

ОБРАБОТКА ВОДЫ НА АЭС

ЛЕКЦИЯ №11-14

Тайлашева Татьяна Сергеевна
Доцент НОЦ И.Н. Бутакова ИШЭ ТПУ

ТЕМА 8. ВОДНО-ХИМИЧЕСКИЕ РЕЖИМЫ

2

ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ

3

Реактор является мощным источником ионизирующего излучения. Под воздействием этого излучения теплоноситель и находящиеся в нем примеси активируются. Примеси в теплоносителе могут быть как естественные, находящиеся в растворенном состоянии, так и образовываться в результате коррозионного взаимодействия воды с конструкционными материалами контура. В процессе эксплуатации естественные примеси остаются практически неизменными, а содержание продуктов коррозии непрерывно возрастает. В теплоноситель могут попадать продукты деления ядерного топлива при работе реактора с поврежденными твэлами. Все вместе это загрязняет контур теплоносителя.

Примеси, содержащиеся в воде могут осаждаться в реакторе, парогенераторе, насосах, трубопроводах, арматуре. Наиболее опасны отложения на поверхностях твэлов. Такие отложения ускоряют процессы коррозии оболочки, приводят к ухудшению теплообмена между твэлом и теплоносителем, в результате чего температура топлива и оболочки возрастает, и это может привести к разрушению твэла. Отложения на элементах циркуляционных насосов и арматуры могут ухудшить их работу, вызвать повышенную активность, затруднить ремонт. Чтобы снизить негативное влияние физико-химических процессов, необходимо при эксплуатации АЭС поддерживать концентрацию примесей на определенном уровне. Это достигается организационными и конструкционными мероприятиями. Ведение водно-химического режима в значительной степени зависит от типа реактора.

Водно-химический режим (ВХР) - это целесообразное для каждого конкретного случая сочетание конструкционных и эксплуатационных мероприятий, обеспечивающих необходимые физико-химические характеристики воды в контурах ЯЭУ.

ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ

4

ВХР АЭС с РБМК

- ✓ Безопасное отложение на теплопередающих поверхностях.
- ✓ Коррозионная стойкость конструкционных материалов основного пароводяного тракта.
- ✓ Качество насыщенного пара, не вызывающее отложений в проточной части турбины.

ВХР первого контура АЭС с ВВЭР

- ✓ Подавление образования окислительных продуктов радиолиза при работе на мощности.
- ✓ Коррозионная стойкость конструкционных материалов оборудования и трубопроводов в течение всего срока эксплуатации энергоблоков.
- ✓ Минимальное количество отложений на поверхностях тепловыделяющих элементов активной зоны реактора и теплообменной поверхности ПГ.
- ✓ Минимизацию накопления активированных продуктов коррозии.
- ✓ Минимальное количество радиоактивных технологических отходов.

ВХР второго контура АЭС с ВВЭР

- ✓ Минимальное количество отложений на теплообменной поверхности ПГ, в проточной части турбин и в КПТ
- ✓ Предотвращение коррозионных и коррозионно-эрозионных повреждений конструкционных материалов ПГ, оборудования и трубопроводов второго контура

ВХР ОДНОКОНТУРНЫХ АЭС

5

ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ

6

ВХР принимают **нейтральный** (рН = 7, измеренный при $T = 25 \text{ }^{\circ}\text{C}$ за счет очистки воды методом ионного обмена) - **бескоррекционный режим** с требованиями по допустимым концентрациям примесей в теплоносителе и питательной воде (электрическая проводимость не более 0,1 мкСм/см).

В понятие «водный теплоноситель» для АЭС с РБМК включаются:

Вода КМПЦ



Конденсат турбин



Насыщенный пар



Питательная вода и ее составляющие



Вода контура СУЗ

ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ

7

Основным потоком, определяющим ВХР КМПЦ, является **питательная вода**.

- Конденсат турбин
- Конденсат технолог. конденсаторов
- Конденсат СПП
- Подпиточная вода
- Добавочная вода



ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ

8

- **Водно-химический режим (ВХР)** — это сочетание химических характеристик пара и воды, их поддержание путём соблюдения определённых параметров и соблюдение ряда мероприятий для этого.
- **Водно-химический режим (ВХР)** - специальные регламентные работы, выполняемые при теплотехнических испытаниях энергетического оборудования, позволяющие обеспечить необходимые физико-химические характеристики воды и пара, и предотвратить процессы образования накипи и коррозии в элементах энергоустановки.
- **Водно-химический режим (ВХР)** представляет собой совокупность химических характеристик воды и пара, требующих соблюдения заданных параметров, которые поддерживаются и соблюдаются путём определённых химических и теплотехнических мероприятий. Правильное ведение водно-химического режима позволяет предотвратить процессы образования накипи и коррозии в элементах энергоустановки, и обеспечить необходимую чистоту питательной воды, перегретого пара, конденсата.
- **Водно-химический режим (ВХР)** - это целесообразное для каждого конкретного случая сочетание конструктивных и эксплуатационных мероприятий, обеспечивающих необходимые физико-химические характеристики теплоносителя в контуре.



ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ

9

- Радиоллиз воды в кипящих реакторах не подавляется.
- Водород и кислород, образовавшиеся в процессе радиоллиза воды, уносятся с насыщенным паром и способствуют обескислороживанию реакторной воды.
- Содержание кислорода в реакторной воде не превышает 0,1 мг/кг. При такой концентрации в воде высокой чистоты кислород тормозит коррозионные процессы.
- Кроме того, при радиоллизе воды образуется перекись водорода, которая в результате термического и радиационного разложения вызывает равномерное образование на поверхности стали магнетита или магемита, что снижает скорость коррозии.

ПОКАЗАТЕЛИ КАЧЕСТВА ТЕПЛОНОСИТЕЛЯ

10

ВХР АЭС характеризуется нормируемыми и диагностическими показателями.

Нормируемые показатели качества

Непосредственно влияют на возможное коррозионное разрушение оборудования и трубопроводов.

Эти показатели обеспечивают проектный ресурс безопасной эксплуатации оборудования блока без снижения его экономичности (удельная электрическая проводимость, рН, хлориды, содержание продуктов коррозии конструкционных материалов, наведенная радиоактивность).

Диагностические показатели

Их превышение сигнализирует о нарушении нормальной эксплуатации.

Отклонение реальных значений ВХР от нормируемых требует срочного выявления причин этого и принятия мер для их устранения.

При невозможности поддержания заданных норм снижают мощность, либо останавливают реактор.

Диагностические показатели не оказывают решающего влияния на надежность работы блока, но их проверка необходима как для контроля работы отдельных систем очистки, так и для оценки оптимального ВХР.

