УДК 621.039.519.2

ПУТИ СОВЕРШЕНСТВОВАНИЯ ВОДНО-ХИМИЧЕСКОГО РЕЖИМА ВТОРОГО КОНТУРА АЭС С ВВЭР-1000

А.В. Шутиков, В.Е. Савченко, Ю.М. Вигранеко, В.А. Хрусталев

Филиал концерна «Росэнергоатом» «Балаковская АЭС», г. Балаково, Саратовской обл.
E-mail: nfl@balaes.ru

Показано, что коррекционная обработка рабочей среды второго контура этаноламином, проводимая наряду с другими мероприятиями, может существенно снизить процесс коррозионных повреждений в парогенераторе, приведет к росту тепловыработки в нем и к возможности работы реактора ВВЭР-1000 на повышенном уровне мощности.

В условиях подготовки к работе энергоблоков АЭС с ВВЭР-1000 на повышенном уровне мощности изменение водно-химического режима (ВХР) второго контура должно быть направлено, прежде всего, в сторону снижения скорости эрозионно-коррозионного износа (ЭКИ) теплообменных трубок парогенератора (ПГ).

Коррозионное состояние теплообменных трубок ПГ зависит от количественного и качественного состава отложений на них. Как правило, причиной повреждения теплообменных труб является недопустимый уровень удельной загрязненности отложениями соединений железа и меди (локально до 500...1000 г/м^2 при допустимой величине 150 г/м^2) [1].

Химические промывки и продувки ПГ приводят к образованию значительных объемов трудно перерабатываемых жидких радиоактивных отходов, требуют дополнительного времени на их проведение, увеличивают дозовые нагрузки персонала, поэтому принятие решения об их проведении должно быть основано на всестороннем анализе состояния поверхностей теплообменных трубок ПГ, их удельной загрязненности и состава отложений.

Сложность поддержания ВХР второго контура связана с применением для оборудования и трубопроводов второго контура различных конструкционных материалов: аустенитные хромоникелевые стали (08Х18Н10Т) углеродистые стали (ст.20, 16 ГС, 10ГН2МФА), медные сплавы (МНЖ 5-1, Л 68). Это не позволяет поддерживать величину pH, соответствующую минимуму скорости коррозии каждого из них, что вынуждает идти на установление «компромиссной» величины и препятствует внедрению перспективных технологий водного режима. Это наглядно видно из рис. 1.

Поскольку в проектах АЭС с ВВЭР первого поколения трубные системы конденсатора турбины и подогреватель низкого давления (ПНД) выполнены из медьсодержащих сплавов, то для второго контура был принят аммиачно-гидразинный ВХР с величиной pH питательной воды 9,0±0,2. При таком ВХР особенно сложной задачей является подавление процессов коррозии-эрозии оборудования и трубопроводов конденсатно-питательного тракта (КПТ), изготовленных из углеродистых сталей и работающих в области влажного пара и двухфазных потоков.

Для действующих энергоблоков АЭС с ВВЭР замена материала трубной системы конденсаторов турбин, подогреватель высокого давления (ПВД) и ПНД на титановые сплавы или нержавеющую сталь является дорогостоящим мероприятием. Однако эти затраты не сравнимы с затратами, связанными с заменой ПГ из-за повреждения теплообменных труб, которые в свою очередь зависят от материала оборудования КПТ и ВХР второго контура. Особенно, если речь идет об обеспечении возможности работы энергоблоков на уровне мощности выше номинальной.

Разработанные и реализуемые в последние годы мероприятия по совершенствованию ВХР второго контура, такие как коррекционная обработка рабочей среды второго контура гидроокисью лития, морфолином, этаноламином, консервация пленкообразующими аминами, наряду с повышением плотности конденсаторов турбин и вакуумной части конденсатного тракта, внедрением автоматического химического контроля могут существенно повлиять на процесс замедления коррозионных повреждений в ПГ.

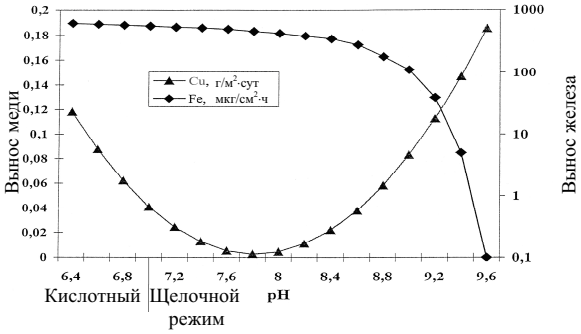

Рис. 1. *Поступление продуктов коррозии железа и меди в питательную воду в зависимости от pH*

Начиная с 90-х гг. XX в. на АЭС с PWR США и ряда других стран (Корея, Южная Африка, Япония) наряду с гидразинно-аммиачным и морфолиновым ВХР начал широко применяться ВХР с использованием высших аминов (этаноламин, диметиламин и триэтаноламин). В настоящее время ВХР с использованием высших аминов (в основном этаноламина и диметиламина) применяется на более чем 80 % АЭС с PWR США. В табл. 1 приведены сравнительные данные по количеству энергоблоков PWR в США с применением органических аминов.

