

---

---

## ТЕПЛОВІ ТА ЯДЕРНІ ЕНЕРГЕТИЧНІ УСТАНОВКИ

---

---

УДК 621.039.7

### СТРАТЕГИЯ СОВЕРШЕНСТВОВАНИЯ ВОДНО-ХИМИЧЕСКОГО РЕЖИМА ВТОРОГО КОНТУРА АЭС УКРАИНЫ

**А.М. Акимов, Е.А. Магдыч, И.В. Лямцева**

*Севастопольский национальный университет ядерной энергии и промышленности*

Исследовалась и систематизировалась информация о современном состоянии и основных стратегиях химической защиты конденсатно-питательного тракта и парогенератора на АЭС в Украине и других странах. При этом рассмотрены как существующие практики, так и направления дальнейших исследований по данному вопросу.

#### **Введение**

Опыт эксплуатации реакторов ВВЭР показывает, что даже в нормальных условиях эксплуатации протекают некоторые нежелательные процессы, а именно: коррозия, эрозия, осаждение продуктов коррозии на теплопередающих поверхностях.

Химическое управление свойствами теплоносителя второго контура базируется на опыте эксплуатации, лабораторных испытаниях, данных по коррозии, а также переносу и осаждению продуктов коррозии в условиях эксплуатации. Одной из ключевых задач усовершенствования водно-химического режима второго контура (ВХР-2) является предотвращение коррозионных повреждений конструкционных материалов парогенератора и коррозионно-эрозионного износа оборудования и трубопроводов. Таким образом, актуальными направлениями совершенствования водно-химического режима второго контура являются ограничение миграции продуктов коррозии, состав которых определяется применяемыми конструкционными материалами, а также экономичность эксплуатации и совместимость с требованиями экологии, актуальность которых непрерывно возрастает [8].

#### **Постановка цели и задач научного исследования**

Целью работы является анализ современного состояния и основных направлений химической защиты оборудования второго контура АЭС с PWR и ВВЭР от процессов коррозии и деградации, а также применение органических нейтрализации и пленкообразующих аминов для снижения скорости коррозии оборудования конденсатного тракта [1], скорости переноса и накопления продуктов коррозии и предотвращения деградации теплообменных трубок парогенератора.

Для достижения поставленных целей рассмотрены и проанализированы [3, 6]:

- водно-химические режимы второго контура АЭС Украины и других стран;
- причины коррозионных повреждений трубопроводов и теплообменного оборудования;

- характер отложений на теплообменных поверхностях;
- требования к химическим сбросам;
- величины присосов охлаждающей воды в конденсаторах ТГ.

### **Анализ коррекционной обработки рабочей среды второго контура на АЭС Украины и других стран**

На АЭС Украины и России до 1976 года практиковался бескоррекционный водно-химический режим второго контура. В 1976 году начался переход на гидразин-аммиачный низкощелочной ВХР-2.

В 1981 году разрабатываются и внедряются ВХР-2 на АЭС с ВВЭР-1000 с дозированием в питательную воду только одного гидразин-гидрата.

Недостатками норм ВХР-2 до 90-х годов были определены:

- отсутствие нормирования значения рН продувочной воды ПГ;
- отсутствие нормирования натрия в продувочной воде ПГ;
- недостаточная концентрация гидразин-гидрата из-за нестабильности ввода.

Нормы ВХР-2 в Украине пересматривались в связи с введением коррекционной обработки аминами в 2004 году (морфолин) и в 2010 году (моноэтаноламин).

На АЭС с PWR в странах Европы до 70-х годов практиковался ВХР-2 с добавлением  $\text{NaHPO}_4$  и  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  ( $\text{Na} : \text{P} = 2,4$ ) + гидразин ( $\text{N}_2\text{H}_4^- > \text{NH}_3^- > \text{NH}_4\text{OH}$ ).

Недостатками ВХР-2 с реактором PWR были:

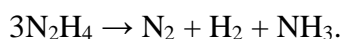
- накопление и концентрирование добавляемых солей, особенно в обогреваемых зазорах ПГ;
- неполный контроль рН: щелочные условия (коррозионное растрескивание ТОТ ПГ) или кислотная коррозия (питтинг и др.);
- формирование объемных и тяжелых осадков шлама.

