

ВОДОПОДГОТОВКА И ВОДНО-ХИМИЧЕСКИЙ РЕЖИМ

РЕЗУЛЬТАТЫ ПРИМЕНЕНИЯ АММИАЧНО-ЭТАНОЛАМИНОВОГО ВХР ВО II КОНТУРЕ ЭНЕРГООБЛОКОВ С ВВЭР-1200

© 2024 г. В. Г. Крицкий^а, *, А. В. Гаврилов^а, Н. А. Прохоров^а,
Е. А. Моткова^а, В. В. Быкова^б, А. Л. Богданов^б

^аАО «Атомэнергoproject», ул. Савушкина, д. 82, литера А, Санкт-Петербург, 197183 Россия

^бАО ВНИИАЭС, Ферганская ул., д. 25, Москва, 109507 Россия

*e-mail: kritsky@spbaep.ru

Поступила в редакцию 02.04.2024 г.

После доработки 20.06.2024 г.

Принята к публикации 04.07.2024 г.

Рассмотрены возможности применения аммиачно-этанолламинового водно-химического режима во II контуре АЭС с ВВЭР-1200 в периоды опытно-промышленной эксплуатации и нормальной эксплуатации. Состояние ВХР в условиях опытно-промышленной эксплуатации определяется индивидуальным сценарием подготовки энергоблока к введению в работу. Начальное высокое содержание железа в питательной воде парогенераторов наблюдается на всех АЭС. При дозировании корректирующих реагентов (аммиака, гидразина и этаноламина) на энергоблоках АЭС с ВВЭР-1200 обеспечиваются рекомендуемые их концентрации и диапазон значений pH питательной и продувочной воды парогенераторов. Сравнительный анализ водно-химических режимов АЭС с ВВЭР-1000 и ВВЭР-1200 показал отсутствие существенных различий между режимами в закономерностях массопереноса продуктов коррозии, выявленных ранее зависимостями концентраций железа от pH и изменениями во времени. Новым фактором является резкое снижение в питательной воде парогенератора концентраций железа (менее 1 мкг/дм³) при pH₂₅ более 9.45 и электрической проводимости Н-катионированной пробы питательной воды менее 0.3 мкСм/см. При выбранном водно-химическом режиме, а также при поддерживаемых на ВВЭР температуре и тепловом потоке лимитирующими факторами образования отложений на теплообменных трубках парогенератора являются концентрация продуктов железа и значение pH среды. Данные по загрязненности теплообменных трубок парогенератора показывают, что при стабильном водно-химическом режиме II контура можно прогнозировать, что межпромывочный период парогенераторов ВВЭР-1200 в сравнении с другими ВВЭР значительно увеличится. Дальнейшее снижение массопереноса продуктов коррозии может быть достигнуто при замене перлитных сталей на низколегированную сталь с содержанием хрома от 1.5 до 2.5% для изготовления паропроводов и отдельных участков питательного тракта после деаэратора. Результаты эксплуатации соответствуют основным выводам, сделанным авторами при разработке прогнозной модели коррозии и массопереноса во II контуре ВВЭР, и свидетельствуют о целесообразности ее использования при проектировании и анализе данных водно-химического режима при эксплуатации энергоблока.

Ключевые слова: водно-химический режим, ВВЭР-1000, ВВЭР-1200, аммиак, этаноламин, pH питательной воды, коррозия-эрозия, массоперенос, продукты коррозии, система очистки конденсата, переработка отходов, экология

DOI: 10.56304/S0040363624700371

В настоящее время в эксплуатации на АЭС находятся шесть энергоблоков с ВВЭР-1200: по два энергоблока на Нововоронежской АЭС-2, Ленинградской АЭС-2 и Белорусской АЭС. Поскольку с момента ввода в промышленную эксплуатацию пилотных энергоблоков (энергоблок № 6 НВАЭС-2 и энергоблок № 1 ЛАЭС-2) прошло уже 5–7 лет, настало время проанализировать полученный опыт, в том числе в части водно-химического режима (ВХР) II контура.

Нормы ВХР II контура разработаны во ВНИИАЭС для периода ввода в эксплуатацию [1], действуют в анализируемый период и период промышленной эксплуатации [2]. Для II контура АЭС с ВВЭР-1200, как и ранее для большинства действующих энергоблоков АЭС с ВВЭР-1000, предусмотрен щелочной восстановительный водно-химический режим с коррекционной обработкой рабочей среды этаноламином, аммиаком и гидразином, задачами которого являются:

минимизация отложений в парогенераторе, конденсатно-питательном тракте и проточной части турбины;

предотвращение коррозионных повреждений трубопроводов и оборудования (основной конструкционный материал — углеродистые и низколегированные стали, за исключением трубчатки парогенератора, теплообменников и конденсаторов);

минимизация количества сбросных вод в окружающую среду с концентрацией содержащихся в них примесей, не превышающей предельно допустимой концентрации для водоемов.

Анализ опыта ведения ВХР на АЭС с ВВЭР-1200 авторы сочли необходимым осветить в двух статьях: первая посвящена достигнутым положительным результатам по минимизации процессов коррозии и отложений продуктов коррозии, вторая — проблемам, связанным с экологическими последствиями применения данного ВХР.

Целями настоящей статьи являются анализ эксплуатационных данных по ВХР II контура энергоблоков АЭС с ВВЭР-1200 в период опытно-промышленной эксплуатации (ОПЭ) и при переходе на промышленную эксплуатацию (ПЭ), систематизация данных по процессам массопереноса продуктов коррозии, оценка отличий от показателей качества ВХР для АЭС с ВВЭР-1000 и достоверности прогнозов, выполненных ранее по модели [3], определение возможности совершенствования ВХР.

Исходными данными для анализа являлись предоставленные атомными электростанциями эксплуатационные значения показателей ВХР II контура — pH_{25} , концентрация железа C_{Fe} , удельная электрическая проводимость Н-катионированной пробы χ_H (УЭПН), концентрация корректирующих реагентов (этанолamina, аммиака и гидразина).

Анализ проводился с учетом выявленных при рассмотрении ВХР II контура АЭС с ВВЭР-1000 в [3, 4] физико-химических корреляционных связей между показателями ВХР и параметрами, влияющими на коррозию и массоперенос продуктов коррозии в периоды опытно-промышленной и промышленной эксплуатации.

Механизмы коррозии-эрозии, массоперенос и отложения продуктов коррозии во II контуре АЭС с ВВЭР и PWR довольно хорошо изучены. Установлена ведущая роль некоторых параметров и показателей качества ВХР. Предложены модели [3–6], описывающие происходящие явления и включающие в себя до двух десятков параметров и показателей качества ВХР.