СРЕДСТВА ОБЕСПЕЧЕНИЯ ВХР

11

Средства обеспечения ВХР

Предремонтная
пассивация
конденратно-
питательного
тракта

Предпусковая
водная промывка

Дегазация
турбинного
конденсата и
питательной воды

Обеспечение
плотности
теплообменного
оборудования по
технической воде

Оборудование
химико-
технологической
схемы

Установка очистки турбинного конденсата

Установка байпасной очистки воды контура МПЦ

Установка байпасной очистки воды контура охлаждения СУЗ

Установка очистки малосолевых вод/переработку жидких радиоактивных отходов

Установка для получения химобессоленной воды

МЕТОДЫ ОЧИСТКИ ВОД

12

Ионный обмен для водных потоков удельной электропроводимостью меньше 50 мкС/см

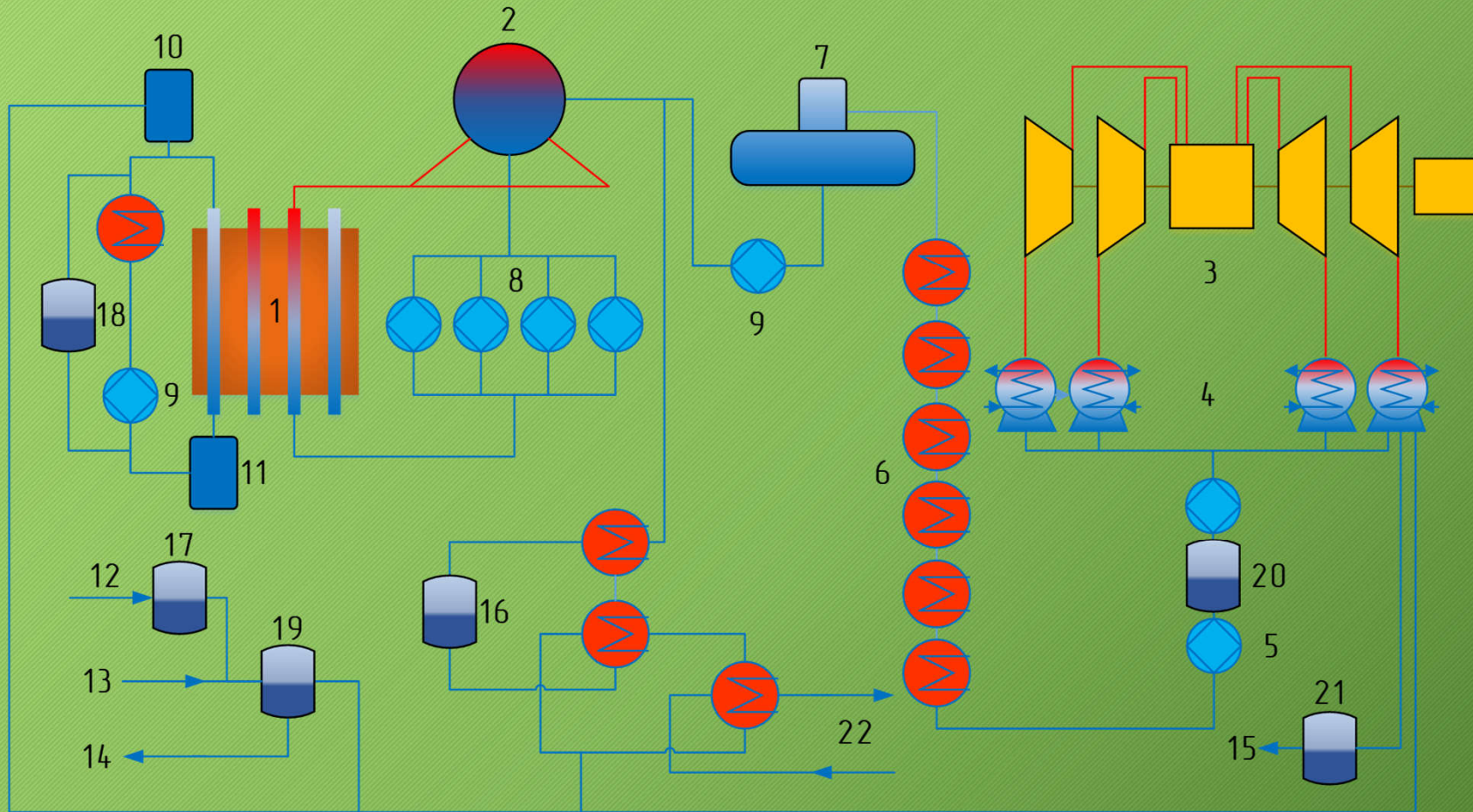
Дистилляция для вод с солесодержанием выше 0.1 г/кг

Механическая фильтрация на намывных перлитных фильтрах, катионитных фильтрах

Основным потоком, определяющим качество воды контура МПЦ является питательная вода, качество которой определяется работой конденсатоочистки.

На каждом энергоблоке на линии конденсата от каждой турбины предусмотрена конденсатоочистка.

Обработке подвергается весь поток конденсата.



- | | | |
|---------------------------------|---|---|
| 1 - Реактор | 9 - Питательные насосы | 17 - Установка очистки МСВ |
| 2 - Барабан - сепаратор | 10 - Бак контура охлад. СУЗ | 18 - Установка байпасной очистки воды контура СУЗ |
| 3 - Турбогенератор | 11 - Бак контура охлад. СУЗ | 19 - Очистка жидких радиоактивных отходов |
| 4 - Конденсатор | 12 - Малосолевые воды (МСВ) | 20 - Конденсатоочистка |
| 5 - Конденсационные насосы | 13 - Жидкие радиоактивные отходы | 21 - Химводоочистка |
| 6 - Подогреватели низкого давл. | 14 - Кубовый остаток на отверд. | 22 - Охлаждающая вода |
| 7 - Деаэратор | 15 - Вода к потребителям | |
| 8 - ГЦН | 16 - Установка байпасной очистки воды контура МПЦ | |

МЕТОДЫ ОЧИСТКИ ВОД

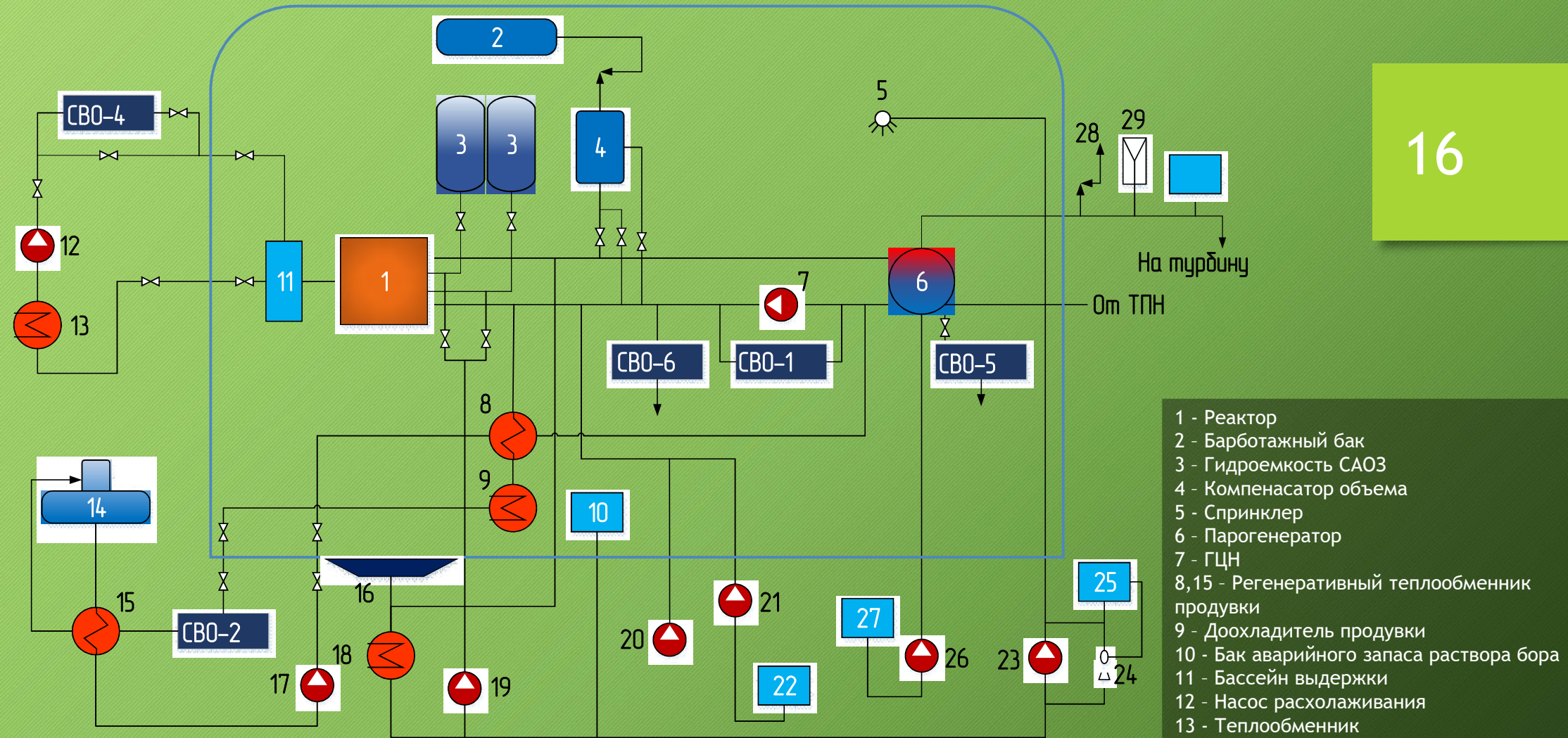
14

1. **Очистка воды** — осветление на насыпных фильтрах, ионный обмен, деаэрация
2. **Очистка воды** — фильтрование, ионный обмен, дегазация
3. **Очистка воды** — реагентное осветление, ионный обмен, испарители, деаэрация
4. **Очистка воды** — ионный обмен, деаэрация
5. **Очистка воды** — осветление на намывных фильтрах, ионный обмен, термическое испарение
6. **Очистка воды** — осветление на намывных фильтрах, ионный обмен, термическое испарение, дегазация



