

Опыт ведения водно-химического режима второго контура на АЭС с ВВЭР-1000 с дозированием органических аминов

Тяпков В.Ф., Ерпылева С.Ф., Быкова В.В., Богданов А.Л.
 ОАО «ВНИИАЭС»
 С.И. Брыков, Г.П. Кузнецова
 ОАО ОКБ «Гидропресс»

Обеспечение чистоты теплообменной поверхности труб парогенераторов (ПГ) АЭС с ВВЭР является одним из основных условий предотвращения коррозионного растрескивания под напряжением теплообменных труб ПГ (сталь 08Х18Н10Т) в процессе эксплуатации. Состав отложений на теплообменных трубах ПГ состоит из соединений железа и меди – продуктов коррозии оборудования и трубопроводов конденсатно-питательного тракта (КПТ), поступающих в ПГ с питательной водой.

Для повышения надежности его работы и уменьшение выноса продуктов коррозии конструкционных материалов в парогенератор одной из важнейших задач является организация оптимального ВХР второго контура. Особенно сложной задачей является подавление коррозии - эрозии оборудования, работающего в области влажного пара и двухфазных потоков. Именно эта область пароводяного тракта второго контура обуславливает значительную долю поступления железа в питательную воду. В настоящее время на действующих АЭС с ВВЭР осуществляется переход с существующего гидразинно-аммиачного ВХР на ВХР второго контура с дозированием морфолина и этаноламина.

Для подавления коррозионных процессов одним из ключевых факторов является значение рН водной среды, образующейся на поверхности металла при конденсации пара. При этом следует учитывать величину рН при рабочей температуре (рН_т), а не при нормальной (рН₂₅). При принятом в настоящее время аммиачно- гидразинном ВХР второго контура в связи с высоким коэффициентом распределения аммиака, водная фаза пароводяной смеси имеет пониженное значение рН, что не обеспечивает должной защиты стали и приводит к усиленной коррозии металла, соприкасающегося с водяной пленкой.

Величина рН_т зависит от щелочных свойств амина и концентрации амина в водной фазе, определяемой коэффициентом распределения. Наилучшую защиту способны обеспечить амины, обладающие низкими значениями коэффициента распределения и высокими щелочными свойствами при рабочих температурах среды.

В таблице 1 приведены некоторые сравнительные характеристики аммиака, морфолина и этаноламина.

Таблица 1 –Сравнительные характеристики аммиака, морфолина и этаноламина

Амин	Формула	Молекулярная масса	Логарифм константы диссоциации, рK _b			Коэффициент распределения между паром и водой, K _d			Продукты разложения %/ ч при 285 °С
			25 °С	150 °С	300 °С	25 °С	150 °С	300 °С	
Аммиак	NH ₃	17	4,76	5,13	6,83	30,20	10	3,23	0
Морфолин	C ₄ H ₈ ONH	87	5,50	5,30	6,63	0,12	0,77	1,29	~ 2
Этаноламин	C ₂ H ₄ (OH)NH ₂	61	4,50	4,83	6,40	0,004	0,11	0,489	~ 0,7

С целью снижения эрозионно–коррозионного износа трубопроводов и оборудования второго контура и уменьшения заноса теплообменных поверхностей ПГ, в июне 2005 года на энергоблоке № 1 Ростовской АЭС проведено опытно-промышленное

испытания морфолинового ВХР второго контура, в сентябре 2006 года на энергоблоке № 2 Балаковской АЭС - этаноламинового ВХР. В настоящее время энергоблоки №1 Ростовской АЭС и энергоблок №2 Балаковской АЭС работают в промышленной эксплуатации с новыми режимами. Также были переведены в промышленную эксплуатацию с ЭТА ВХР второго контура энергоблоки №1,3,4 Балаковской АЭС.

До начала дозирования морфолина и этаноламина на энергоблоке №1 Ростовской и энергоблоке №2 Балаковской АЭС, в соответствии с СТП ЭО 0003-03, поддерживался гидразинно-аммиачный ВХР второго контура. При ведении гидразинно-аммиачного ВХР второго контура регламентируемый диапазон значений $pH_{25^{\circ}C}$ питательной воды ПГ составлял от 8,8 до 9,2. Средняя концентрация железа в питательной воде ПГ при ведении ГАР ВХР на момент перехода на энергоблоке №1 Ростовской АЭС на морфолиновый ВХР находилась на уровне от 10 до 13 мкг/кг и на энергоблоке №2 Балаковской АЭС на этаноламинового ВХР – от 6,0 до 8,0 мкг/кг.