ХАРАКТЕРИСТИКИ ВХР II КОНТУРА НА ДЕЙСТВУЮЩИХ ЭНЕРГОБЛОКАХ С ВВЭР-1200

Основными конструкционными материалами оборудования и трубопроводов II контура энергоблоков № 1, 2 ЛАЭС-2 и энергоблоков № 6, 7 НВАЭС-2 являются стали перлитного класса.

Охлаждение конденсаторов на всех энергоблоках осуществляется с помощью больших испарительных градирен. На ЛАЭС-2 в качестве исходной воды для заполнения и подпитки градирен используется вода Финского залива соленосодержанием до 3.5 г/дм^3 , для НВАЭС-2 — вода реки Дон соленосодержанием до 0.5 г/дм^3 .

С учетом качества охлаждающей воды на энергоблоках ЛАЭС-2 предусмотрена система обезжелезивания и обессоливания турбинного конденсата в Н-катионитных фильтрах и фильтрах смешанного действия (ФСД), а на энергоблоках № 6, 7 НВАЭС-2 — схема очистки турбинного конденсата в намывных ионитных фильтрах, предназначенная главным образом для обезжелезивания в переходных режимах работы энергоблоков.

Конструкционным материалом теплообменных трубок конденсатора на энергоблоках ЛАЭС-2 является титан. На энергоблоках № 6, 7 НВАЭС-2 трубки конденсаторов выполнены из нержавеющей стали.

Протечки охлаждающей воды в конденсаторах турбин должны составлять не более 0.00001% расхода пара в конденсатор, или $0.33 \text{ дм}^3/\text{ч}$.

Расчетное значение присосов охлаждающей воды на энергоблоках ЛАЭС-2 в 2021 г. составило менее $0.1 \text{ дм}^3/\text{ч}$ при критическом $0.3 \text{ дм}^3/\text{ч}$, вызывающем превышение нормируемых значений показателей в продувочной воде парогенератора. Поэтому для надежного обеспечения качества продувочной воды парогенератора должна постоянно выполняться частичная очистка конденсата на конденсатоочистке при самых благоприятных условиях расходом не менее 10% расхода турбинного конденсата. При этом находятся в работе один Н-катионитный фильтр и один ФСД (из пяти установленных), каждый производительностью $900 \text{ м}^3/\text{ч}$. Продолжительность фильтроцикла Н-катионитного фильтра равна 8–11 сут, общее количество его регенераций за 18 мес составляет 50–69. При регенерации катионита, находящегося в Н-катионитном фильтре и ФСД, образуются регенерационные растворы, содержащие этанолamin и аммиак, концентрации которых перед их сбросом в сточные воды должны быть снижены до предельно допустимых значений.

Критическое значение присосов охлаждающей воды в конденсаторах энергоблоков № 6, 7 НВАЭС-2 составляет $14 \text{ дм}^3/\text{ч}$. В 2021 г. оценоч-

ный расчет присосов выполняли с помощью концентрации натрия в продувочной воде парогенераторов в связи с большой погрешностью при определении его в конденсатном тракте. Присосы охлаждающей воды в конденсаторах составляли 1.60–5.03 дм³/ч, что превышало гарантированное заводом-изготовителем значение — не более 0.00001% расхода пара в конденсатор. При этом энергоблоки № 6, 7 НВАЭС-2 эксплуатировались без очистки конденсата турбины, поскольку текущие концентрации солевых примесей в продувочной воде парогенераторов были в несколько раз меньше нормируемых значений.

Система очистки продувочной воды парогенератора на энергоблоках проекта АЭС-2006 предусмотрена в Н-катионитном фильтре и фильтре смешанного действия.

Перед началом опытно-промышленной эксплуатации энергоблоков проводятся предпусковые отмычки обессоленной водой всего конденсатно-питательного тракта. На АЭС с ВВЭР-1200, аналогично энергоблокам АЭС с ВВЭР-1000, концентрации железа в питательной воде в период ОПЭ периодически превышают контрольные значения, но со временем стабилизируются и снижаются, как и скорость коррозии. Начальные концентрации железа в воде индивидуальны и зависят от степени подготовки оборудования, качества воды, используемой для отмычек и заполнения конденсатно-питательного тракта, выполнения требований пусковых нормативов и т.п. (рис. 1).

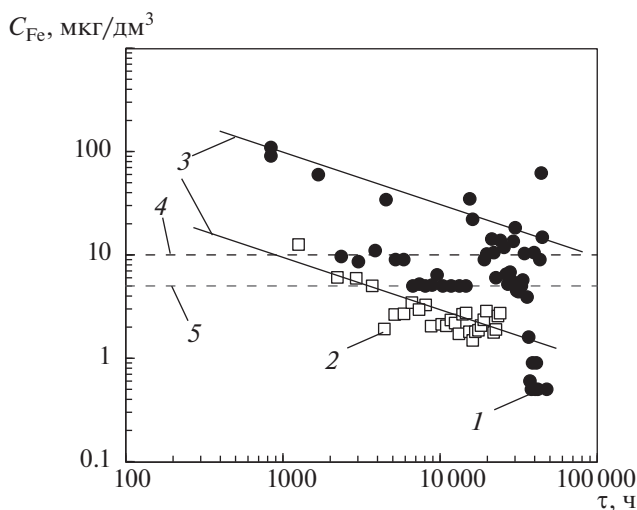


Рис. 1. Зависимость концентрации железа C_{Fe} в питательной воде парогенераторов энергоблока № 6 Нововоронежской АЭС-2 (ВВЭР-1200) (1) и энергоблока № 4 Калининской АЭС (ВВЭР-1000) (2) от продолжительности эксплуатации τ . 3 — $\lg(C_{Fe})_{\tau} = \lg(C_{Fe})_0 - 0.5 \lg \tau$; 4, 5 — допустимая концентрация железа в питательной воде парогенератора согласно [2] при $N_{ном} < 50\%$ и $N_{ном} \geq 50\%$

Поступление продуктов коррозии в воду отражает процесс формирования оксида на поверхности стали и диффузию Fe^{2+} через оксид в воду. В [3] предложена модель расчета поступления продуктов коррозии от значения pH среды, удельной электрической проводимости, материала оборудования и времени. При постоянных качестве воды и температуре коррозия сталей обычно описывается выражением

$$\Delta m_{\tau} = m_0 \tau^{0.5}, \quad (1)$$

где Δm_{τ} — масса железа, вступившего в реакцию, г/м²; m_0 — коэффициент, зависящий от химического состава стали, г/(м² · ч^{0.5}); τ — время, ч.

Результаты экспериментов и данные наблюдений за скоростью коррозии стандартизированы приведением к единому времени испытаний в течение 5000 ч по примеру [3] следующим образом:

$$V_{\tau} = V_{5000} (5000/\tau)^{0.5}, \quad (2)$$

где V_{τ} — расчетная удельная скорость коррозии за время τ , мг/(м² · ч); V_{5000} — стандартизованная скорость коррозии за время 5000 ч, мг/(м² · ч).