ВХР ДВУХКОНТУРНЫХ АЭС
ПЕРВЫЙ КОНТУР

15



14 - Деаэратор подпитки
 16 - Бак-приемник аварийного запаса раствора бора
 17 - Насос подпитки
 18 - Теплообменник аварийного расхлаживания
 19 - Насос аварийного расхлаживания

20 - Насос аварийного впрыска бора
 21 - Насос аварийного впрыска бора выс.давл.
 22 - Бак аварийного запаса бора
 23 - Спринклерный насос
 24 - Водоструйный насос

25 - Бак растворов для спринклерной системы
 26 - Аварийный питательный насос
 27 - Бак аврийной обессоленной воды
 28 - Предохранительный клапан
 29 - быстродействующая редуцирующая установка (БРУ)

ТРЕБОВАНИЯ К ВХР-1

17

При работе ВВЭР в 12, 15 и 18-месячном топливных циклах устанавливаются требования к качеству

Теплоносителя первого контура

Подпиточной воды

Воды бассейнов выдержки и перегрузки топлива

Воды вспомогательных систем и борированных растворов систем безопасности

Для состояний энергоблока при нормальной эксплуатации

«Холодное»



«Горячее»



«Реактор на
МКУ
мощности»



«Работа на
мощности»



«Останов
для
ремонта»



«Перегрузка
топлива»

ТРЕБОВАНИЯ К ВХР-1

18

ВХР первого контура обеспечивает	Способы обеспечения
Подавление образования окислительных продуктов радиолитического распада при работе на мощности	Поддержание концентрации водорода непрерывным или периодическим дозированием аммиака, радиолитически разлагающегося с образованием водорода и азота
Коррозионная стойкость конструкционных материалов оборудования и трубопроводов в течение всего срока эксплуатации энергоблоков	Поддержание концентраций коррозионно-активных примесей
Минимальное количество отложений на поверхностях тепловыделяющих элементов активной зоны реактора и теплообменной поверхности ПГ	Поддержание суммарной молярной концентрации ионов щелочных металлов (калия, лития и натрия)
Минимизацию накопления активированных продуктов коррозии	

ТРЕБОВАНИЯ К ВХР-1

19

- ВХР первого контура является **коррекционным**.
- В качестве корректирующих добавок в теплоноситель вводят:
 - **борную кислоту** H_3BO_3 ,
 - **гидроокись калия** KOH либо **гидроксид лития** $LiOH$ (на зарубежных реакторах PWR),
 - **аммиак**,
 - **гидразин-гидрат** $N_2H_4 \cdot 2H_2O$.
- Бор, введенный в виде борной кислоты, используется при мягком регулировании реактивности реактора.

ТРЕБОВАНИЯ К ВХР-1

20

Борное регулирование.

Жидкий поглотитель уменьшает неравномерность тепловыделения в активной зоне, что позволяет при тех же габаритных размерах повышать ее мощность. При этом медленные эффекты реактивности компенсируются за счет равномерно распределенного в воде бора, и только быстрые эффекты - за счет стержней системы управления и защиты реактора.

Преимущества:

- химически устойчива в реакторных условиях;
- хорошо растворима в воде;
- дает хорошо растворимые соединения с катионами воды реакторов.

Недостатки:

- понижение значения рН реакторной воды;
- затруднение очистки воды реакторов от хлоридов;
- повышение удельной электрической проводимости воды и исключение возможности использования кислорода для пассивации конструкционных материалов.

1. Нейтральный (бескоррекционный) *со значением рН теплоносителя, равным 5,0 - 7,5*

Т.к. скорости коррозии нержавеющей стали при рН 5 - 10 изменяются лишь незначительно, в атомных реакторах, изготовленных полностью из нержавеющей стали, допустимо применение растворов борной кислоты без какой-либо регулировки. Т.е. достоинством этого ВХР можно считать простоту его ведения.

Однако, этот ВХР имеет ряд недостатков:

- 1) усиление переноса продуктов коррозии по контуру при низких значениях рН,
- 2) и как следствие - значительное загрязнение участков контура радиоактивными продуктами коррозии.

Поэтому для уменьшения переноса продуктов коррозии предпочтительно производить частичную нейтрализацию влияния борной кислоты в контуре.

2. Сильнощелочной

со значением рН теплоносителя более 10,0

Поддерживается за счет сильного основания

Достоинства:

1) при высоких рН происходит значительное замедление скорости коррозии сталей при их прямом взаимодействии с горячей водой, что приводит к уменьшению скорости накопления водорода в контурной воде.

Например, если при аммиачном водном режиме скорость коррозии углеродистой стали может достигать 5-7 мг/м² ·ч, то при применении едкой щёлочи она может понижаться даже до 1,5 - 2,0 мг/м² ·ч,

2) с ростом температуры значительно увеличивается растворимость магнетита, что приводит к уменьшению отложений на наиболее горячем участке контура - на оболочках ТВЭЛов.

Недостаток:

возможное концентрирование нелетучей щёлочи на некоторых участках контура и особенно в активной зоне реактора (например, при наличии поверхностного кипения) и коррозионного растрескивания ответственных конструкций.

3. Слабощелочной (аммиачный)

со значением рН теплоносителя, равным 8,5 - 10,0

Поддерживается за счет аммиака

Однако аммиак, как регулятор рН теплоносителя, обладает существенным недостатком. При повышении температуры теплоносителя, основные свойства аммиака ослабевают, из-за снижения степени диссоциации молекул для данной концентрации.

Для достижения необходимого рН при работе реактора на мощности требуются очень высокие концентрации аммиака (до 0,1 г/дм³ и выше), что практически недостижимо. Кроме этого, происходит увеличение равновесной концентрации водорода, вызванное радиолитическим разложением аммиака, что опасно из-за возможного радиационно-водородного охрупчивания корпусной стали.

НЕДОСТАТКИ ПРИМЕНЕНИЯ БОРА

24

1. химически не устойчива в реакторных условиях;
2. плохо растворяется и дает соединения с катионами воды реакторов;
3. усиление переноса продуктов коррозии по контуру при низких значениях pH;
4. понижение значения pH реакторной воды;
5. затруднение очистки воды реакторов от хлоридов;
6. возможное концентрирование нелетучей щёлочи;
7. повышение удельной электрической проводимости;
8. не возможно использовать кислорода для пассивации конструкционных материалов



АММИАЧНО-КАЛИЕВЫЙ ВХР-1 с борным регулированием

25

ПРИНЦИПЫ ОРГАНИЗАЦИИ

При выборе щелочи для использования в качестве корректирующей добавки исходят из их агрессивности к циркониевым сплавам. По этому свойству щелочи располагаются в следующий ряд:



из которого следует, что аммиачный режим наиболее безопасен в отношении агрессивности к оболочкам ТВЭЛов из сплавов циркония. Однако, как было сказано выше, аммиак, как регулятор pH теплоносителя, обладает рядом недостатков и не может корректировать pH при высоких температурах.

Применение NaOH отпало в связи с сильной активацией в реакторе ^{23}Na и увеличением активности теплоносителя за счет распада сравнительно короткоживущего изотопа с периодом полураспада 15 ч, который излучает высокоэнергетические γ -кванты.

При использовании LiOH из изотопа, содержащегося в естественном литии в количестве 7,5%, образуется тритий, а получение LiOH без изотопа делает LiOH дорогостоящим реагентом.

Калий также активируется нейтронами и образует радиоактивный изотоп ^{42}K с периодом полураспада 12,4 час. Однако содержание в природной смеси не превышает 6,9 %, поэтому вклад активности в общую активность теплоносителя мал.

АММИАЧНО-КАЛИЕВЫЙ ВХР-1 с борным регулированием

26

ПРИНЦИПЫ ОРГАНИЗАЦИИ

Можно выделить ряд преимуществ КОН, благодаря которым выбор остановили именно на этом основании.

Преимущества КОН:

- небольшой вклад активности в общую активность;
- не образует труднорастворимых соединений с типичными примесями реакторной воды;
- не накапливается в отложениях;
- эффективно выводится на фильтрах байпасной очистки теплоносителя.