С середины 70-х и до середины 80-х на АЭС Европы используется гидразино-аммиачный высокощелочной ВХР-2 и начинает использоваться морфолин.

С 90-х годов в ВХР-2 внедряется химия аминов для защиты пароводяного тракта и ПГ.

### **Основные химические стратегии защиты парогенератора и конденсатно-питательного тракта**

*Гидразинно-аммиачный низкощелочной ВХР-2.* Аммиак образуется при разложении гидразин-гидрата по реакции



Высокое содержание аммиака в основном конденсате турбины способствует выносу продуктов коррозии медьсодержащих сплавов с поверхности теплообменных трубок конденсаторов, конденсаторов ТПН и ПНД в парогенераторы. В случае использования аммиака без добавления аминов величина показателя  $\text{pH}_{25} = 9,2$  является максимальной вследствие значительного возрастания коррозии комплексообразования меди при более высоких значениях.

Основными недостатками ведения низкощелочного гидразин-аммиачного ВХР-2 являются следующие:

- образование отложений на теплопередающей поверхности парогенераторов;

- накопление шлама в определенных зонах ПГ;
- усиление коррозионных процессов в зоне скопления шлама.

В связи с этим основные направления совершенствования ведения ВХР второго контура, которые были приняты для АЭС Украины с 2000 года, это:

- замена оборудования из медьсодержащих сплавов на оборудование из нержавеющей стали.
- снижение концентрации растворенного кислорода в КПП;
- внедрение ВХР второго контура с применением органических аминов.

*Гидразинно-аммиачный высокощелочной ВХР-2 (High pH operation, High-AVT).* Эта стратегия была внедрена на АЭС Siemens-KWU в начале 80-х [4]. Она подразумевает гидразинно-аммиачный ВХР-2 при существенном повышении значения рН питательной и продувочной воды за счет дозирования повышенной концентрации гидразина, который при термическом разложении при температуре выше 180 °С образует аммиак. Гидразин непрерывно дозируется в систему конденсата для контроля концентрации кислорода; избыток гидразина термически разлагается с образованием аммиака. На рис. 1 приведена упрощенная технологическая схема второго контура АЭС с PWR и показан вариант дозирования гидразин-гидрата с получением аммиака [2].