Зависимость концентрации железа в питательной воде парогенератора от времени на разных энергоблоках АЭС с ВВЭР-1000 и ВВЭР-1200 показана на рис. 2.

На рис. 3 можно отметить корреляцию между концентрацией железа в питательной воде и УЭПН на энергоблоках АЭС с ВВЭР-1000 и ВВЭР-1200. Выявлена симбатность колебаний концентрации железа и значений УЭПН питательной воды парогенераторов. Причинами увеличения УЭПН в рабочей среде II контура являются:

поступление солевых примесей из сопряженных контуров и с протечками охлаждающей воды в конденсаторе в первые 5–10 тыс. ч (период ОПЭ);

накопление в контуре карбонат-ионов (вследствие присосов воздуха) и анионов низших органических кислот (из-за термолитиза молекулярных соединений, присутствующих в химически очищенной воде, и этаноламина).

На рис. 4 демонстрируются данные, обобщающие практику эксплуатации АЭС с РВР и ВВЭР. Там же приведены результаты расчета растворимости железа при 225°C [3]. Хорошо прослеживается влияние pH₂₅ питательной воды парогенератора на концентрацию железа в ней, хотя применяемые материалы и типы ВХР на разных АЭС различаются. Очевидно, это обусловлено однородностью тепловых схем КПП и практически одинаковой зависимостью расхода воды от диаметра трубопроводов. Однако на рисунке виден некий широкий “коридор” концентраций железа в питательной воде парогенератора, что

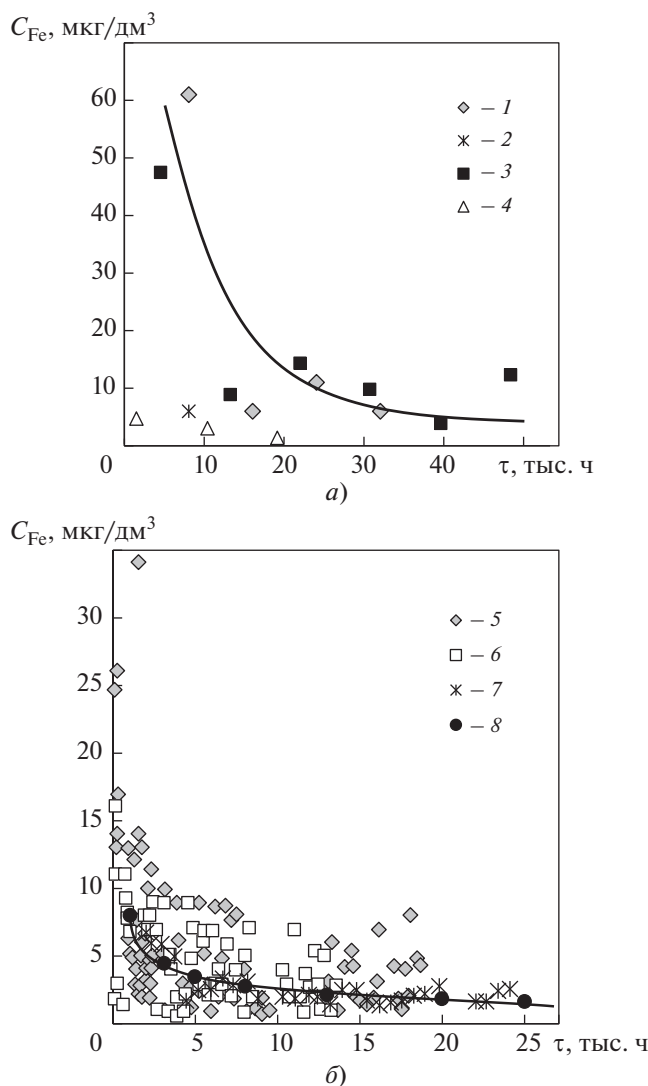


Рис. 2. Зависимость концентрации железа в питательной воде парогенераторов от продолжительности эксплуатации энергоблоков с ВВЭР-1200 (а) и ВВЭР-1000 [3, 7] (б).

1 – энергоблок № 1 ЛАЭС-2, пуск 12.10.2018; 2 – энергоблок № 2 ЛАЭС-2, пуск 22.03.2021; 3 – энергоблок № 6 НВАЭС-2, пуск 27.02.2017; 4 – энергоблок № 7 НВАЭС-2, пуск 31.10.2019; 5 – энергоблок № 1 Тяньваньской АЭС; 6 – энергоблок № 2 Тяньваньской АЭС; 7 – энергоблок № 4 Калининской АЭС; 8 – данные расчета из [3]

свидетельствует об индивидуальных сценариях взаимодействия рабочей среды с материалом оборудования конденсатно-питательного тракта вследствие различий в применяемых материалах и корректирующих реагентах и, следовательно, разного массопереноса продуктов коррозии.

Зависимость концентрации железа от pH_{25} связана с растворимостью Fe_3O_4 и большим, чем у аммиака, влиянием этаноламина на значения pH_T

при тех же значениях pH_{25} , что и при аммиачном режиме. В работах [8–10] было показано, что коррозия углеродистых и низколегированных сталей напрямую зависит от растворимости продуктов коррозии.

На рис. 5 представлены результаты расчетов [8] растворимости Fe_3O_4 (основной фазы продуктов коррозии в контуре) при температурах 200 и 250°C при различных значениях pH_{25} (выделена область колебаний pH_{25} при ОПЭ).

На рис. 6 приведены результаты экспериментального изучения коррозии углеродистой и низколегированных сталей в зависимости от pH_{40} при температурах 75 и 180°C [10].

Выражения (1), (2) и данные рис. 5, 6 могут служить объяснением хода линий на рис. 1, 4 и соответствуют представлениям о связи скорости коррозии сталей с pH_{25} питательной воды, температурой и временем испытаний. Принципиальных различий в изменении концентраций железа с изменением значений pH_{25} питательной воды в контурах ВВЭР-1000, ВВЭР-1200, PWR и расчетных значений растворимости магнетита (продукта коррозии) нет.

Зависимость коррозии углеродистых и низколегированных сталей от растворимости продуктов коррозии железа проявляется в колебаниях концентрации железа в питательной воде парогенераторов с изменением pH .

При дозировании корректирующих реагентов (аммиака, гидразина и этаноламина) на энергоблоках АЭС с ВВЭР-1200 обеспечиваются рекомендуемые их концентрации и диапазон значений pH_{25} питательной и продувочной воды парогенераторов. Например, в 2021 г. в период промышленной эксплуатации энергоблоков № 1, 2 ЛАЭС-2 и энергоблоков № 6, 7 НВАЭС-2 при ведении аммиачно-этанолламинового ВХР среднемесячные концентрации корректирующих реагентов в питательной воде парогенераторов составили:

гидразина 15–50 мг/дм³;

аммиака 1.2–1.4 мг/дм³;

этанолламина 0.31–0.93 мг/дм³.