Однако при дозировании КОН в контур необходимо учитывать поступление в теплоноситель и других щелочных ионов:

- ✓ Li^+ , образующегося в активной зоне реактора при облучении бора нейтронами
- ✓ Na^+ , поступающего в первый контур с подпиточной водой и корректирующими добавками.

АММИАЧНО-КАЛИЕВЫЙ ВХР-1 с борным регулированием

27

ПРИНЦИПЫ ОРГАНИЗАЦИИ

Поэтому нормирование производится не только по концентрации ионов K^+ , а нормируется суммарная молярная концентрация ионов щелочных металлов - калия, натрия, лития. Расчет суммарной щелочности производится по формуле:

$$\sum \text{Щ} = \frac{(K)}{39} + \frac{(Li)}{7} + \frac{(Na)}{23} \quad \text{ммоль/дм}^3,$$

где (K), (Li), (Na) - концентрация соответственно калия, лития, натрия, мг/дм³; 39, 7, 23 - атомные массы соответственно калия, лития, натрия.

При работе реактора на мощности при высокой температуре теплоносителя **основным нейтрализующим агентом** является **гидроксид калия**. Усиление основных свойств аммиака при низкой температуре позволяет поддерживать необходимое значение pH теплоносителя без дополнительного увеличения концентрации едкого калия.

АММИАЧНО-КАЛИЕВЫЙ ВХР-1 с борным регулированием

28

ПРИНЦИПЫ ОРГАНИЗАЦИИ

Наряду с поддержанием рН теплоносителя, дозирование аммиака проводится для подавления процесса радиолитического разложения воды:



В результате распада аммиака под действием температуры и активности образуется водород по реакции:



Образующийся водород не только сдвигает равновесие реакции радиолитического разложения влево, но и может принимать участие в реакции:



При этом концентрацию аммиака следует поддерживать на таком уровне, чтобы концентрация образующегося водорода находилась в пределах 2,2-4,5 мг/дм³

ПОКАЗАТЕЛИ КАЧЕСТВА ТЕПЛОНОСИТЕЛЯ

29

Нормируемые показатели качества

Поддержание данных показателей в диапазоне допустимых значений обеспечивает:

- ✓ целостность элементов активной зоны,
- ✓ назначенный срок эксплуатации оборудования первого контура,
- ✓ удовлетворительную радиационную обстановку на энергоблоке.

Отклонение показателей подразделяются на уровни, для которых установлены предельные и максимально допустимые значения.

Диагностические показатели

Обеспечивают получение дополнительной информации о причинах изменения нормируемых показателей или ухудшения ВХР.

Отклонения этих показателей от контрольных уровней указывают на нарушения в работе технологических систем обеспечения ВХР, которые могут привести к отклонениям нормируемых показателей.

При отклонениях показателей выполняется поиск и устранение причин отклонений

ПОКАЗАТЕЛИ КАЧЕСТВА ТЕПЛОНОСИТЕЛЯ

30

Нормируемые показатели качества

- Концентрация хлорид-иона;
- Концентрация фторид-иона;
- Концентрация растворенного кислорода;
- Концентрация ионов щелочных металлов (K, Li, Na) в зависимости от текущей концентрации борной кислоты

Диагностические показатели

- Водородный показатель pH;
- Концентрация аммиака;
- Концентрация железа;
- Концентрация меди;
- Концентрация нитрат-иона;
- Концентрация сульфат-ионов;
- Концентрация органического углерода

ХАРАКТЕРИСТИКА НОРМИРУЕМЫХ ПОКАЗАТЕЛЕЙ

Концентрация хлор-, фтор-ионов

31

Из растворенных минеральных примесей хлор- и фтор-ионы представляют наибольшую опасность, т.к. являются сильнейшими активаторами коррозионных процессов.

Основной источник загрязнения воды первого контура фтор-ионами - это вновь устанавливаемые ТВС (тепловыделяющие сборки), которые в процессе изготовления обрабатываются плавиковой кислотой и подпиточной водой. Хлор-ионы поступают с подпиточной водой и содержатся в реагентах, вводимых в первый контур.

Хлор- и фтор- ионы препятствуют образованию защитной пленки и увеличивают скорость коррозии почти всех металлов. В сочетании с кислородом даже небольшие концентрации хлоридов и фторидов вызывают коррозионное растрескивание аустенитных сталей и язвенную коррозию циркония. Установлено, что при концентрации $< 0,1 \text{ мг/дм}^3$ хлорид- и фторид-ионы практически не влияют на стойкость конструкционных материалов. Дальнейшее повышение концентрации увеличивает пористость защитных пленок и снижает их защитные свойства.

Концентрация фторид-ионов контролируется в течении первых 1000 часов работы реактора после перегрузки активной зоны.

ХАРАКТЕРИСТИКА НОРМИРУЕМЫХ ПОКАЗАТЕЛЕЙ

Кислород

32

При определённых условиях является активным интенсификатором скорости коррозии аустенитных нержавеющей сталей под напряжением и циркониевых сплавов.

Кислород поступает в первый контур с подпиточной водой при ухудшении или отсутствии термической деаэрации потоков и образуется в результате радиолиза воды.

Роль кислорода в коррозионных процессах весьма противоречива. С одной стороны, являясь активным деполаризатором, кислород усиливает коррозию металлов; с другой, он входит как составная часть в окислы металлов, образуя защитные окисные пленки.

С ростом толщины окисной пленки из-за разницы плотности металла и пленки увеличиваются внутренние напряжения, что приводит к потере сплошности пленок и снижению их пассивирующих свойств.

Является деполаризатором электрохимической коррозии. Поэтому концентрация кислорода в теплоносителе первого контура величина строго нормируемая.

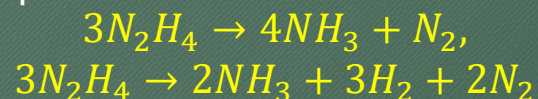
Обескислороживание подпиточной воды проводится путем термической деаэрации и дозирования гидразина в первый контур для создания его концентрации в 2-3 раза выше, по отношению к концентрации кислорода. Химическое обескислороживание протекает за счет соединения кислорода с гидразином по реакции: $O_2 + N_2H_4 = N_2 + 2H_2O$

ХАРАКТЕРИСТИКА НОРМИРУЕМЫХ ПОКАЗАТЕЛЕЙ

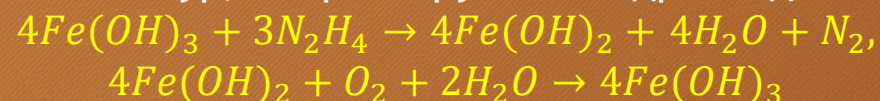
Кислород

33

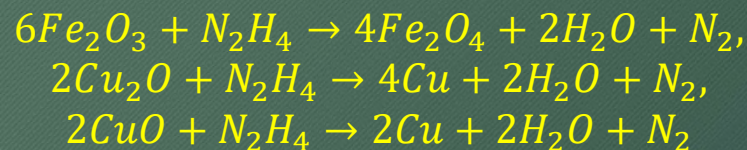
Избыток гидразина разлагается по реакциям:



При введении гидразина в первый контур, он реагирует с гидроксидами железа по реакциям:



Гидразин также взаимодействует с продуктами коррозии конструкционных материалов контура по реакциям:



В большинстве реакций одним из продуктов является азот. При одновременном присутствии кислорода и азота в воде первого контура происходит ряд реакций.

Источники азота:

- разложение аммиака и гидразина;
- перенос в первый контур из компенсаторов объема.

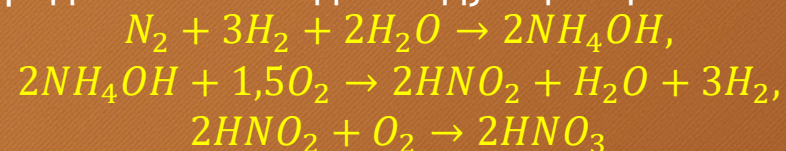
ХАРАКТЕРИСТИКА НОРМИРУЕМЫХ ПОКАЗАТЕЛЕЙ

Кислород

34

При отсутствии кислорода (радиолиз воды подавлен), присутствие азота в воде первого контура приводит к образованию аммиака, поскольку водород всегда присутствует вследствие радиолиза воды и химических добавок.