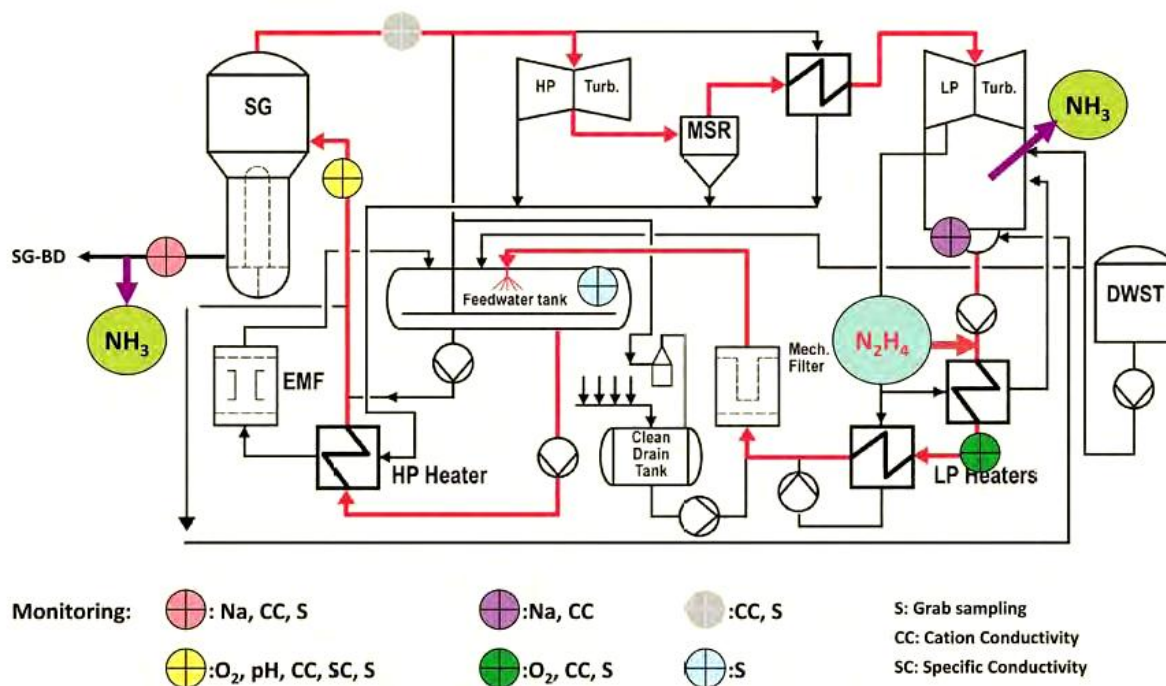


Figure – Redrawn and modified from original by A.N.T. INTERNATIONAL 2009

Рис. 1. Применение концепции High-AVT Chemistry на АЭС «Siemens-KWU»

Основным условием реализации этой химической стратегии является полная замена медьсодержащего оборудования. Результатом повышения величины рН питательной и продувочной воды до рН > 9,8 до 10,1 является существенное снижение скорости коррозии, ускоренной потоком, в системах, связанных с паром. Было зафиксировано существенное снижение концентрации железа и скорости накопления отложений в зонах с проблемной геометрией и на теплопередающих поверхностях. Достигнутые во втором контуре химические условия выглядят следующим образом:

Аммиак: 5...15 мг/кг.

Гидразин: 20...150 мкг/кг.

$pH_{25} > 9.8...10,1$ .

Величина удельной проводимости – 15...35 мСм/см.

Для достижения этих химических условий достаточно дозирования одного гидразина. На АЭС Сименс нет необходимости в дополнительном введении аммиака, потому что конструктивно обеспечена высокая плотность второго контура и в соответствии с этим деаэрактор не слишком велик, в результате унос аммиака не существенен. Удаление аммиака с продувкой парогенератора и деаэрактором уравнивается термическим разложением гидразина с достижением  $pH_{25}$  питательной воды как минимум 9,8. Именно начиная с этой величины pH питательной воды и выше, отмечено существенное снижение коррозии углеродистой стали. На АЭС Сименс принятые величины pH питательной воды составляют 9,9...10,1. В этом случае, как показано на рис. 2, концентрация железа в питательной воде поддерживается на уровне 0,5...1,0 мкг/кг [2].

