubing.

Meanwhile, the “FR-90” catalyst constitutes of a thin fechral plate coated with a micron layer of aluminum oxide. High-grade adhesion of metal and ceramics is difficult to achieve, and such a layer easily falls off. At the same time fechral does not have corrosive resistance, and, coupled with micro-cellular activity of aluminum oxide, creates a “galvanic pair”. Hence the catalyst inspection manual recommends picking the catalyst element “with cotton gloves and checking for residue on them”, which is somewhat unusual for safety system equipment procedures.

The “RCC” recombiner consists only of single-phase high-temperature ceramics. Operational experience of using afterburners at submarines, where they are steadily working for 30 to 40 thousands of hours under the conditions of vapors and even acidic and alkaline containing aerosols, justified the validity of such design.

■ **Редкинский катализаторный завод имеет более чем 30-летний опыт разработки и производства рекомбинаторов.** С их помощью давно и успешно решается задача обеспечения водородной безопасности на атомных подводных лодках и других объектах Минобороны. Катализаторами РКЗ оснащено большинство действующих АЭС, в частности, установки очистки гелия, и системы связывания кислорода. Рекомбинаторы, выпускаемые РКЗ, есть и на других атомных объектах: в «Курчатовском институте», предприятиях Дмитровграда и Сарова. За годы эксплуатации у заказчиков не было случаев отказа или нештатной работы таких катализаторов.

■ **Redkino Catalyst Company has over 30 years of experience in design and manufacturing of recombiners.** Successfully and for a long time they have been solving hydrogen safety issues at nuclear submarines and other facilities of the Ministry of Defense. The “RCC” catalysts are being used at most of the operating NPPs of Russia, in particular, at helium purification and oxygen binding systems. The Redkino Catalyst Company recombiners are also present at other nuclear enterprises: at Kurchatov Institute, and at facilities of Dmitrovgrad and Sarov. Over the years of operation, there were no cases of failure or off-design activity by these recombiners.



Каталитический блок печи дожигания ВМФ
Catalytic block of an afterburning oven (naval forces)

На высокие уровни радиации в условиях аварии указывает сам факт образования большого количества радиолизного водорода в гермообъеме (авария на АЭС «Три-Майл-Айленд» в 1979 году). Такие условия сохраняются на протяжении сотен часов, что делает недопустимым наличие в рецептурах и конструкции катализаторов полимерных материалов, не обладающих достаточной радиационной стойкостью. Тем не менее, в принятых к применению отечественных рекомбинаторах – ПКРВ – каталитический слой, наряду с платиной, содержит и полимерную эмульсию. Если полимер не выдерживает высоких (более 250°C) температур и не обладает радиационной стойкостью, непонятно, как изделие сможет работать при проектной, а тем более запроектной аварии.

ПРОЧНОСТЬ И ВОЗМОЖНОСТЬ РЕГЕНЕРАЦИИ

Моделирование и реальный опыт аварий на АЭС (в том числе Чернобыльской и на «Три-Майл-Айленд») показывают, что рекомбинаторы будут подвергаться мощным ударным нагрузкам. Разумного технического решения по обеспечению механической прочности, достаточной для таких воздействий не существует. При создании рекомбинаторов РКЗ заложена иная идеология: разрушенный катализатор должен функционировать так же эффективно, как и целый. Это означает, что даже в раздробленном виде он будет продолжать сжигать водород без потери производительности.

За годы «пассивного ожидания» или работы в штатных условиях катализатор загрязняется пылью, в том числе органической, конденсатом масляных паров, и нуждается в регенерации. Рекомбинатор РКЗ устойчив к воздействию дезактивирующих и моющих растворов. Так, катализаторы спецгазоочистки для первого контура АЭС (серия ОПК) персонал станций моет горячими растворами ПАВ. Существуют и технологии гидротермальной регенерации от каталитических ядов.

Технология каталитического дожигания водорода на РКЗ продолжает совершенствоваться. Сегодня предприятие может предложить уникальные рекомбинаторы, способные работать при даже минусовых температурах. Основой новых разработок остается не имеющий аналогов многолетний опыт эксплуатации, другими словами, ресурсных испытаний.

Редкинский катализаторный завод благодарит сотрудников и руководство «Калининатомтехэнерго» – Н.Б. Шестакова и С.И. Кравцова за помощь в испытаниях рекомбинаторов и ценные замечания, использованные при написании данной статьи.

In addition, ceramics is the best material for radiation resistance.

In accident scenarios, an accumulation of a large amount of radiolytic hydrogen within the encapsulated volume leads to high levels of radiation output (the Three-Mile-Island NPP accident in 1979). Such conditions remain for hundreds of hours, thus not allowing the use of polymer materials that are not radiation resistant enough in the formulation and composition of the catalyst system. Nonetheless, at the operating domestic recombiners called "PKRV", the catalytic bed contains, besides platinum, polymer emulsion. If the polymer does not withstand high temperatures (over 250°C) and is not radiation resistant, it is not clear how the device will be operational during design basis accident, let alone off-design one.

MECHANICAL RESISTANCE AND REGENERATION CAPABILITY

Simulation studies and experience of real NPP accidents (including Chernobyl and Three-Mile-Island) show that recombiners can be exposed to severe mechanical impact stress. There is no reasonable technical solution for mechanical reliability that can withstand such impact forces. A different ideology is used in design of the "RCC" recombiners: a destroyed catalytic element must function as effectively as an undistorted one. It means that even in a fractured state it will continue to burn hydrogen without losing its productivity.

During the years of "passive standby mode" or nominal operation, the recombiner gets clogged with dust, including volatile organic compounds, with condensate of oil vapors, and is in need of regeneration. The "RCC" recombiner is resistant to decontamination and detergent fluids. Accordingly, the active gas purification catalyst elements of the primary cooling circuit of NPP ("OPK" series) are being washed with hot solutions of surface-active compounds by the plant personnel. There are also technologies of hydrothermal regeneration of catalytic poisons.

The technology of catalytic hydrogen afterburning at Redkino Catalyst Company continues to improve. Today the plant can offer special recombiners that are even able to work under sub-zero temperatures. The fundamental basis for new developments remains to be the unique long-standing experience of operational activities, or, in another words, life testing.

Redkino Catalyst Company thanks the personnel and administration of "Kalininatomekenergo" and, in particular, N.B. Shestakov and C.I. Kravtsov for their help in testing of the recombiners and valuable feedback used in writing of this article.

ЗАО «РЕДКИНСКИЙ КАТАЛИЗАТОРНЫЙ ЗАВОД»

117421 Москва, ул.Обручева 3/4, тел/факс (495)411-94-25, e-mail: redk_catalys@bk.ru www.recatalys.ru

REDKINO CATALYST COMPANY

117421 Moscow, Obrucheva st. 3/4, tel/fax (495)411-94-25, e-mail: redk_catalys@bk.ru www.recatalys.ru