Усредненные значения показателей качества питательной и продувочной воды ПГ на энергоблоке № 1 Ростовской АЭС до перехода на морфолиновый ВХР (с 01.01.2005 по 28.06.2005) и при дозировании морфолина в период с 01.01.2009 по 30.12.2009 приведены в таблицах 1,2. Усредненные значения показателей качества питательной и продувочной воды ПГ на энергоблоке № 2 Балаковской АЭС до перехода на ЭТА ВХР (01.01.2005 по 31.03.2006) и при дозировании этаноламина с 01.01.2009 по 31.12.2009 года приведены в таблицах 3,4.

При проведении опытно-промышленных испытаний новых водных режимов выполнялись дополнительные измерения (концентрации железа, меди и значений pH_{25}) в различных потоках второго контура. На рисунке 1 приведены усредненные эксплуатационные значения $pH_{25^{\circ}C}$ в потоках второго контура при рассматриваемых ВХР второго контура, на рисунке 2 приведены расчетные высокотемпературные значения $pH_{278^{\circ}C}$ в объеме ПГ. Расчет значений pH_T для ГАР ВХР производился, с учетом гидроксида лития.

Таблица 1 – Усредненные значения показателей качества питательной воды ПГ на энергоблоке №1 Ростовской АЭС при ведении ГАР ВХР и морфолинового ВХР

Питательная вода парогенераторов									
рН, ед. рН	УЭПН, мкСм/см	Морф, мг/кг	Натрий, мкг/кг	Аммиак, мкг/кг	Гидразин, мкг/кг	Кислород, мкг/кг	Железо, мкг/кг	Медь, мкг/кг	НФП, мкг/кг
8,8 – 9,2 *(8,9-9,3)	≤0,3	*2,5-4,5	Не норм	-	≥20 *(≥10)	≤10	≤15 *(≤10)	(≤3,0) *(≤2,5)	≤100
Средние значения при ГАР ВХР									
9,00	0,14	-	0,83	284	124	2,20	10,5	≤ 2,5	9
Средние значения при морфолиновом ВХР									
9,04	0,17	3,88	0,56	41	14	1,83	<5,0	≤ 2,5	35
* При морфолиновом режиме									

Таблица 2 – Усредненные значения показателей качества продувочной воды ПГ на энергоблоке №1 Ростовской АЭС при ведении ГАР ВХР и морфолинового ВХР

Продувочная вода парогенераторов (из «солевых» отсеков)						
рН	Натрий, мкг/кг	УЭПН, мкСм/см	Морфолин, мг/кг	Литий, мкг/кг	Хлориды, мкг/кг	Сульфаты, мкг/кг
8,5 - 9,2 *(8,5-9,4)	<300	<5	-	-	<100	<200
Средние значения при ГАР ВХР						
8,78	53,9	2,13	-	32,4	43,0	116,6

Средние значения при морфолиновом ВХР						
8,88	51	2,06	3,05	-	35,9	77,3
* При морфолиновом режиме						

Таблица 3 – Усредненные значения показателей качества питательной воды ПГ на энергоблоке №2 Балаковской АЭС при ведении ГАР ВХР и этаноламинового ВХР

Питательная вода парогенераторов									
рН, ед. рН	УЭПН, мкСм/см	ЭТА, мг/кг	Натрий, мкг/кг	Аммиак, мкг/кг	Гидразин, мкг/кг	Кислород, мкг/кг	Железо, мкг/кг	Медь, мкг/кг	НФП, мкг/кг
8,8 – 9,2 *(9,0-9,2)	≤0,3	*0,8-1,2	Не норм	Не норм	≥20 *(≥10)	≤10	≤15 *(≤10)	(≤3,0) *(≤2,5)	≤100
Средние значения при ГАР ВХР									
8,80	0,11	-	0,35	126	93	5	6,7	2,0	15
Средние значения при этаноламиновом ВХР									
9,04	0,15	1,22	0,42	40	29	5,0	2,2	1,1	14
* При этаноламиновом режиме									