При этом среднемесячные значения pH_{25} питательной воды парогенераторов находились в диапазоне 9.39–9.50.

Показателем эффективности коррекционной обработки рабочей среды II контура является концентрация продуктов коррозии в питательной воде парогенератора.

В табл. 1 представлены средние значения pH_{25} и концентрации железа в питательной воде для энергоблоков № 6, 7 НВАЭС-2 и энергоблоков № 1, 2 ЛАЭС-2 в 2021 г.

В 2022 г. концентрации железа уменьшились на ЛАЭС-2 до уровня ниже предела измерения (при

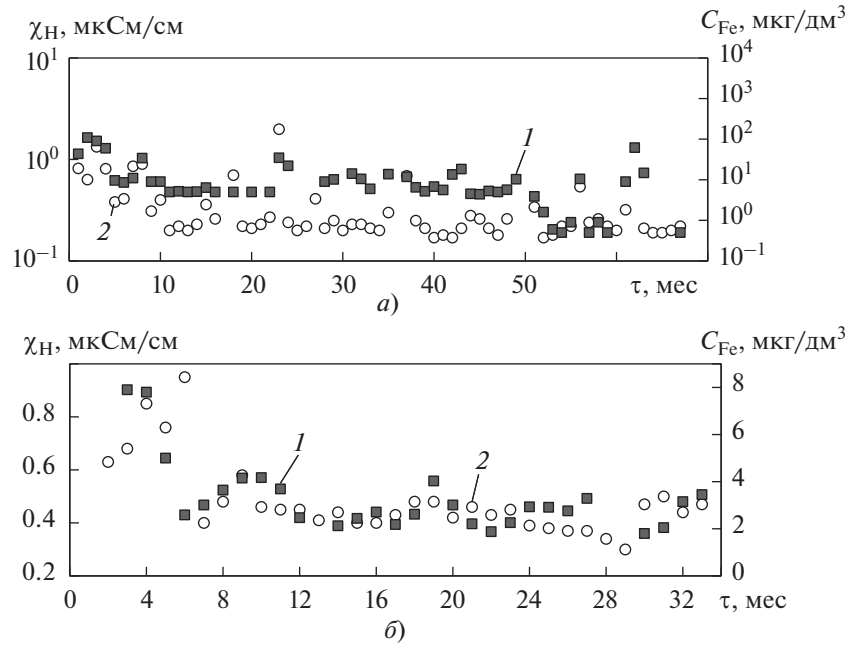


Рис. 3. Зависимость концентрации железа C_{Fe} (1) и удельной электрической проводимости Н-катионированной пробы χ_N (2) в питательной воде парогенераторов энергоблоков № 6 Нововоронежской АЭС-2 (а) и № 4 Калининской АЭС (в период кампаний при выключенной конденсатоочистке) (б) от продолжительности эксплуатации

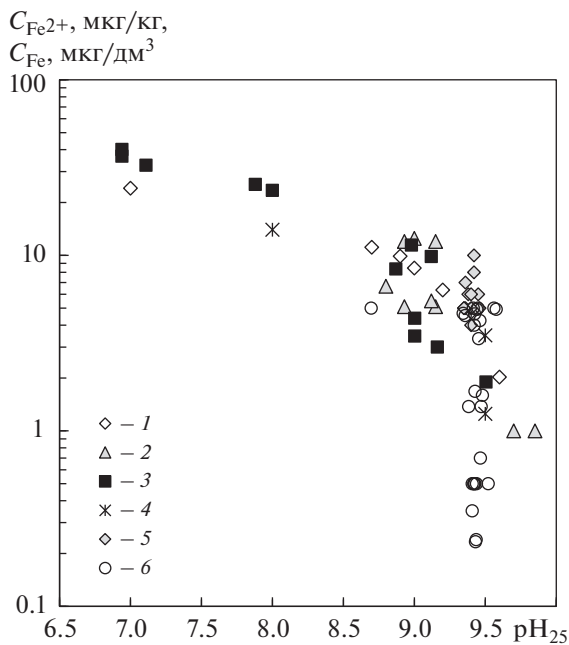


Рис. 4. Зависимость от pH_{25} растворимости железа $C_{Fe^{2+}}$ при температуре 225°C в парогенераторе [расчет авторов при $pH_{25} = 7.0-9.5$ в отобранной пробе (1) и расчет авторов при $pH_{25} = 8.0-9.85$ в отобранной пробе (4)], концентрации железа C_{Fe} в питательной воде на АЭС с PWR (экспериментальные данные) (2) и на АЭС с ВВЭР (3), на энергоблоке № 2 ЛАЭС-2 (5) и энергоблоке № 7 НВАЭС-2 (6)

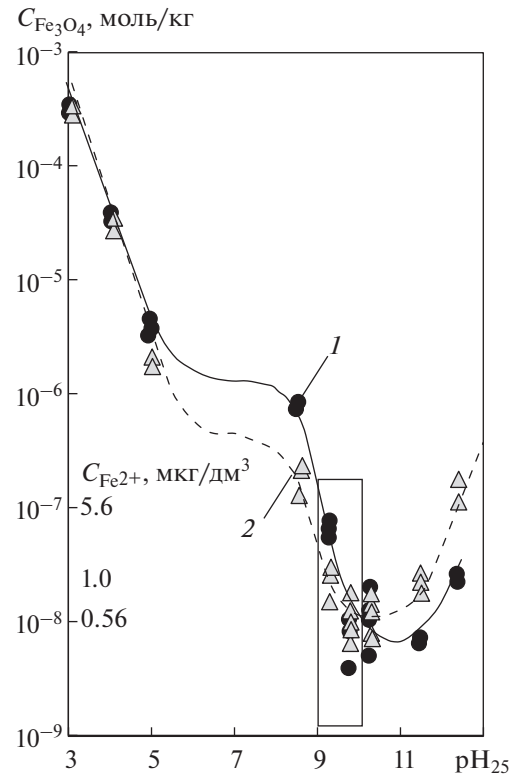


Рис. 5. Зависимость растворимости Fe_3O_4 в воде $C_{Fe_3O_4}$ и соответствующей концентрации железа Fe^{2+} $C_{Fe^{2+}}$ в растворе от pH_{25} в отобранных пробах при температуре среды 200 (1) и 250°C (2) [8]