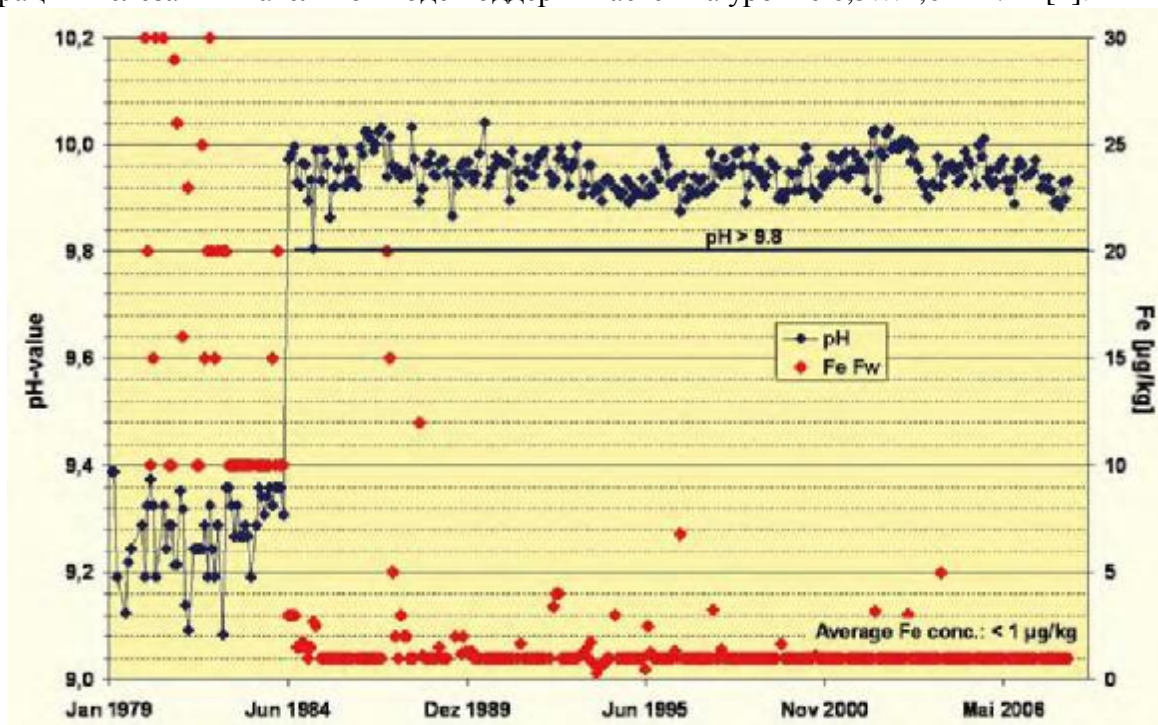


Рис. 2. Зависимость концентрации железа в питательной воде от величины pH

Эта стратегия внедрена на многих АЭС Европы, в Японии и Корее, а также на некоторых АЭС с ВВЭР [7]. На некоторых из них необходимо дозировать также аммиак в связи с высокой производительностью деаэрактора. Важной особенностью этой химической стратегии является то, что «слишком эффективная» конденсатоочистка делает ее нерентабельной, так как установившаяся рабочая концентрация аммиака является результатом дозирования гидразина и уноса аммиака с продувкой и конденсатоочисткой. Преимущества – простота и отсутствие органических кислот, которые могут образовываться при использовании в качестве корректирующих реагентов органических аминов.

*Коррекционная обработка аминами оборудования II контура.* На основании многофакторного анализа было установлено, что скорость коррозии углеродистой стали зависит от величины pH водной среды при рабочей температуре ( $pH_t$ ), соприкасающейся с поверхностью металла оборудования, и определяется концентрацией ионов водорода.

$[H]n$ , где  $n = 0,92 \pm 0,2$ .

Увеличение рН<sub>T</sub> приводит к снижению скорости коррозии оборудования (табл. 1).

Таким образом, главным фактором, определяющим скорость эрозионно-коррозионных процессов при высокой температуре, является величина рН при данной эксплуатационной температуре жидкой фазы рН<sub>T</sub> (а не охлажденного образца рН<sub>25</sub>). Поддержание величины рН в питательной и продувочной воде парогенератора за счет аммиака, полученного в результате разложения гидразина, не обеспечивает слабощелочную величину рН в объеме ПГ. В случае использования аммиака без добавления аминов величина показателя рН<sub>25</sub> = 9,2 является максимальной вследствие значительного возрастания коррозии комплексообразования меди при более высоких значениях.

Органические амины являются химическими аналогами аммиака, у которых один или несколько атомов водорода заменены на углеводородные цепочки. Амины в большей или меньшей мере сохраняют щелочные свойства аммиака, приобретая в то же время новые полезные свойства. Они являются ингибиторами коррозии, обладают «моющим эффектом» (ускоряют вывод из оборудования шламов, слабо сцепленных с поверхностью), создают на поверхности металла защитные пленки, защищающие металл не только от коррозионного, но и от эрозионного износа. В мировой практике для коррекционной обработки рабочей среды второго контура используются более десяти органических аминов. Наиболее распространенными из них являются морфолин и этаноламин. Главные преимущества органических аминов можно резюмировать следующим образом:

- 1) уменьшение потерь теплопередачи и энергии;
- 2) ограничение «хайд-аут» эффекта, связанного с загрязнениями, потенциально вызывающими коррозию трубок парогенератора.

Т а б л и ц а 1

**Корреляция между рН<sub>T</sub> и относительной скоростью коррозии углеродистой стали для температуры 150°C**

рН <sub>T</sub>	Нормализованная скорость коррозии
5,82 (нейтральное)	2,8
6,02	1,2
6,22	1,8
<b>6,31 (0,4 мг/л NH<sub>3</sub>)</b>	<b>1</b>
6,42	0,79
6,62	0,52
6,82	0,34

Наиболее важными при выборе аминов являются следующие критерии:

- 1) влияние на скорость переноса продуктов коррозии в парогенератор, дающего рост отложений, в которых может протекать коррозия;
- 2) вклад в конденсатоочистку или блок обессоливающей установки (БОУ) продувки ПГ;
- 3) низкая токсичность реагента и приемлемое влияние на окружающую среду;
- 4) стоимость;
- 5) термическая стабильность и образующиеся продукты разложения;
- 6) требуемая концентрация для достижения желательной величины рН.