Таблица 4 – Усредненные значения показателей качества продувочной воды ПГ на энергоблоке №2 Балаковской АЭС при ведении ГАР ВХР и при этаноламиновом ВХР

Продувочная вода парогенераторов (из «солевых» отсеков)						
рН	Натрий, мкг/кг;	УЭПН, мкСм/см;	ЭТА, мг/кг	Литий, мкг/кг	Хлориды, мкг/кг	Сульфаты, мкг/кг
8,5 - 9,2 *(9,0-9,7)	<300	<5	-	-	<100	<200
Средние значения при ГАР ВХР						
8,72	39,3	1,50	-	21,8	28	79,8
Средние значения при этаноламиновом ВХР						
9,44	40	1,65	5,8	-	48,5	73
* При этаноламиновом режиме						

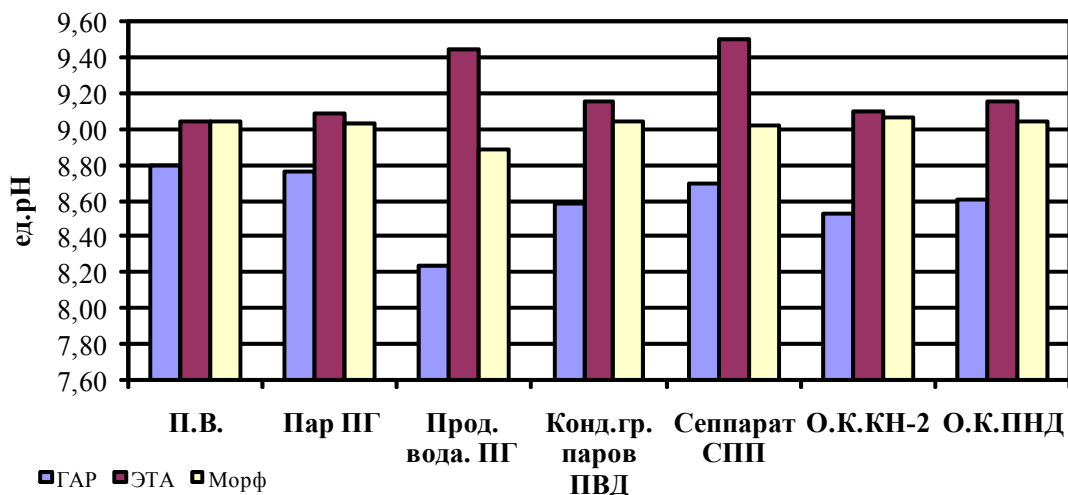


Рисунок 1 - Эксплуатационные значения рН25 по потокам второго контура при различных ВХР