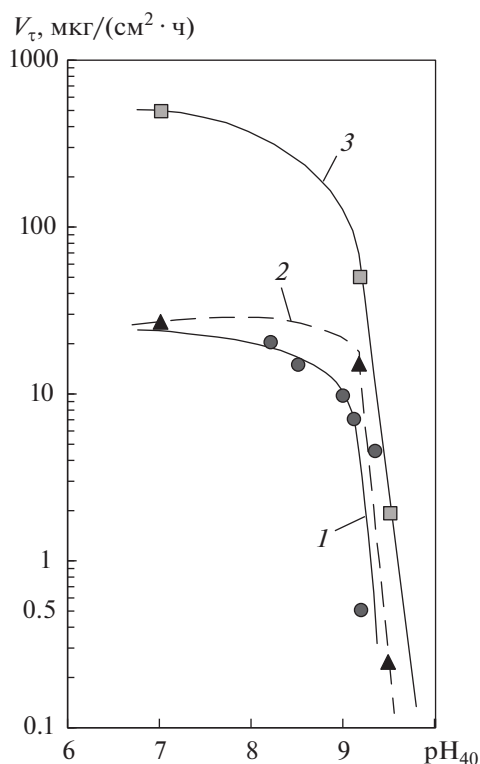


Рис. 6. Зависимость скорости коррозии V_{τ} сталей St35.8 (1), 13CrMo44 (2), 15Mo3 (3) от pH_{40} при температуре 75 (1) и 180 °C (2) [10]

определении ортофенантролиновым методом менее 5 мкг/дм³), на НВАЭС-2 – до 0.5–0.8 мкг/дм³ (измерения атомным спектрометром).

Сравнивая изменения концентраций железа в питательной воде энергоблоков с ВВЭР-1000 и ВВЭР-1200, можно видеть, что состояние ВХР в ОПЭ определяется индивидуальным сценарием подготовки энергоблока к эксплуатации. Начальное содержание железа в питательной воде на энергоблоках обоих типов было высоким. Перед переводом энергоблоков в промышленную эксплуатацию качество ВХР соответствовало значениям, рекомендуемым в [1], и концентрация железа коррелировала с расчетными значениями растворимости Fe_3O_4 и коррозии углеродистых сталей [4–6, 8, 9].

Подтверждением низких концентраций железа в питательной воде парогенераторов, не превышающих контрольное значение, является удельная загрязненность их теплообменных поверхностей. При осмотрах парогенераторов энергоблоков № 1, 2 ЛАЭС-2 через 2 года промышленной эксплуатации плотные наносные отложения, язвы и питтинги не были обнаружены, отложения на теплообменных трубках отсутствовали.

Аналогичная ситуация наблюдалась на энергоблоке № 6 НВАЭС-2 при осмотре парогенераторов через 5 лет после ввода в эксплуатацию. При ревизии парогенераторов было зафиксировано отсутствие коррозионных повреждений под отложениями на поверхности металла трубок и в местах, доступных для осмотра. В точках, определенных инструкцией по эксплуатации парогенераторов, удельная загрязненность теплообменных трубок составила менее 20 г/м².

Дальнейшее снижение интенсивности коррозии во II контуре может быть достигнуто при замене перлитной стали на легированную сталь с содержанием хрома от 1.5 до 2.5% для изготовления паропроводов [4]. Кроме того, применение легированной стали для снижения эрозивно-коррозионного износа рассматривается также для участков питательного тракта после деаэратора. Это может стать альтернативой повышению концентраций этаноламина и аммиака, приводящему к увеличению количества регенерационных растворов при очистке конденсата.

Кроме того, целесообразно продолжить изучение перспективных смесей корректирующих реагентов, эффективность которых аналогична эффективности этаноламина и аммиака, но при их применении образуется меньшее количество регенерационных вод, требующих переработки.

ОЦЕНКА МАССОПЕРЕНОСА ПРОДУКТОВ КОРРОЗИИ ВО II КОНТУРЕ АЭС С ВВЭР-1200

В [3, 4] представлены модели с прогнозом коррозии, массопереноса продуктов коррозии в трубопроводах конденсатно-питательного и парового трактов II контура АЭС с ВВЭР-1200.

Таблица 1. Значения pH_{25} и концентрации железа в питательной воде в 2021 г.

Показатель	Энергоблок			
	№ 1 ЛАЭС-2	№ 2 ЛАЭС-2	№ 6 НВАЭС-2	№ 7 НВАЭС-2
pH_{25}	9.41	9.39	9.45	9.43
C_{Fe} , мкг/дм³	6.0*	6.0*	2.58	1.4

* Концентрация железа определена ортофенантролиновым методом чувствительностью от 5 мкг/дм³.

Расчет массопереноса и распределения продуктов коррозии по различным потокам рабочей среды II контура в [3] выполнен с использованием физико-химической модели массопереноса продуктов коррозии, в которой II контур рассматривается как циклическая система, состоящая из ряда взаимосвязанных элементов.

На рис. 7 приведена блок-схема основных потоков рабочей среды II контура. Контур был разбит на расчетные участки, на которых отслеживалось изменение параметров: расхода, температуры, давления — и рассчитывались скорости коррозии и выноса продуктов коррозии, значения высокотемпературного pH_T и концентрации железа. Скорость выноса продуктов коррозии B , мг/ч, с поверхностей трубопроводов и оборудования II контура в любой момент времени была оценена по формуле

$$B = AV_\tau S_k, \quad (3)$$

где A — безразмерный коэффициент выноса, зависящий от pH_T и содержания хрома в стали [4, 11]; V_τ — скорость коррозии, мг/(м² · ч); S_k — площадь поверхности элемента контура, м².

Концентрация продуктов коррозии железа в питательной воде парогенератора на момент времени τ описывается уравнением

$$C_{Fe\tau} = \sum_i \frac{B_{i\tau}}{G_i} + C_0, \quad (4)$$

где G_i — расход теплоносителя через i -й элемент контура, м³/ч; C_0 — растворимость продуктов коррозии железа, мкг/м³, при данных значениях температуры, УЭПН и pH_T ; $B_{i\tau}$ — скорость выноса продуктов коррозии с i -го элемента контура в момент времени τ , мг/ч.

На рис. 8 представлены результаты расчета изменения во времени концентрации продуктов коррозии в питательной воде при разных значениях pH_{25} , заимствованные из [3]. Согласно расчетам, концентрация продуктов коррозии в питательной воде парогенератора ВВЭР зависит от водно-химического режима. Как видно на рисунке, область расчетных концентраций железа между линиями $pH = 9.50$ и $pH = 9.85$ соответствует прогнозу изменения концентраций в периоды ОПЭ и ПЭ и хорошо совпадает с данными эксплуатации, приведенными на рис. 1 (с учетом реальных изменений pH_{25} во время ОПЭ и ПЭ).