Одним из представителей нейтрализующих органических аминов является морфолин ( $C_4H_8ONH$ ), обладающих как нейтрализующей, так и пленкообразующей функцией. Его использовали на АЭС с РWR уже с 70-х годов, но системные исследования широкого ряда аминов были проведены только в середине 80-х.

Главное преимущество морфолина – способность защиты всех систем второго контура от коррозии, ускоренной потоком, даже в присутствии медных сплавов и при  $pH(25\text{ }^{\circ}C) = 9.2$ . Именно поэтому он использовался и используется на большинстве французских АЭС, в частности, на 50 из 58 в 2009 году. Морфолин применяют также примерно на 12 % АЭС США, один (5 %) или в сочетании с другими аминами.

Основным недостатком морфолина является относительно высокая молярная концентрация, необходимая для обеспечения желательной величины рН питательной воды, в частности, если выбирается значение рН, превышающее 9,5. Следствием высокой молярной концентрации является снижение времени эксплуатации ионообменных смол продувки и конденсатоочистки. Вторым важным следствием является возрастание количества азота в ЖРО в случае регенерации ионообменных смол. Третьим важным следствием является возрастание концентрации органических анионов, ацетата и формиата.

### Совершенствование ВХР второго контура

Гидразин-аммиачный водно-химический режим второго контура (ВХР-2), долгое время бывший традиционным для АЭС с реакторами типа ВВЭР, с 2008 года полностью заменен на морфолиновый (ЗАЭС, ЮУ АЭС, ХАЭС) и этаноламиновый (РАЭС) (табл. 2) [1].

Т а б л и ц а 2

#### Внедрение ВХР-2 с коррекционной обработкой рабочей среды органическими аминами

Морфолин		Этаноламин	
Энергоблок	Год внедрения	Энергоблок	Год внедрения
ЮУ АЭС-2	1998, 2000		
ЮУ АЭС-1	2001		
ЮУ АЭС-3	2001		
ЗАЭС-4	2001		
ЗАЭС-5	2002		
ЗАЭС-3	2003		
ЗАЭС-1	2005		
ЗАЭС-2	2005	РАЭС-3	2006
ЗАЭС-6	2005	РАЭС-4	2007
ХАЭС-1	2008	РАЭС-1	2008
ХАЭС-2	2008	РАЭС-2	2008

Сравнение ведения морфолинового и этаноламинового ВХР-2 показывает, что при этаноламиновом ВХР-2 несколько выше рН в продувочной воде ПГ (табл. 3), однако концентрация железа в питательной воде находится примерно на одном уровне.

Внедрение морфолинового и этаноламинового ВХР-2 на украинских АЭС привело к снижению концентрации железа в питательной воде в 2-3 раза (рис. 3) и повышению рН в пароводяном контуре, что позволило значительно снизить [5, 6]:

- коррозийно-эрозионный износ конструкционных материалов оборудования второго контура;
- отложения продуктов коррозии в ПГ;
- скорость деградации теплообменных трубок ПГ;
- количество химических промывок ПГ.

Т а б л и ц а 3

**Средние значения показателей качества рабочей среды при ведении морфолинового и этаноламинового режима второго контура на АЭС Украины в 2011 году**