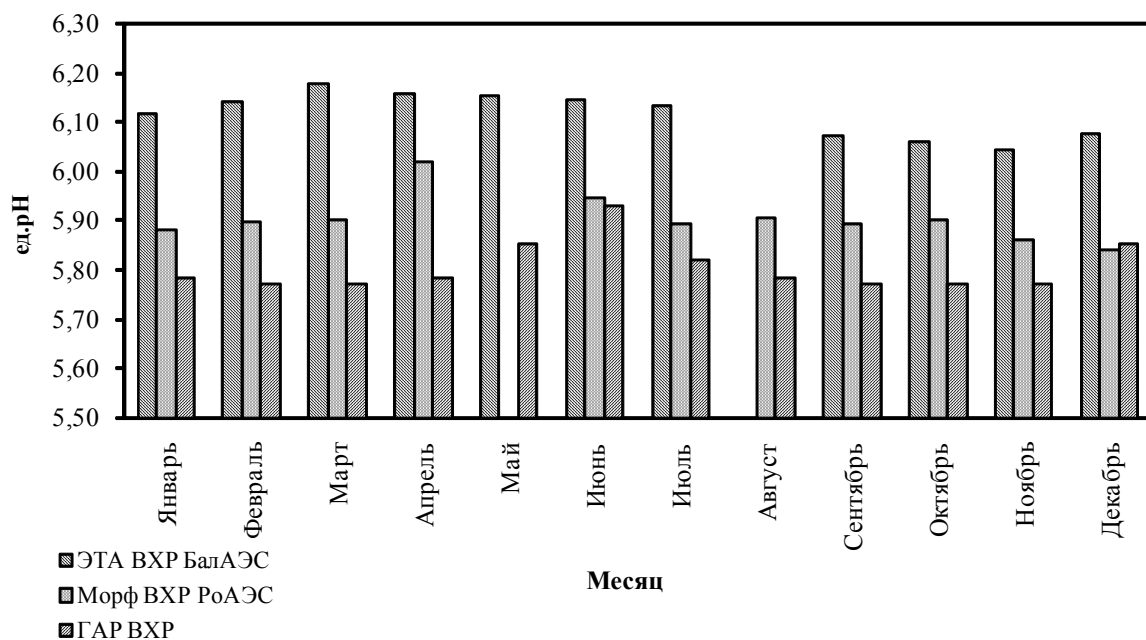


Рисунок А.2 - Среднемесячные расчетные значения рНт в продувочной воде ПГ в 2009 году для ЭТА ВХР и Морф ВХР и для ГАР ВХР в 2005 году

По результатам анализа показателей качества ВХР второго контура при дозировании морфолина и этаноламина сделаны следующие выводы:

1) Перевод энергоблоков № 1 РоАЭС на морфолиновый ВХР и энергоблока № 2 БлАЭС на этаноламиновый ВХР позволил снизить концентрацию железа в питательной воде ПГ за счет повышения рН в двухфазных средах и выравнивания величины рН₂₅ в потоках парового и конденсатно-питательного трактов:

- при стационарной работе энергоблока № 1 РоАЭС в течение четырех кампаний концентрация железа в питательной воде устойчиво поддерживалась в среднем на уровне менее 5,0 мкг/кг;

- концентрация железа в питательной воде ПГ и во всех основных потоках второго контура энергоблока № 2 БлАЭС не превышала 5,0 мкг/кг (в течение 2009 года средняя концентрация железа в питательной воде ПГ составила 2,2 мкг/кг (атомно-эмиссионный спектрометр ICPE-9000)).

2) При ведении ГАР второго контура основной вклад в загрязненность питательной воды ПГ продуктами коррозии вносили: конденсаты греющих паров ПВД и ПНД и сепарат СПП при снижении значений рН_{25°C} в этих потоках за счет высокого коэффициента распределения аммиака (4,5). Так, например, по эксплуатационным данным при значении рН_{25°C} питательной воды ПГ на уровне 9,1, значение рН_{25°C} в сепарате СПП снижалось до 8,6, что и обуславливало повышенный вынос железа с данным потоком. Как показано на рисунке 1 при ведении морфолинового значения рН₂₅ по этим потокам находятся на уровне 9,0 ед.рН, этаноламинового ВХР - 9,43 ед.рН.

При участии специалистов ОАО «ОКБ Гидропресс» была проведена расчетная оценка скорости накопления отложений продуктов коррозии в парогенераторе при различных водно-химических режимах второго контура, через общий баланс продуктов коррозии железа в парогенераторе.

В таблице 5 представлены расчетные скорости накопления отложений продуктов коррозии в ПГ при различных водно-химических режимах второго контура.

Таблица 5 - Усредненные концентрации железа в рабочей среде второго контура, результаты расчета скорости накопления железа в ПГ на энергоблоке №1 Ростовской АЭС, процент осаждения и процент вывода железа с продувкой в ГАР, морфолиновом ВХР и этаноламиновом ВХР

Период работы энергоблока/ВХР	Параметр				
	Среднее значение			Скорость накопления железа в ПГ, г/ч (осаждение железа в ПГ, %)	Вывод железа с продувочной водой, %
	С _{Fe-пв} , мкг/кг	С _{Fe-п} , мкг/кг	С _{Fe-пр} , мкг/кг		
ГАР ВХР	14,2	5	19,5	13,7 (64,1)	0,9
Морфолиновый ВХР	5,14	менее 5 (3,0)*	58,5	2,5 (32,7)	9,4
Этаноламиновый ВХР	5,0	менее 5 (3,0)*	42	2,5 (33,5)	6,9
* Данная величина принята в расчете					

При работе блока в ГАР ВХР скорость осаждения соединений железа в парогенераторе зависит от концентрации железа в питательной воде и мало зависит от концентрации железа в продувочной воде, количество осажженного железа составляет более 60 % от количества поступления железа в ПГ с питательной водой.