Для энергоблоков АЭС с ВВЭР-1200, не содержащих во II контуре сплавы на основе меди, в АО ВНИИАЭС был обоснован технологичный аммиачно-этаноламиновый водно-химический режим. Главной задачей выбранного ВХР являлось повышение значений pH_T в потоках II контура, особенно в области влажного пара и двухфазных потоков.

Верификация модели массопереноса железа во II контуре, приведенная в [3], выполнена по результатам штатных химических анализов каче-

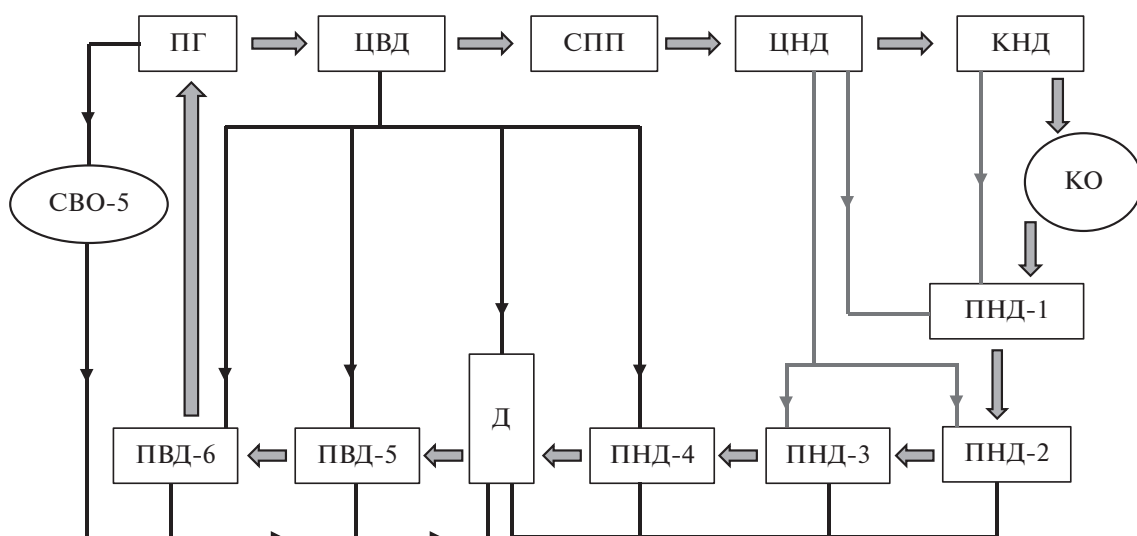


Рис. 7. Блок-схема основных потоков рабочей среды II контура.

Д — деаэратор; КНД — конденсатор; КО — конденсатоочистка; ПВД-5, ПВД-6 — подогреватели высокого давления; ПГ — парогенератор; ПНД-1—ПНД-4 — подогреватели низкого давления; СВО-5 — система очистки продувочной воды парогенератора; СПП — сепаратор-пароперегреватель; ЦВД — цилиндр высокого давления; ЦНД — цилиндр низкого давления

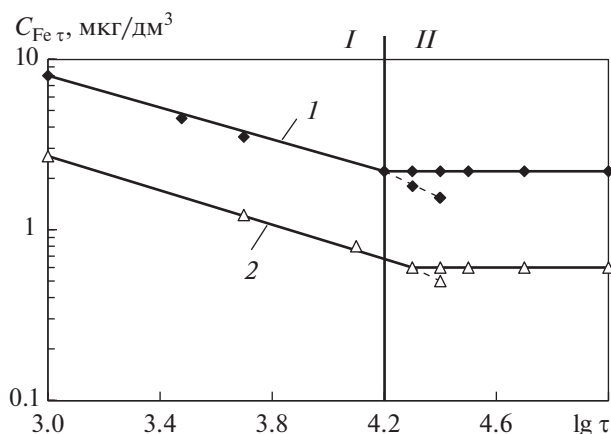


Рис. 8. Зависимость концентрации железа в питательной воде парогенератора $C_{Fe\tau}$ с момента энергетического пуска от времени τ , тыс. ч, согласно выражениям (1)–(4) [3] в области снижения выноса продуктов коррозии *I* и стационарного состояния процесса выноса продуктов коррозии *II* [соответствует растворимости Fe_3O_4 в воде при $pH_{25} = 9.50$ (*I*) и $pH_{25} = 9.85$ (*II*)]

ства теплоносителя на Калининской АЭС при аммиачно-этанолламиноном ВХР II контура и стационарным данным ($\tau \geq 5000$ ч) концентраций продуктов коррозии железа в питательной воде на разных АЭС с РВР и ВВЭР в зависимости от pH_{25} питательной воды. Результаты совмещены с данными по ВВЭР-1200 и представлены на рис. 4. Выполнен расчет распределения значений pH_T и концентраций этаноламина и аммиака по конденсатно-питательному и паровому трактам. Соответствие эксплуатационных данных разных АЭС результатам теоретического расчета растворимости железа во вторых контурах АЭС означает достоверность верификации модели. Данные эксплуатации энергоблоков АЭС с ВВЭР-1200 являются подтверждением основных выводов разработанной в [3] модели и свидетельствуют о целесообразности ее использования при проектировании парогенераторов.

ОСАЖДЕНИЕ ПРОДУКТОВ КОРРОЗИИ В ПАРОГЕНЕРАТОРАХ

При выбранном ВХР, а также при используемых на ВВЭР температуре и тепловом потоке лимитирующими факторами скорости образования отложений на теплообменных трубках парогенератора являются концентрация продуктов коррозии железа и значения pH_T среды. Продукты коррозии, образующиеся в конденсатно-питательном и паровом трактах, выносятся с питательной водой

в парогенератор и оседают на теплообменных трубках (табл. 2).

В самом консервативном случае, пренебрегая выносом железа с продувочной водой и паром, при расчете осаждения железа на теплообменных трубках в парогенераторе можно принять, что все железо, поступившее с питательной водой, остается в парогенераторе. При этом конструкторы парогенераторов ВВЭР рекомендуют [13] среднюю предельную плотность отложений на поверхности теплообменных трубок принимать равной 100 г/м^2 . Как показано в [13], на этапе эксплуатации парогенератора накопление отложений до плотности 150 г/м^2 происходит по линейному закону.

В первом приближении консервативную модель скорости осаждения отложений можно записать в следующем виде:

$$\frac{\Delta m}{\tau S_o} = K C_{Fe} Q q, \quad (5)$$

где $\frac{\Delta m}{\tau S_o}$ — скорость накопления отложений на теплообменной трубке, $\text{г}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$; τ — время, ч; S_o — площадь осаждения, м^2 ; K — коэффициент, ч/кДж; C_{Fe} — концентрация железа в питательной воде, г/м^3 ; Q — расход питательной воды, $\text{м}^3/\text{ч}$; q — тепловой поток, $\text{кДж}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$.