Блок	Питательная вода						Продувочная вода				
	N <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	pH	O <sub>2</sub>	Fe	Cu	Морф (ЭТА)	Cl	Na	pH	X <sub>н</sub>	SO <sub>4</sub>
	мкг/дм <sup>3</sup>	един.	мкг/дм <sup>3</sup>	мкг/дм <sup>3</sup>	мкг/дм <sup>3</sup>	мг/дм <sup>3</sup>	мкг/дм <sup>3</sup>	мкг/дм <sup>3</sup>	един.	мкСм/см	мкг/дм <sup>3</sup>
Нормы		9,0-9,3	≤10	≤10	≤5(3)	2-5 (0,4-1,5)	≤10 0	≤300	8,5-9,4	≤5,0	≤200
ЗАЭС 1	5,5	9,07	0,5	3,4	1,3	4,0	44	53	9,06	2,1	80
ЗАЭС 2	2,9	9,08	0,4	2,7	1,7	3,9	47	49	9,09	2,1	87
ЗАЭС 3	3,5	9,13	0,5	3,5	1,4	3,9	50	57	9,06	1,8	83
ЗАЭС 4	2,6	9,12	0,3	3,1	1,2	4,4	51	62	9,07	1,7	67
ЗАЭС 5	3,4	9,12	0,7	3,1	1,3	4,1	45	49	9,06	2,0	88
ЗАЭС 6	2,4	9,12	0,4	3,7	1,1	4,1	47	44	9,06	1,6	72
ЮУ 1	13,8	9,2	3,6	2,9	1,8	3,0	16	19	9,1	0,8	34
ЮУ 2	14,0	9,2	3,1	2,6	1,7	3,1	28	29	9,0	1,3	56
ЮУ 3	6,7	9,2	2,6	2,97	1,7	3,1	24,7	26,3	9,1	1,26	43,1
РАЭС 1	27	9,0	0,7	5,09	1,2	/0,82/	46	40	9,4	1,42	59
РАЭС 2	23	9,0	0,6	5,0	1,4	/0,89/	56	40	9,4	1,9	86
РАЭС 3	18	9,1	4,7	3,9	1,0	/0,82/	20	22	9,3	0,51	24
РАЭС 4	16	9,1	1,7	4,2	1,0	/0,77/	34	22	9,37	0,75	29
ХАЭС 1	11,4	9,13	5,62	3,5	1	3,6	42,5	75,9	9,0	1,4	33,1
ХАЭС 2	8,9	9,16	2,2	5,0	1	3,49	<40	12,75	9,12	1,35	27,1

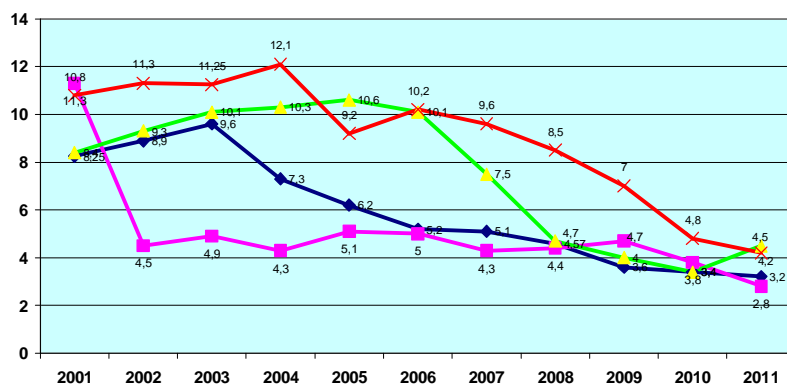


Рис. 3. Концентрация железа в питательной воде по АЭС, мкг/л  
 ◆ ЗАЭС    ■ ЮУ АЭС    ▲ РАЭС    × ХАЭС

На ефективність ведення морфолінового і етанолінового ВХР-2 значительное влияние оказывает стабільное ведення режиму без підключення ФСД БОУ, при котрому из контура выводяться коректуючі.

Наименьший расход конденсата через ФСД БОУ отмечается на ЮУ АЭС (рис. 4), что в немалой степени способствует низкой концентрации железа в питательной воде.

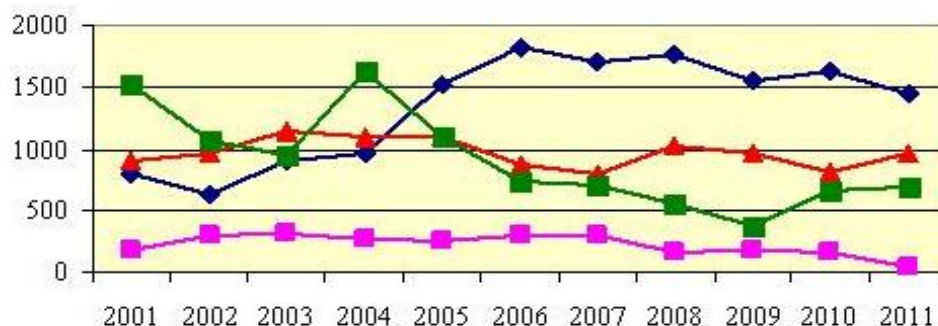


Рис. 4. Отношение очищенного конденсата на БОУ к выработанной электроэнергии, м<sup>3</sup>/млн кВт·ч

— ЗАЭС — ЮУ АЭС — РАЭС — ХАЭС

### Выводы

Внедрение морфолінового і етанолінового ВХР-2 на українських АЭС привело к снижению концентрации железа в питательной воде в 2-3 раза и повышению рН в пароводяном контуре, что позволило значительно снизить:

- коррозийно-эрозийный износ конструкционных материалов оборудования 2-го контура;
- отложения продуктов коррозии в ПГ;
- скорость деградации теплообменных трубок ПГ;
- количество химических промывок ПГ.