При стабильной работе энергоблока и соблюдении нормируемой концентрации железа в питательной воде (≤ 15 мкг/кг), вывод железа с продувкой не превышает 1 % от

количества поступления железа в ПГ с питательной водой, поэтому увеличение расхода продувки нецелесообразно.

Уровень концентрации железа в продувочной воде непрерывной и периодической продувки при стабильной работе блока одинаков и по данным химического контроля составлял в среднем примерно от 20 до 30 мкг/кг при ГАР ВХР.

Анализ данных по концентрации продуктов коррозии при проведении опытно-промышленной эксплуатации показал, что:

-при ведении морфолинового ВХР и стабильной работе энергоблока вывод железа с продувкой увеличился с 1 % при ГАР ВХР до среднего значения за четыре кампании 9,4 % от количества поступления железа в ПГ с питательной водой. Соответственно, при морфолиновом ВХР снизился и процент осаждения железа на теплообменной поверхности с 60 % при ГАР ВХР до примерно 33 %. Накопление продуктов коррозии (железа) при морфолиновом ВХР, оцененное расчетным путем, уменьшилось практически на порядок.

-при ведении этаноламинового ВХР и стабильной работе энергоблока вывод железа с продувкой увеличился с 1 % при ГАР ВХР примерно до 7 % от количества поступления железа в ПГ с питательной водой. Соответственно при этаноламиновом ВХР снизился и процент осаждения железа на теплообменной поверхности примерно с 65 % при ГАР ВХР до 33 %. Рассчитать более точно значения в настоящее время не представляется возможным из-за отсутствия представительных данных по концентрации железа в паре ПГ.

Для чистоты эксперимента, перед началом дозирования морфолина и этаноламина, на энергоблоках Ростовской и Балаковской АЭС были проведены химические отмывки парогенераторов. В последующие ППР для определения эффективности ведения альтернативных ВХР (этанолламинового и морфолинового) проводились осмотры парогенераторов с отбором и анализом отложений.

В таблицах 6,7 представлена величина удельной загрязненности в контрольных точках парогенераторов на энергоблоках Ростовской и Балаковской АЭС при ГАР ВХР перед переходом на морфолиновый и этаноламиновый режим ВХР и после эксплуатации в течение пяти и четырех компаний, соответственно.

В таблицах 8,9 представлен химический состав отложений на энергоблоке №1 Ростовской АЭС при ведении ГАР и морфолинового ВХР и на энергоблоке №2 Балаковской АЭС при ведении ГАР и этаноламинового ВХР.

Таблица 6 – Удельная загрязненность теплообменных поверхностей ПГ (г/м²) при ведении морфолинового ВХР второго контура

Место отбора	Энергоблок №1 Ростовской АЭС			
	2006*	2007	2008	2009
«Горячий» коллектор	19,9	29,6	35,3	26,3
«Холодный» коллектор	14,5	23,5	38,9	14,5
Трубчатка ГК	2,5	<20	<20	17,5
Трубчатка ХК	1,8	<20	<20	2,8
Трубчатка «солевой» отсек	1,9	<20	<20	16,5
Трубчатка по высоте в районе «с.о.»	14,3	34,1	43,4	51,8
* По 1ПГ-1,3				

Таблица 7 – Удельная загрязненность теплообменных поверхностей ПГ (г/м²) при ведении этаноламинового ВХР второго контура

Место отбора	Энергоблок №2 Балаковской АЭС			
	2006*	2007	2008	2009
Трубочатка ГК	20,1	23,52	30,9	37,5
Трубочатка ХК	6,8	8,2	3,1	6,3
Трубочатка «солевой» отсек	12,1	8,6	6,1	3,1
В районе гибового участка под дырчатым листом	9,1	10,4	3,1	2,1
Трубочатка по высоте в районе «с.о.»	4,0	11,7	24,9	13,1

* После проведения химической промывки

При ведении морфолинового ВХР второго контура в течение четырех компаний и этаноламинового ВХР второго контура в течение трех компаний увеличение удельной загрязненности теплообменной поверхности ПГ по контролируемым точкам (усредненное по четырем ПГ) составило от 0 до 27 г/м² на энергоблоке № 1 Ростовской АЭС при ведении морфолинового ВХР, и от 0 до 17 г/м² на энергоблоке №2 Балаковской АЭС при ведении ЭТА ВХР.