Процесс взаимодействия азота с радиолитическими газами под действием ионизирующего излучения, при наличии в воде кислорода, можно представить в виде следующей цепочки:



При больших поглощенных дозах излучения процесс идет до образования конечного продукта, поэтому он записывается в виде одной реакции: $2N_2 + 2H_2O + 5O_2 \rightarrow 4HNO_3$

Образовавшаяся азотная кислота увеличивает скорость коррозии и ускоряет накопление отложений на поверхности ТВЭЛов, а также снижает pH.

Продукты коррозии частично взаимодействуют с азотной кислотой с образованием $Fe(NO_3)_3$ - нитратов, $Fe_2O_3 + 6HNO_3 \rightarrow 2Fe(NO_3)_3 + 3H_2O$, которые гидролизуются по реакции:



Образующаяся гидроокись железа может откладываться на внутренней поверхности оборудования.

ХАРАКТЕРИСТИКА НОРМИРУЕМЫХ ПОКАЗАТЕЛЕЙ

Водород, ионы щелочных Me

35

Водород

Источником водорода является аммиак, который в нейтронном поле реактора разлагается с образованием водорода и азота.

Одним из путей поддержания на нормируемом уровне концентрации кислорода является подавления процесса радиолитического разложения воды. Для этого необходимо поддерживать концентрацию водорода в теплоносителе не ниже $2,2 \text{ мг/дм}^3$. Верхний предел концентрации водорода $4,5 \text{ мг/дм}^3$ ограничен процессом водородного охрупчивания сталей и циркониевых сплавов.

Суммарная концентрация ионов щелочных металлов (натрия, калия, лития).

Для нейтрализации борной кислоты и для доведения значения pH теплоносителя до нормируемых значений вводится сильное основание KOH.

Концентрация вводимого KOH должна строго контролироваться, так как при высокой температуре концентрация свободной щелочи может быть высокой (местное упаривание) и, ранее отмечалось, опасной с точки зрения щелочного охрупчивания аустенитной стали и сплавов циркония. Вместе с тем в теплоноситель первого контура поступают и другие ионы щелочных металлов.

ХАРАКТЕРИСТИКА НОРМИРУЕМЫХ ПОКАЗАТЕЛЕЙ

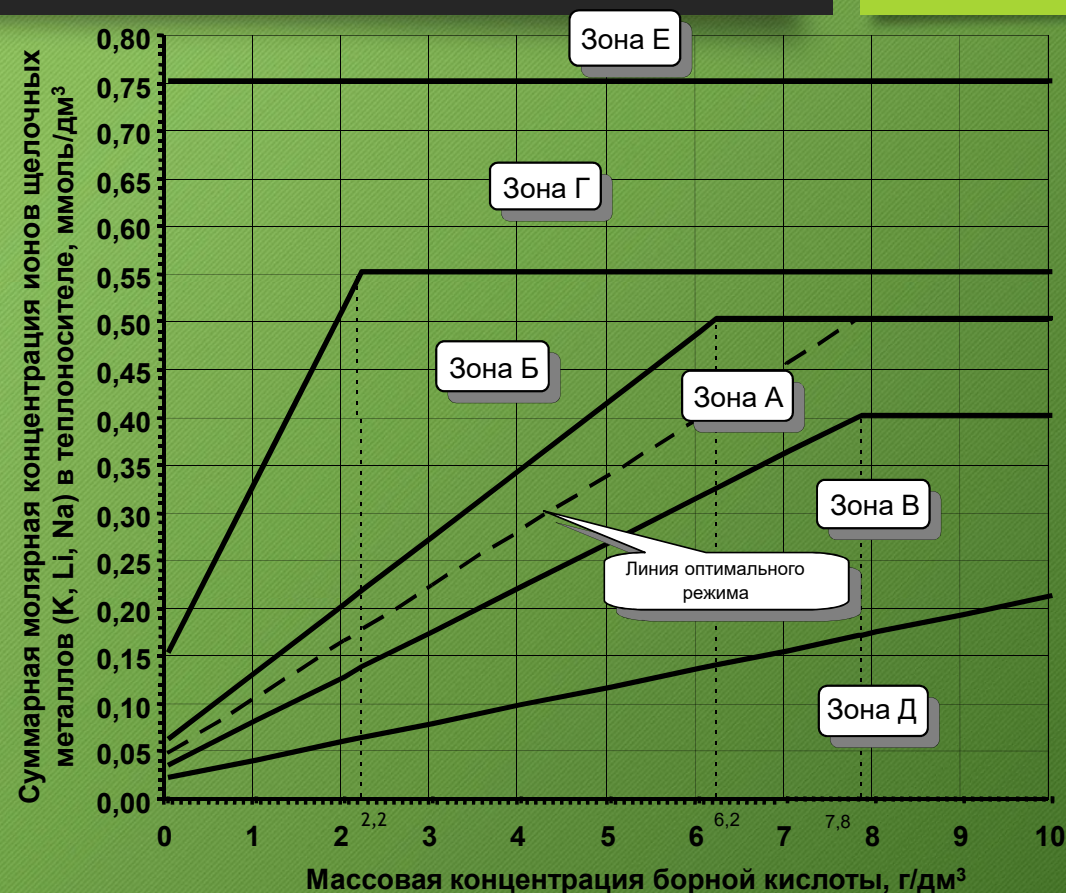
Ионы щелочных Me

36

Суммарная концентрация ионов щелочных металлов (натрия, калия, лития).

Суммарная концентрация ионов щелочных металлов должна поддерживаться в строгой зависимости от концентрации борной кислоты. Эта зависимость выражается графиком, который рассчитывается из условия поддержания при температуре 260 °С в 1 контуре значения рН $7,2 \pm 0,1$ независимо от концентрации борной кислоты.

Допустимая концентрация суммы ионов щелочных металлов находится в диапазоне 0,02-0,5 ммоль/дм³.



ХАРАКТЕРИСТИКА ДИАГНОСТИРУЕМЫХ ПОКАЗАТЕЛЕЙ

pH, аммиак

37

Показатель концентрации водородных ионов (pH)

Значение pH реакторной воды установлено из соображений коррозионной устойчивости конструкционных материалов. Нижний предел 5,8 обуславливается ограничением протекания электрохимической коррозии с водородной деполяризацией, верхнее значение 10,3 - процессом щелочного охрупчивания сталей и циркониевых сплавов.

Аммиак

- ❖ Аммиак вводится в теплоноситель для корректировки ВХР. Основное его назначение - это получение (в результате его разложения под воздействием нейтронного потока и бета- и гамма-излучения) водорода для подавления радиолиза воды и связывания молекулярного кислорода, поступающего в контур с подпиточной водой.
- ❖ Следовательно, концентрация аммиака в теплоносителе должна поддерживаться на уровне, обеспечивающем содержание водорода в нормируемых пределах $2,2 \text{ мг/дм}^3 \div 4,5 \text{ мг/дм}^3$, но не ниже, чем 3 мг/дм^3 .
- ❖ Кроме того, аммиак, как слабое основание, участвует в процессе нейтрализации борной кислоты и поддержания pH теплоносителя.

ХАРАКТЕРИСТИКА ДИАГНОСТИРУЕМЫХ ПОКАЗАТЕЛЕЙ

Железо

38

Все материалы, применяемые для изготовления оборудования первого контура, с той или иной скоростью корродируют в зависимости от их коррозионной стойкости и условий работы в контуре. Ограничение содержания продуктов коррозии конструкционных материалов в теплоносителе позволяет уменьшить скорость образования отложений на различных поверхностях контура.

Отложения на поверхности ТВЭЛ АЭС вследствие их малой теплопроводности могут привести к повышению температуры металла оболочки, а в предельном случае - к пережогу оболочки и выходу ядерного топлива в теплоноситель.

Образование отложений интенсифицирует также процессы неравномерной коррозии. Это объясняется тем, что потенциал продуктов коррозии отличается от потенциала металла, в результате возникают коррозионные элементы.

Продукты коррозии при многократном облучении в активной зоне активируются, что приводит к повышению радиоактивности оборудования и затруднению ремонта.