На практике зависимость (5) не вполне линейна. Однако консервативно в качестве наиболее вероятного закона изменения количества отложений в парогенераторе можно принять зависимость $\frac{\Delta m}{S_o} \approx C_{Fe} \tau$ (при постоянном ВХР).

Анализ эксплуатационных данных ВВЭР-1000 показывает, что первые систематические глушения теплообменных трубок по результатам их контроля проводятся обычно после накопления на их поверхности значительных отложений продуктов коррозии средней удельной загрязненностью более 150 г/м^2 .

Удельную загрязненность теплообменных трубок парогенератора ρ , г/м^2 , можно оценить по выражению

$$\rho = \frac{C_{Fe} Q \tau}{S_{\text{общ}}}, \quad (6)$$

где τ — назначенное время службы парогенератора, ч; $S_{\text{общ}}$ — общая площадь поверхности теплообменных трубок в парогенераторе, м^2 .

Количество отложений на теплообменных трубках пропорционально концентрации железа в питательной воде. Как показал опыт эксплуата-

Таблица 2. Усредненная концентрация железа в рабочей среде II контура, расчетная скорость накопления, осаждение и вывод железа с продувкой в парогенераторах энергоблоков с ВВЭР-1000 при разных водно-химических режимах [12]

Режим	C_{Fe} , мкг/кг		Железо в парогенераторе		
	питательная вода	продувочная вода	накопление, г/ч	осаждение, %	вывод с продувочной водой, %
Гидразинно-аммиачный	14.2	19.5	13.7	64.1	0.9
Морфолиновый	5.14	58.5	2.5	32.7	9.4
Этаноламиновый	5.0	42.0	2.5	33.5	6.9

ции энергоблоков № 6, 7 НВАЭС-2, концентрация продуктов коррозии после 20 тыс. ч от момента пуска становится менее 1 мкг/дм³, что с учетом данных табл. 2 означает снижение скорости накопления железа в парогенераторе менее 1 г/ч.

При оценке межпромывочного периода можно принять $C_{Fe} = 10^{-6}$ г/дм³, $Q = 6.6 \times 10^6$ дм³/ч, $S_{общ} = 25 \times 10^3$ м², $\tau = 60$ лет (около 5×10^5 ч) и кинетику осаждения в соответствии с [13] линейной. Удельная загрязненность теплообменных трубок, рассчитанная по формуле (6), составит 130 г/м². Данный расчет носит оценочный характер. В нем не учитываются первоначальный период эксплуатации и переходные режимы (пуск и останов энергоблока), когда наблюдаются более высокие концентрации железа в питательной воде.

Ранее было отмечено, что удельная загрязненность поверхностей теплообменных трубок в парогенераторе энергоблока № 6 НВАЭС-2 после 5 лет эксплуатации составляла менее 20 г/м², т.е. скорость накопления отложений за год эксплуатации не превышала 4 г/м².

Данные [14] по загрязненности теплообменных трубок парогенератора показывают, что при стабильном водно-химическом режиме II контура и концентрации железа в питательной воде не более 1.0 мкг/дм³ межпромывочный период значительно увеличится.

С учетом данных табл. 2, результатов эксплуатации энергоблоков № 6, 7 НВАЭС-2 и консервативности расчета можно считать, что за проектный срок эксплуатации энергоблоков АЭС с ВВЭР-1200 при поддержании значений pH_{25} питательной воды от 9.5 до 9.8 концентрация железа в ней составит менее 1 мкг/дм³. Применяемый водно-химический режим на АЭС с ВВЭР-1200 обеспечивает низкую коррозию оборудования и трубопроводов II контура и невысокий вынос железа в парогенераторе. Однако существует необходимость обработки сбросных растворов, содер-

жащих этаноламин и аммиак, после регенерации ионообменных фильтров II контура.

ВЫВОДЫ

1. Водно-химические режимы II контура энергоблоков АЭС с ВВЭР-1200 в периоды опытно-промышленной эксплуатации и освоения мощности определяются качеством подготовки оборудования и трубопроводов, массопереносом продуктов коррозии и временем выхода на регламентируемые показатели. При этом основные закономерности снижения со временем концентраций продуктов коррозии во всех потоках рабочей среды II контура аналогичны на всех энергоблоках.

2. В период опытно-промышленной эксплуатации существенные различия в качестве водно-химического режима II контура энергоблоков ВВЭР-1000 и ВВЭР-1200 отсутствуют. При этом соблюдаются требования по нормативным и диагностическим показателям: $pH_{25} = 9.3-9.7$, концентрация железа в питательной воде парогенераторов менее 5 мкг/дм³, кислорода — менее 5 мкг/дм³, этаноламина — от 0.3 до 0.8 мг/дм³, аммиака — от 0.8 до 3.0 мг/дм³, удельная электрическая проводимость Н-катионированной пробы — менее 0.3 мкСм/см.

3. По окончании опытно-промышленной эксплуатации на энергоблоках № 6, 7 НВАЭС-2 концентрация железа в питательной воде парогенераторов составила менее 1 мкг/дм³ при значении pH_{25} более 9.45 и удельной электрической проводимости Н-катионированной пробы менее 0.3 мкСм/см. Достигнутая концентрация железа в питательной воде парогенераторов на энергоблоках № 6, 7 НВАЭС-2 ниже, чем на энергоблоках АЭС с ВВЭР-1000 при этаноламиновом водно-химическом режиме II контура, на 20–30% (1.2–1.3 мкг/дм³).

4. Удельная загрязненность теплообменных трубок парогенератора, зафиксированная на энер-

гоблоке № 6 НВАЭС-2 после 5 лет промышленной эксплуатации, составила менее 20 г/м². При стабильном водно-химическом режиме II контура и концентрации железа в питательной воде не более 1.0 мкг/дм³ межпромывочный период парогенераторов значительно увеличится.

5. Принятые на данном этапе проектные решения по технологии ведения водно-химического режима II контура соответствуют заявленным требованиям по надежности и безопасности энергоблоков с ВВЭР-1200.

6. В целях дальнейшего снижения эрозионно-коррозионных процессов во II контуре следует рассмотреть возможность изготовления паропроводов и трубопроводов питательного тракта после деаэратора из легированной стали с содержанием хрома 1.5–2.5%. На основании расчетной модели массопереноса продуктов коррозии проектировщик может показать, что выгоднее — повышение концентрации корректирующих реагентов или применение для некоторых участков контура стали с большим содержанием хрома.