Таким образом, предельно-допустимый уровень загрязненности трубной системы ПГ - 150 г/м² при ведении морфолинового и этаноламинового ВХР второго контура, ориентировочно может быть достигнут за период с 11 до 12 лет эксплуатации энергоблока.

Таблица 8 - Химический состав отложений на теплообменных поверхностях ПГ (%) при ведении ГАР и морфолинового ВХР второго контура на энергоблоке №1 Ростовской АЭС

Место отбора проб	Энергоблок №1 РоАЭС										
	ГАР		Морфолиновый ВХР								
	2005		2007			2008			2009		
	Fe ₂ O ₃	CuO	Fe ₂ O ₃	CuO	NiO	Fe ₂ O ₃	CuO	NiO	Fe ₂ O ₃	CuO	NiO
«Горячий» коллектор	79,25	7,09	58,76	32,59	9,38	80,7	2,7	9,64	76,63	10,47	15,64
«Холодный» коллектор	89,01	0,34	68,47	12,10	10,36	71,5	15,9	5,47	55,51	20,13	14,79
Трубочатка ГК	83,63	5,60	71,58	13,27	9,3	53,21	22,4	18,0	33,55	37,13	1,44
Трубочатка ХК	73,27	8,52	73,22	2,45	11,9	65,4	4,4	7,7	49,07	34,42	24,8
Трубочатка «солевой» отсек	67,10	19,82	62,62	21,53	10,51	49,73	22,4	13,8	46,0	21,65	15,86

Таблица 9 - Химический состав отложений на теплообменных поверхностях ПГ (%) при ведении ГАР и этаноламинового ВХР второго контура на энергоблоке №2 Балаковской АЭС

Место отбора проб	Энергоблок №2 Балаковской АЭС										
	ГАР		Этаноламиновый ВХР								
	2005		2007			2008			2009		
	Fe ₂ O ₃	CuO	Fe ₂ O ₃	CuO	NiO	Fe ₂ O ₃	CuO	NiO	Fe ₂ O ₃	CuO	NiO
«Горячий» коллектор	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
«Холодный» коллектор	-	-	-	-	-	66,15	1,43	27,2	67,5	6,95	21,03
Трубочатка ГК	87,5	9,60	93,1	2,8	-	67,9	4,39	21,5	67,64	3,32	26,03
Трубочатка ХК	88,4	9,00	92,7	3,2	-	-	-	-	76,50	3,84	14,78
Трубочатка «солевой» отсек	88,4	8,95	93,01	3,1	-	-	-	-	-	-	-

Химический анализ отложений, отобранных с внутренних поверхностей ПГ со стороны второго контура в ПР-2005-2009 показывает, что, по сравнению с ГАР, при ведении морфолинового ВХР доля оксидов меди в отложениях увеличилась почти в шесть раз (с 5,6 % до 37,13 %). Повышение доли оксидов меди обусловлено снижением поступления железа в ПГ с питательной водой ~ на 60 % (или в два с половиной раза), а поступление меди осталось на прежнем уровне, либо снизилось незначительно. По результатам осмотра парогенераторов в ПР-2009 было принято решение в ПР-2010 провести химическую промывку ПГ от меди (в один этап).

При ведении этаноламинового ВХР наблюдается снижение процентного содержания меди в отложениях по всем контролируемым точкам. По теплообменной поверхности ПГ содержание меди в отложениях снизилось примерно в три раза со среднего значения 9,6 % в ГАР до 3,3 %. При этом доля железа в отложениях также уменьшилась с 87,5 % до 67,6 %. Вместе с тем, необходимо отметить, что при снижении доли железа и меди, в отложениях повысилась доля никеля ~ 20 %.