ХАРАКТЕРИСТИКА ДИАГНОСТИРУЕМЫХ ПОКАЗАТЕЛЕЙ

Железо

39

Способность различных соединений образовывать отложения определяется в первую очередь тем, достигнут ли предел растворимости (насыщения) по тому или иному соединению. Продукты коррозии находятся в теплоносителе как в растворенном, так и во взвешенном состоянии. С увеличением общей концентрации возрастает доля взвешенных продуктов коррозии, которые образуются в результате агломерации (объединения) коллоидных частиц окислов железа и эрозионного смыва потоком воды разрушающейся окисной пленки. Поэтому, чем ниже концентрация продуктов коррозии, тем меньше вероятность их укрупнения и отложения на поверхностях 1 контура.

Исследования показали, что при концентрации продуктов коррозии (железо, хром, никель) $< 0,2 \text{ мг/дм}^3$ вероятность их отложений минимальна. При концентрации железа в теплоносителе $< 0,05 \text{ мг/дм}^3$ контроль за содержанием хрома и никеля может не производиться. При концентрации железа в теплоносителе более $0,05 \text{ мг/дм}^3$ обязательно производится контроль концентрации хрома и никеля и принимаются меры к поиску и устранению причин увеличения концентрации продуктов коррозии.

ХАРАКТЕРИСТИКА ДИАГНОСТИРУЕМЫХ ПОКАЗАТЕЛЕЙ

Медь, нитрат, сульфат-ионы, ООУ

40

Медь

Появление меди в теплоносителе первого контура возможно из продуктов коррозии медьсодержащих материалов оборудования 1 контура и с подпиточной водой. Являясь электроположительным элементом, двухвалентные ионы меди ускоряют скорость катодного процесса электрохимической коррозии. Исследования показали, что ионы меди в значительно большей степени ускоряют катодный процесс на цирконии, чем кислород и ионы водорода.

Нитрат-ион

Регенерация катионитовых фильтров СВО-2 производится азотной кислотой. После ввода в работу свежееотрегенированного фильтра возможен смыв остаточных количеств кислотного остатка, NO_3^- . Контроль этого диагностического показателя осуществляется в течение суток после ввода в работу свежееотрегенированного КФ.

Сульфат-ион

Сульфат-ионы поступают в теплоноситель первого контура с подпиточной водой, а также могут входить в состав реагентов, добавляемых в контур. Сульфат-ионы могут давать труднорастворимые соединения с некоторыми катионами и, тем самым, способствовать накоплению отложений.

Общий органический углерод

Массовая концентрация общего органического углерода учитывает органические вещества, поступающие в теплоноситель с маслами и нефтепродуктам и продукты деструкции (разложения) ионообменных материалов в результате радиолитического и термического разложения.

ПОКАЗАТЕЛИ КАЧЕСТВА ТЕПЛОНОСИТЕЛЯ

41

1. Концентрация хлорид-иона;
2. Концентрация растворенного кислорода;
3. Концентрация нитрат-иона;
4. Концентрация сульфат-ионов;
5. Концентрация фторид-иона;
6. Концентрация органического углерода;
7. Концентрация ионов щелочных металлов;
8. Концентрация аммиака;
9. Концентрация железа;
10. Концентрация меди



ДЕЙСТВИЯ ПРИ ОТКЛОНЕНИИ НОРМИРУЕМЫХ ПОКАЗАТЕЛЕЙ

42

Состояние	Первый уровень	Второй уровень	Третий уровень
<ul style="list-style-type: none"> При работе э/б на мощности $>50\% N_{\text{НОМ}}$; На мощности $30\% < N_{\text{НОМ}} < 50\%$ 	<p>При работе более 7 суток с момента обнаружения отклонений: фиксация нарушения, устранение нарушений, работа на мощности не выше текущей</p>	<p>Работа не более 24 часов. Если отклонения не устранены, перевод э/б в состояние «реактор на МКУ мощности». Подъем мощности после устранения отклонений.</p>	<p>Перевод в «холодное» состояние</p>
<ul style="list-style-type: none"> В «горячем состоянии»; «Реактор на МКУ мощности»; Мощности $<30\% N_{\text{НОМ}}$ 	<p>Работа не более 24 часов. Если отклонения не устранены, перевод э/б в «холодное» состояние</p>	<p>Перевод в «холодное» состояние</p>	<p>-</p>

НЕДОСТАТКИ ВХР-1

43

Проблемы эксплуатации энергоблоков ВВЭР:

- процесс образования **водорода из аммиака** при пусках энергоблока замедлен и затрудняет достижение нормируемых концентраций водорода;
- в период пусков и при переходных режимах изменения мощности сложно **поддерживать требуемую концентрацию водорода**, поскольку образование водорода пропорционально нейтронному потоку в активной зоне реактора;
- в теплоноситель первого контура с вводимым аммиаком поступают вредные примеси. Отдельные химические элементы, активируясь в реакторе, повышают активность теплоносителя;
- перед вскрытием первого контура для проведения ремонтных работ необходимо длительно вентилировать оборудование **для удаления водорода**, который образуется из аммиака;
- при вводе аммиака возникают **всплески концентрации щелочных металлов** и активности теплоносителя.

Опыт организации ВХР первого контура на западных АЭС с реакторами типа PWR показывает возможность совершенствования ВХР-1 АЭС с ВВЭР в таких основных направлениях:

- дозирование цинка в первый контур.
- применение борной кислоты, обогащенной по изотопу ^{10}B .
- переход на дозирование газообразного водорода в первый контур вместо аммиака.

ВХР ДВУХКОНТУРНЫХ АЭС ВТОРОЙ КОНТУР

45

ОСОБЕННОСТЬ ВХР-2

46

Основной особенностью второго контура ВВЭР является наличие фазового перехода рабочего тела из воды в пар в парогенераторе, и обратно из пара в воду в конденсаторе. Исходя из этого, имеет смысл условно разделить второй контур на два тракта:

- конденсатно-питательный, где рабочее тело находится в виде воды;
- паровой тракт, где рабочее тело находится в виде пара.

К основным элементам контура относятся:

- парогенератор;
- паротурбинная установка (цилиндры высокого и низкого давления, сепараторы-пароперегреватели и др.);
- конденсационная установка;
- конденсатно-питательный тракт (конденсатные насосы, конденсатоочистка, деаэрационная установка, подогреватели высокого и низкого давления).

ИСТОЧНИКИ ЗАГРЯЗНЕНИЯ

47

- Присосы охлаждающей воды через неплотности гидравлической части конденсаторов турбины, приводов питательных насосов, бойлеров теплосети и др.;
- Присосы воздуха через неплотности вакуумной части конденсатного тракта;
- Добавочная вода после системы водоподготовки;
- Конденсат дренажных баков;
- Ионнообменные материалы и продукты их деструкции, попадающие в тракт из фильтров БОУ или СВО-5;
- Регенерационные растворы и отмывочные воды фильтров БОУ и СВО-5 при некачественной отмывке смол после регенерации;
- Протечки турбинного масла через неплотности системы смазки;
- Коррозия конструкционных материалов оборудования второго контура



ТРЕБОВАНИЯ К ВХР-2

48

ВХР второго контура обеспечивает	Системы обеспечения	Методы поддержания ВХР
Минимальное количество отложений на теплообменной поверхности ПГ, в проточной части турбин и в КПТ	<ul style="list-style-type: none">✓ Химводоочистка;✓ Система конденсации и дегазации;✓ Блочная обессоливающая установка;✓ Установка коррекционной обработки рабочей среды;✓ Деаэраторы;✓ Система продувки ПГ;✓ Установка очистки продувочной воды ПГ (СВО-5)	<ul style="list-style-type: none">✓ Коррекционная обработка рабочей среды;✓ Обработка рабочей среды перед остановом блока для консервации оборудования на период останова;✓ Химические промывки ПГ;✓ Обеспечение высокой плотности вакуумной части конденсаторов турбоустановок по охлаждающей воде и воздуху;✓ Предпусковые промывки обессоленной водой КПТ
Предотвращение коррозионных и коррозионно-эрозионных повреждений конструкционных материалов ПГ, оборудования и трубопроводов второго контура		

ПОКАЗАТЕЛИ КАЧЕСТВА ТЕПЛОНОСИТЕЛЯ

49

Нормируемые показатели качества

Показатели качества питательной и продувочной воды ПГ, поддержание которых обеспечивает проектный ресурс безопасной и надежной эксплуатации ПГ и оборудования второго контура без снижения экономичности

Отклонения показателей подразделяются на уровни, для которых установлен диапазон отклонений показателей от допустимых значений, состояние и допустимое время работы энергоблока.