Несмотря на достигнутое снижение концентрации железа в питательной воде АЭС Украины в 2–3 раза, в то же время следует отметить, что достигнутые величины все-таки в несколько раз выше, чем концентрация железа в питательной воде парогенераторов АЭС с РWR и ВВЭР с конденсаторами из титана или нержавеющей стали. Внедрение ВХР-2 с применением нейтрализующих аминов позволяет несколько снизить аммиачную коррозию меди, но не решается вопрос с присутствием гальванической пары медь - железо. Поэтому следует и дальше развивать и совершенствовать стратегию ВХР второго контура.

## СТРАТЕГІЯ ВДОСКОНАЛЕННЯ ВОДНО-ХІМІЧНОГО РЕЖИМУ ДРУГОГО КОНТУРУ АЕС УКРАЇНИ

О.М. Акімов, К.О. Магдич, И.В. Лямцева

Аналіз інформації про сучасний стан та основні стратегії хімічного захисту конденсатно-живильного тракту і парогенератора на АЕС в Україні та інших країнах. При цьому розглянуті як існуючі практики, так і напрями подальших досліджень з даного питання.



**IMPROVEMENT STRATEGY for the WATER-CHEMICAL REGIME  
in the SECOND CIRCUITS of the UKRAINIAN NPPs**

**A. Akimov, E. Magdich, I. Lyamtseva**

Information about the chemical protection state-of-the-art and basic strategies for the condensate-feed circuit and steam generator at nuclear power plants of the Ukraine and other countries has been analyzed.

Both the existent practices and further relevant research directions have been also considered.

**Список использованных источников**

1. СОУ-Н ЯЕК 1.028:2010. Водно-хімічний режим другого контуру реакторів з ВВЕР. Технічні вимоги до якості робочого середовища другого контуру. – К., 2010. – 40 с.
2. Козлов В.Я. Анализ опыта эксплуатации ВХР-2 с коррекционной обработкой рабочей среды энергоблока № 3 РАЭС гидроокисью лития и этаноламином с точки зрения влияния на надежность оборудования / В.Я. Козлов, Н.И. Власенко, Т.Ю. Козлова // Матер. VIII междунар. семинара по горизонтальным парогенераторам (г. Подольск, 19 – 21 мая 2010 г.). – Подольск, 2010. – С. 110 – 115.
3. Drexler A. Water chemistry operation experience and steam generator maintenance measures in PWRs / Drexler A., Weiss S., Roumiguiere F., Fandrich J. // Матер. VIII междунар. семинара по горизонтальным парогенераторам (г. Подольск, 19 – 21 мая 2010 г.). – Подольск, 2010. – С. 98 – 105.
4. Архипов О.П. Введение морфолинового и этанолинового водно-химического режима парогенераторов энергоблоков АЭС с ВВЭР-1000 России в сравнении с гидразино-аммиачным ВХР / О.П. Архипов [и др.] // Вопросы атомной науки и техники. – Москва, 2008. – Вып. 21. – С. 117 - 124.
5. Архипенко А.В. Состояние ВХР основных и вспомогательных контуров АЭС Украины и основные направления их совершенствования / А.В. Архипенко // Сб. докл. МНТК ВХРАЭС. – М., 2005. – С. 247 - 249.
6. Материалы заседания совета специалистов-химиков ГП НАЕК «Енергоатом» (г. Одесса, 22 - 24 мая 2012 г.). – Одесса, 2012. – 189 с.
7. Акимов А.М. Физико-химические основы деградации оборудования конденсатно-питательного тракта и теплообменных труб парогенераторов / А.М. Акимов, Е.А. Магдыч, И.В. Лямцева // Зб. наук. пр. СНУЯЕтаП. – Севастополь: СНУЯЕиП, 2013. – № 1 (45). – С. 7 - 13.

Надійшла до редакції 15.05.2013 р.