7. При оснащении энергоблоков ионообменной установкой очистки турбинного конденсата при повышении концентрации корректирующих реагентов в рабочей среде II контура необходимо учитывать увеличение материальных затрат на разложение этаноламина и аммиака в регенерационных водах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **СТО 1.1.1.03.004.0979-2014.** Водно-химический режим второго контура энергоблоков проекта АЭС-2006 при вводе энергоблока в эксплуатацию. Нормы качества рабочей среды и средства их обеспечения. М.: Росэнергоатом, 2014.
2. **СТО 1.1.1.03.004.1912-2022.** Водно-химический режим второго контура энергоблоков атомных станций проекта АЭС-2006. Нормы качества рабочей среды и средства их обеспечения. М.: Росэнергоатом, 2022.
3. **Моделирование** миграции продуктов коррозии во II контуре АЭС с реактором ВВЭР-1200 / В.Г. Крицкий, И.Г. Березина, А.В. Гаврилов, Е.А. Моткова, Е.В. Зеленина, Н.А. Прохоров, С.П. Горбатенко, А.А. Цицер // Теплоэнергетика. 2016. № 4. С. 72–80. <https://doi.org/10.1134/S0040363616040044>
4. **Влияние** легирования сталей на их эрозионно-коррозионный износ в контурах АЭС с ВВЭР / В.Г. Крицкий, А.В. Гаврилов, Н.А. Прохоров, Е.А. Моткова // Теплоэнергетика. 2022. № 8. С. 82–90. <https://doi.org/10.56304/S0040363622080033>
5. **Chexal B., Horowitz J.S.** Flow-accelerated corrosion model — Parameter and influences // International pressure vessels and piping codes and standards. V. 2: Current perspectives. USA, 1995. P. 231–243.
6. **Гулина О.М., Фролова О.О.** Прогнозирование ресурса оборудования АЭС в условиях эрозионно-коррозионного износа на основе эмпирической модели // Изв. вузов. Ядерная энергетика. 2012. № 1. С. 57–65.
7. **Брыков С.И., Сусакин С.Н., Сирияпина Л.А.** Водно-химический режим второго контура энергоблоков № 1 и 2 (ВВЭР-1000) Тяньваньской АЭС в Китае // Сб. трудов 6-й Междунар. науч.-исслед. конф. “Обеспечение безопасности АЭС с ВВЭР”. Подольск, Россия, ОКБ “Гидропресс”, 26–29 мая 2009 г.
8. **Tremaine P.R., Le Blanc J.C.** The solubility of magnetite and the hydrolysis and oxidation of Fe²⁺ in water to 300°C // J. Solution Chem. 1980. V. 9. No. 6. P. 415–442.
9. **Зарембо В.И., Крицкий В.Г.** О принципиальной зависимости коррозии-эрозии углеродистых сталей в водных контурах энергетических установок от термодинамических факторов растворения // Журн. прикладной химии. 1988. № 4. С. 781–785.
10. **Kastner von W., Riedle K., Tratz H.** Experimentelle Untersuchungen zum Materialabtrag durch Erosionsskorrosion // VGB Kraftwerkstechnik. 1984. Bd. 64. Nr. 5. S. 452–465.
11. **Крицкий В.Г.** Проблемы коррозии и водно-химических режимов АЭС. СПб.: СИНТО, 1996.
12. **Использование** аминов для коррекции водно-химического режима второго контура на АЭС с ВВЭР / В.Ф. Тяпков, Т.И. Петрова, Ф.В. Дяченко, А.К. Бородастов // Атомная энергия. 2016. Т. 120. Вып. 6. С. 336–340.
13. **Парогенераторы** реакторных установок ВВЭР для атомных электростанций / Б.И. Лукасевич, Н.Б. Трунов, Ю.Г. Драгунов, С.Е. Давиденко. М.: Академкнига, 2004.
14. **Тяпков В.Ф.** Анализ ведения водно-химического режима на АЭС с ВВЭР-1000 до и после реконструкции трубной системы конденсаторов турбин // Теплоэнергетика. 2021. № 5. С. 56–62. <https://doi.org/10.1134/S0040363621050118>

Results of Application of Ammonia-Ethanolamine Water Chemistry in the Secondary Circuit of Power Units with a VVER-1200 Reactor

V. G. Kritskii^{a,*}, A. V. Gavrilov^a, N. A. Prokhorov^a, E. A. Motkova^a, V. V. Bykova^b, and A. L. Bogdanov^b

^a Research and Design Institute of Power Engineering (JSC Atomenergoproekt), St. Petersburg, 197183 Russia

^b All-Russia Research Institute for Operation of Nuclear Power Plants (JSC VNIIAES), Moscow, 109507 Russia

*e-mail: kritsky@spbaep.ru

Abstract—The potential scope of application of the ammonia-ethanolamine water chemistry in the secondary circuit of a nuclear power plant (NPP) with a VVER-1200 reactor during pilot commercial operation and normal operation is examined. The water chemistry conditions during pilot commercial operation is controlled by an individual scenario for preparing the power unit for commissioning. An initial high content of iron in the steam generator feedwater is observed at all nuclear power plants. Dosing corrective reagents (such as ammonia, hydrazine, and ethanolamine) at NPP power units VVER-1200 reactors maintains their recommended concentrations and the pH range in the feedwater and blowdown water of the steam generators. A comparative analysis of the water chemistries at NPPs with VVER-1000 and VVER-1200 reactors has revealed no considerable differences between corresponding water chemistries as to the regularities of mass transfer of corrosion products, previously identified dependences of iron concentrations on pH, and their changes with time. A new factor is a sharp decrease in the iron concentrations in the steam generator feedwater (below $1 \mu\text{g}/\text{dm}^3$) at pH_{25} above 9.45 and in an electrical conductivity of the H-cation treated feedwater sample below $0.3 \mu\text{S}/\text{cm}$. With the selected water-chemistry and the temperature and heat flux maintained at the VVER-reactor, the factors limiting formation of deposits on the heat-transfer tubes of the steam generator are the concentration of iron products and pH of the working fluid. Data on the fouling of heat-transfer tubes of the steam generator suggest that a stable water chemistry in the secondary circuit allows us to schedule much longer washing intervals for the VVER-1200 steam generators in comparison with those for other VVER-reactors. A further reduction in the mass transfer of corrosion products can be attained by replacing pearlitic steels with low-alloy steels having a chromium content of 1.5 to 2.5% for the manufacture of steam pipelines and individual sections of the feedwater path downstream of the deaerator. The results of operation comply with the main conclusions that were made in developing a model for prediction of corrosion and mass transfer in the secondary circuit of a VVER-reactor and corroborate the feasibility of its application in the design and analysis of water chemistry data during operation of the power unit.

Keywords: water chemistry, VVER-1000, VVER-1200, ammonia, ethanolamine, feedwater pH, corrosion-erosion, mass transfer, corrosion products, condensate treatment system, waste recycling, ecology