Диагностические показатели

Показатели качества питательной и продувочной воды ПГ, конденсата турбин, насыщенного пара и воды вспомогательных систем, которые дополнительно информируют персонал АС о правильности ведения ВХР.

Отклонения этих показателей приводят к повышенному загрязнению теплообменных поверхностей ПГ, что интенсифицирует протекание коррозионных процессов.

При отклонениях показателей выполняется поиск и устранение причин отклонений

ДЕЙСТВИЯ ПРИ ОТКЛОНЕНИИ НОРМИРУЕМЫХ ПОКАЗАТЕЛЕЙ

50

Состояние	Первый уровень	Второй уровень	Третий уровень
При работе э/б на мощности $>50\% N_{\text{ном}}$	<p>Продолжительность работы э/б не более 7 суток с момента обнаружения отклонения.</p> <p>Если отклонения не выявлены/устранены, снизить уровень мощности до значения не более $50\% N_{\text{ном}}$.</p> <p>Подъем мощности после устранения отклонений.</p>	<p>Работа не более 24 часов. Если отклонения не устранены, перевод э/б в состояние «реактор на МКУ мощности».</p> <p>Подъем мощности после устранения отклонений.</p>	<p>Перевод в «горячее» состояние.</p> <p>При невозможности устранения в течение 24 часов, перевод в «холодное» состояние.</p>
При работе э/б на мощности $<50\% N_{\text{ном}}$	<p>Работа не более 15 суток. Если отклонения не устранены, перевод э/б в состояние «реактор на МКУ мощности».</p>	<p>Перевод в «горячее» состояние.</p> <p>При невозможности устранения в течение 24 часов, перевод в «холодное» состояние.</p>	-

ХАРАКТЕРИСТИКА И НАЗНАЧЕНИЕ ВХР-2

51

Для подавления коррозионных процессов одним из **важных факторов** является **значение рН** водной среды, образующейся на поверхности конструкционных материалов при конденсации пара. Значение **рН зависит** от **щелочных свойств** реагентов, используемых для коррекции ВХР, и **концентрации** их в водной фазе, определяемой **коэффициентом распределения**.

! Наилучшую защиту способны обеспечить реагенты, обладающие высокими щелочными свойствами и низкими значениями коэффициентов распределения.

ВХР	Характеристика
Гидразинно-аммиачный	Коррекционная обработка гидразин-гидратом и, при необходимости, дополнительной обработкой аммиаком и гидроксидом лития
Морфолиновый	Коррекционная обработка морфолином и гидразин-гидратом
Этаноламиновый	Коррекционная обработка этаноламином и гидразин-гидратом

ГИДРАЗИННО-АММИАЧНЫЙ ВХР-2

52

ГА ВХР-2 основан на дозировании в теплоноситель гидразина и, при необходимости, аммиака.

Гидразин-гидрат $N_2H_4 \cdot H_2O$ - бесцветная жидкость, легко поглощающая из воздуха воду, углекислоту и кислород.

$T_{кип} = +118,5 \text{ }^\circ\text{C}$, $T_{зам} = -51,7 \text{ }^\circ\text{C}$, $M = 50 \text{ г/моль}$, $\rho = 1,03 \text{ г/см}^3$

Гидразин обладает сильными восстановительными свойствами и слабыми щелочными свойствами, хорошо растворим в воде и спирте.

Он токсичен !!!

Недостатки ГА ВХР-2

1. Не полностью предупреждается коррозия медных сплавов, обусловленная присутствием кислорода и аммиака: гидразин не может полностью связать растворенный кислород; аммиак же способствует коррозии медных сплавов (латуни) по реакции:



где Me - медь и цинк. Повышенные концентрации аммиака в присутствии растворенного кислорода должны интенсифицировать эту реакцию.

2. Аммиак, обладая высоким коэффициентом распределения ($K_d = 10$ при $150 \text{ }^\circ\text{C}$), практически полностью уносится с паром в ПГ, что приводит к снижению фильтроцикла катионитовых фильтров БОУ и уменьшению рН воды ПГ.

3. При ГА ВХР-2 не удается избежать коррозионного повреждения коллекторов ПГ, причиной которого является снижение величины рН₂₅ «котловой» воды ПГ.

Основные причины снижения рН «котловой» воды ПГ

- унос с паром аммиака из ПГ;
- присосы охлаждающей воды сульфатного и хлоридного состава в конденсаторах турбины;
- поступление сульфатов в рабочую среду с конденсатоочистки в результате плохого разделения смол во время регенерации (перекрестное загрязнение смол);
- вынос в ПГ мелкой фракции катионита с последующим разложением смолы и накоплением сульфатов в «котловой» воде ПГ.

ГИДРАЗИННО-АММИАЧНЫЙ ВХР-2

Назначение вводимых реагентов

53

Назначение	Характеристика		
1.Связывание коррозионно-агрессивного кислорода	<p>Гидразин взаимодействует с кислородом по реакции: $N_2H_4 + O_2 \rightarrow N_2 + 2H_2O$ Скорость этой реакции определяется концентрацией реагирующих веществ, которая весьма мала для условий питательного тракта (концентрация кислорода и гидразина около $2 \cdot 10^{-6}$ моль/л). Константа реакции, естественно, изменяется с повышением температуры, но даже при наиболее благоприятных условиях эти вещества при незначительной их концентрации и за то время, которое предоставлено для реакции, просто не успевают заметно прореагировать</p>		
2.Восстановление и стабилизация защитных свойств оксидных пленок конструкционных материалов оборудования 2 контура	<p>Гидразин, обладая восстановительными свойствами, в температурном диапазоне 100 - 250°C способен восстанавливать легко разрушаемые оксидные пленки CuO, Fe₂O₃ (продукты стояночной коррозии)</p>		
	$N_2H_4 + 2Fe_2O_3 \rightarrow 4FeO + N_2 + 2H_2O$	$N_2H_4 + 2CuO \rightarrow 2Cu + N_2 + 2H_2O$	$N_2H_4 + 2Cu_2O \rightarrow 4Cu + N_2 + 2H_2O$
	<p>При избытке оксида железа восстановление приводит к образованию магнетита: $N_2H_4 + 6Fe_2O_3 \rightarrow 4Fe_3O_4 + N_2 + 2H_2O$</p> <p>Присутствие гидразина улучшает свойства пленки окислов на поверхности металла и тем ослабляет переход этих окислов в питательную воду. Этому способствует и поддержание повышенных значений pH воды.</p>		
3.Регулирование pH среды за счет частичного или полного разложения до аммиака	<p>Избыточный гидразин в питательном тракте частично, и в парогенераторе окончательно разлагается с образованием аммиака: $3N_2H_4 \rightarrow 4NH_3 + N_2$ Аммиак, как основание, благоприятствует повышению pH среды, а также расходуется на связывание остатков углекислоты в целях защиты оборудования от коррозии. При этом протекают следующие химические реакции:</p>		
	$NH_4OH \rightarrow NH_4^+ + OH^-$	$H_2CO_3 \rightarrow H^+ + HCO_3^-$	$H^+ + OH^- \rightarrow H_2O$
			$HCO_3^- + OH^- \rightarrow CO_3^{2-} + H_2O$

ГИДРАЗИННО-АММИАЧНЫЙ ВХР-2

Причины использования гидроокиси лития, как корректирующей добавки

54

1. В ряду NaOH - KOH - LiOH уменьшается общая скорость растрескивания углеродистых и нержавеющей сталей, что подтверждено коррозионными испытаниями трубок из аустенитной нержавеющей стали при температуре испытаний 360 °С.

2. Гидроокись лития образует с конструкционными материалами нерастворимую пленку феррита лития LiFeO_2 , которая обладает хорошими защитными свойствами, по следующему механизму:

1-ая стадия - образование феррита лития и водорода при одновременном нарушении пассивного состояния сплава.



2-ая стадия - образование на поверхности металла покрытия из нерастворимого феррита лития.

3-я стадия - формирование сплошного покрытия из Fe_3O_4 и LiFeO_2 , при этом скорость реакции 1-ой стадии становится минимальной. Соотношение Li/Fe в покрытии зависит от концентрации лития в воде.