Анализ эксплуатации установок систем обеспечения ВХР второго контура (СВО-5 и БОУ при ведении водно-химического режима с дозированием аминов (морфолина и этаноламина) показал, что:

- при ведении этаноламинового и морфолинового ВХР второго контура увеличивается ионная нагрузка на катионит в системах обеспечения (система очистки продувочной воды, система очистки турбинного конденсата), причем, поскольку у морфолина коэффициент распределения между паром и водой больше единицы, нагрузка на катионит увеличивается на в ФСД БОУ, у этаноламина этот коэффициент меньше единицы, поэтому больше нагружен катионитовый фильтр на установке очистки продувочной воды ПГ (СВО-5).

В связи с этим после окончания опытно-промышленных испытаний в нормативные документы по ведению морфолинового и этаноламинового ВХР были внесены следующие дополнения:

- 1) при ведении морфолинового ВХР допускается эксплуатация ФСД в морфолин-ОН форме для снижения концентрации аммиака в КПТ. Контроль за работающим ФСД проводится по концентрации натрия в основном конденсате за КН-II;

- 2) при ведении этаноламинового ВХР:

- изменены контрольные значения показателей качества за анионитовым фильтром установки СВО-5 и добавлен показатель «ацетат-ионы».

- в период пуска энергоблока, после стабилизации показателей ВХР второго контура электромагнитный фильтр установки очистки турбинного конденсата (БОУ) должен быть выведен из работы. Вместе с тем, дальнейший анализ данных по концентрации продуктов коррозии, измеренных на атомно-эмиссионном спектрометре показал, что при ведении этаноламинового ВХР решение об отключении ЭМФ должно приниматься отдельно для каждого энергоблока.

Выводы:

1) При ведении морфолинового и этаноламинового ВХР наблюдается выравнивание показателя pH_{25} по всем контролируемым точкам второго контура до значений 9,0 – 9,15.

2) Расчетная величина высокотемпературного рН (при 280 °С) продувочной воды ПГ из «солевого» отсека составила:

- при ведении морфолинового ВХР - от 5,81 до 5,95;
- при ведении этаноламинового ВХР - от 6,12 до 6,23.

3) После перевода энергоблоков № 1 РоАЭС на морфолиновый ВХР и № 2 БлкАЭС на этаноламиновый ВХР снизилась концентрация железа в питательной воде ПГ за счет повышения рН в двухфазных средах и выравнивания величины pH_{25} в потоках парового и конденсатно-питательного трактов:

- при стационарной работе энергоблока № 1 РоАЭС в течение пяти кампаний концентрация железа в питательной воде устойчиво поддерживалась в среднем на уровне 5,0 мкг/кг;

- концентрация железа в питательной воде ПГ и во всех основных потоках второго контура энергоблока № 2 БлкАЭС не превышала 5 мкг/кг. По результатам измерения концентрации продуктов коррозии на высокочувствительном спектрометре за 2009 год на энергоблоке №2 Балаковской АЭС, средняя концентрация железа в питательной воде ПГ при дозировании ЭТА, составляет 2,2 мкг/кг, концентрация меди - 1,1 мкг/кг.

2) При стабильной работе энергоблоков вывод железа с продувочной водой ПГ при морфолиновом и этаноламиновом ВХР увеличился с 1 % - при ГАР ВХР до 9,5 % и 6,9 % от количества поступления железа в ПГ с питательной водой, соответственно.

Снижен процент осаждения железа на теплообменной поверхности примерно в два раза с 65 % до 33-35 % при обоих ВХР.

3) При ведении морфолинового ВХР из-за повышения доли оксидов меди на ТОТ ПГ (по отдельным точкам до 50 %) , обусловленного снижением поступления железа в ПГ с питательной водой ~ на 60 % после осмотра ПГ в ПР-2009 было принято решение в ПР-2010 провести химическую промывку ПГ от меди (в один этап).

5) При ведении морфолинового ВХР второго контура увеличивается ионная нагрузка на катионит ФСД БОУ. Поэтому допускается работа ФСД в Морфолин-ОН форме.

6) При ведении этаноаминового ВХР второго контура увеличивается ионная нагрузка на катионитовый фильтр установки очистки продувочной воды ПГ (СВО-5). Допускается работа ниток СВО-5 в Н-ОН форме, с дополнительным контролем по концентрации анионов в очищенной продувочной воде ПГ.