4-ая стадия - взаимодействие магнетита с LiOH по одному из вариантов:

при концентрации LiOH < 1% образуется LiFe_5O_8 по реакции:



при концентрации LiOH > 1% образуется LiFeO_2 по реакции:



3. Гидроокись лития обладает хорошими нейтрализующими свойствами против сульфатов и хлоридов, т.к. образует растворимые соли LiCl и Li_2SO_4 , которые выводятся с объема ПГ через систему продувки, что в конечном итоге позволяет увеличивать pH_{25} продувочной воды и pHt водной среды в объеме, щелях и зазорах ПГ.

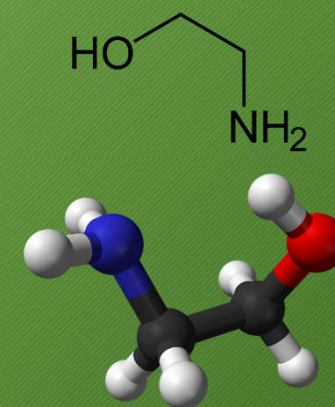
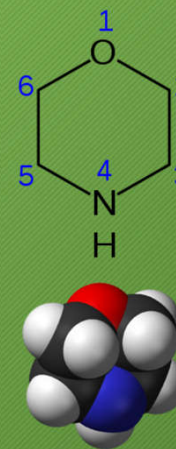
ВХР С ПРИМЕНЕНИЕМ ОРГАНИЧЕСКИХ АМИНОВ

Требования

55

- Лучшие, по сравнению с аммиаком, щелочные свойства (т.е. более высокая величина константы диссоциации K_b) и меньшая степень снижения K_b с ростом температуры;
- Коэффициент распределения между паром и водой в двухфазной среде K_d близкий к 1;
- Способность повышать pH без вреда для медных сплавов;
- Совместимость с конструкционными материалами;
- Стабильность (низкая скорость термического разложения);
- Обеспечение нормальной эксплуатации систем поддержания ВХР-2 (БОУ и СВО-5);
- Минимальное воздействие на окружающую среду и здоровье персонала;
- Экономическая целесообразность.

В результате интенсивного поиска альтернативных аммиаку реагентов, используемых для коррекции ВХР-2 на АЭС с РWR Франции, США, Англии, Японии, Канады, Бельгии, ЮАР, Кореи с медьсодержащими сплавами в оборудовании, наибольшее распространение получили два органических амина - **морфолин** и **этаноламин**.



ВХР С ПРИМЕНЕНИЕМ ОРГАНИЧЕСКИХ АМИНОВ

Характеристики

56

Амин	Формула	Молекулярная масса	$pK_b = -\log K_b$			Коэффициент распределения между паром и водой, K_d			Степень 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_4H_8ONH	87	5,50	5,30	6,63	0,12	0,77	1,29	~ 2
Этаноламин	$C_2H_4(OH)NH_2$	61	4,50	4,83	6,40	0,004	0,11	0,489	~ 0,7

Основным свойством, характеризующим способность указанных соединений поддерживать определенную величину pH в контуре, является значение константы диссоциации K_b .

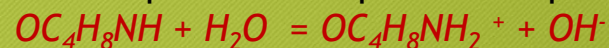
Органические амины являются химическими аналогами аммиака, у которых один или несколько атомов водорода заменены на углеводородные цепочки. Амины в большей или меньшей мере сохраняют щелочные свойства аммиака, приобретая в то же время новые полезные свойства. Они являются ингибиторами коррозии, обладают «моющим эффектом» (ускоряют вывод из оборудования шламов, слабо сцепленных с поверхностью), создают на поверхности металла защитные пленки, которые защищают 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.

МОРФОЛИНОВЫЙ ВХР-2

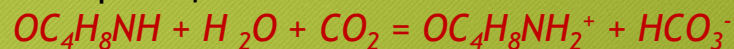
57

Морфолин (тетрагидро-1,4-оксазин) - органическая бесцветная жидкость со слабоаммиачным запахом и свойствами слабой щелочи. Смешивается во всех отношениях с водой и органическими растворителями. Температура кипения чистого морфолина 129°С при атмосферном давлении. Стабилен до температуры 288°С. При более высоких температурах происходит его термическая деструкция с точкой полного разложения, соответствующей 649°С.

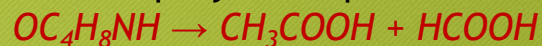
Морфолин при взаимодействии с водой повышает ее pH за счет протекания реакции:



Морфолин взаимодействует с углекислотой по реакции:



В результате термического разложения и окисления образуются органические кислоты - уксусная и муравьиная:



Опыт эксплуатации показывает, что наличие органических кислот (уксусной и муравьиной), накапливаемых во втором контуре при ведении морфолинового ВХР-2, не оказывает значительного влияния на значения pH_T в продувочной воде ПГ.

Коэффициент распределения морфолина в системе «пар - вода» близок к 1, в то время как аммиак в температурном интервале 150-250°С коэффициент распределения находится в пределах 3,23-8,0. Это свойство морфолина обеспечивает его ингибирующую и нейтрализующую стабильность во всех потоках второго контура, что позволяет создавать условия для реального снижения коррозионно - эрозионного износа всего оборудования, что в конечном итоге приведет к снижению массопереноса продуктов коррозии в ПГ и снижению уровня их загрязненности.

МОРФОЛИНОВЫЙ ВХР-2

Особенности

58

- Как органический амин морфолин обладает слабыми щелочными свойствами.
- Обеспечивает равномерность значений рН во всех потоках ($K_d \approx 1$), снижая тем самым уровень эрозионных процессов.
- Снижение коррозионного воздействия на конструкционные материалы оборудования 2 контура, в том числе и за счет связывания коррозионно-агрессивной углекислоты.
- Обладает высокой стабильностью к термическому разложению при воздействии высоких температур.
- Способствует разрыхлению отложений, облегчая их удаление.
- Не накапливается в отложениях и щелях.
- При переходе на МФ ВХР-2 зафиксировано увеличение удельной электропроводности (x_H) питательной воды, что указывает на образование и накопление незначительного количества органических кислот в питательном тракте.
- Отмечено устойчивое поддержание x_H продувочной воды парогенераторов независимо от технологии ВХР-2 и режима эксплуатации конденсатоочистки, что указывает на отсутствие накопления органических кислот в парогенераторах при переходе на морфолиновый ВХР-2.

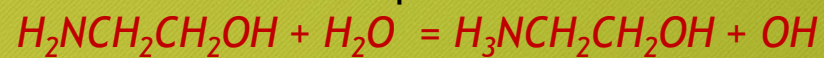
ЭТАНОЛАМИНОВЫЙ ВХР-2

59

Этаноламин (ЭТА) - формула C_2H_7ON ($H_2NCH_2CH_2OH$), $T_{\text{плавления}} = 10,5^\circ C$, $T_{\text{кипения}} = 172,2^\circ C$, $T_{\text{вспышки}} = 85^\circ C$.

Горючая жидкость с резким аммиачным запахом. С водой и спиртом смешивается во всех отношениях. Хорошо растворим во многих органических растворителях.

При взаимодействии с водой этаноламин повышает ее pH:



Особенности

1. Значительно меньшая его концентрация в контуре по сравнению с другими аминами.
2. Повышение и выравнивание pH в однофазных и двухфазных средах, что является благоприятным условием для снижения процессов эрозионно-коррозионного износа (ЭКИ) оборудования второго контура.
3. Снижение концентрации оксидов железа и меди в конденсатном тракте.
4. ЭТА обладает некоторым отмывочным эффектом - интенсивный вывод продуктов коррозии из объема ПГ на фильтры установки СВО-5 в течение первых месяцев дозирования ЭТА.
5. Несмотря на некоторое повышение концентрации органических кислот, величина x_H не превышает нормируемых значений.
6. ЭТА не влияет на работу ионообменной части БОУ и установки СВО-5 с точки зрения снижения фильтроциклов, снижает количество химических сбросов в окружающую среду.

ПОКАЗАТЕЛИ КАЧЕСТВА ВТОРОГО КОНТУРА

60

- удельная электрическая проводимость,
- величина pH,
- концентрация ионов натрия,
- концентрация хлорид-ионов,
- концентрация сульфат-ионов,
- концентрация железа,
- концентрация меди,
- концентрация растворенного кислорода,
- концентрация нефтепродуктов,
- концентрация кремниевой кислоты
- концентрация морфолина или этаноламина в зависимости от принятого ВХР.