В табл. 2 приведено ожидаемое снижение скорости ЭКИ по сравнению с аммиачным водно-химическим режимом.

Для АЭС с ВВЭР-1000 наиболее привлекательным является ВХР с дозированием этаноламина, так как этаноламин по сравнению с морфолином имеет меньшую молекулярную массу и большую константу диссоциации, и, для получения одинакового значения pH, этаноламина требуется меньше, чем морфолина. К тому же морфолин не производится в России.

Таблица 1. *Количество энергоблоков PWR в США с применением органических аминов для коррекции ВХР второго контура*

Основная добавка для корректировки pH среды второго контура	Дополнительные корректирующие добавки, применяемые в смеси с основной добавкой	1996	1997	2000
Аммиак		13	5	1
Этаноламин		33	26	36
Этаноламин	DMA (диметиламин)	1	2	13
Этаноламин	MPA (метоксипропиламин)	1	4	3
Этаноламин	5AP (5-аминопентанол)	0	1	0
Этаноламин	Морфолин	0	8	1
Морфолин		5	3	3
MPA		6	4	7
DMA	Морфолин	3	3	3
MPA	Морфолин	0	2	0
ВСЕГО:		62	58	67

Таблица 2. *Оценка возможного снижения скорости ЭКИ при этаноламиновом режиме с поддержанием значений pH в питательной воде 9,0 (pH_{25} – значение при температуре 25 °С, pHт – при текущем значении температуры).*

Наименование потока	pH_{25}		pHт		Снижение скорости ЭКИ, разы
	Аммиак	Этаноламин	Аммиак	Этаноламин	
Сепарат СПП	8,41	9,36	5,88	6,58	4,5
Конденсат греющих паров ПВД	8,78	9,14	5,72	5,92	2,1

В настоящее время подготовлено обоснование возможности и эффективности внедрения ВХР второго контура с дозированием этаноламина на АЭС с ВВЭР-1000, с внедрением этаноламинового ВХР второго контура на энергоблоке № 2 Балаковской АЭС.

Недостаток существующего ВХР второго контура заключается в том, что поддержание величины pH питательной воды осуществляется аммиаком, полученным в результате разложения гидразина. Высокая летучесть аммиака, при дополнительном поступлении анионов сильных кислот во второй контур, не обеспечивает величину pHт 5,7...6,0 в объеме парогенераторов. Содержание продуктов коррозии во втором контуре соответствует требованиям нормативной документации, но является достаточно высоким (концентрация железа в питательной воде составляет 6...8 мкг/дм^3, концентрация меди – 2...3 мкг/дм^3).

Это приводит к:

- образованию отложений на теплопередающей поверхности парогенераторов;
- накоплению шлама в определенных зонах ПГ;
- интенсификации коррозионных процессов в зоне скопления шлама;
- необходимости проведения химических промывок парогенераторов,

а также снижает эффективность работы всех теплообменных аппаратов в конденсатно-питательном тракте, в том числе охладителей генератора.

В табл. 3 приведены данные измеренных концентраций продуктов коррозии по потокам второго контура блока № 2 Балаковской АЭС при гидразинно-аммиачном ВХР и расчетных концентраций при переходе на этаноламиновый ВХР.

Даже при достаточно консервативной оценке ожидаемого снижения скорости ЭКИ, можно рассчитывать на 50 % снижение выноса железа в парогенератор. Фактически при испытаниях этаноламинового ВХР на ряде АЭС вынос железа с сепаратом из сепаратора-пароперегревателя (СПП) уменьшился в десять раз.

Таблица 3. *Сравнение измеренных концентраций продуктов коррозии по потокам второго контура блока № 2 Балаковской АЭС при гидразинно-аммиачном ВХР и расчетных концентраций при переходе на этаноламиновый ВХР*

Наименование потока	Гидразинно-аммиачный ВХР	Этаноламиновый ВХР
	Fe, мкг/кг	
Обессоленный конденсат	3,9	3,9
Конденсат за ПНД-4	5,1	3,6
Питательная вода за деаэратором	6,5	2,9
Питательная вода за ПВД	6,2	2,9
Сепарат СПП	8,9	1,9

За годичную кампанию скорость накопления отложений продуктов коррозии на поверхности парогенераторов при гидразинно-аммиачном ВХР (при равномерном распределении отложений и без учета заноса теплообменной поверхности продуктами коррозии в периоды пусков) составляет 11,8 г/м^2, а при переходе на этаноламиновый ВХР – 4,8 г/м^2 (данные Балаковской АЭС).

Расчетные оценки показывают, что переход Балаковской АЭС с существующего низкощелочного гидразинно-аммиачного ВХР на этаноламиновый ВХР позволит:

- выровнять величину pH в потоках второго контура, особенно, в двухфазных средах, и устойчиво поддерживать величину pH питательной воды на уровне 9,0...9,2, а продувочной воды ПГ – на уровне 9,2...9,6;

- снизить процессы эрозии-коррозии оборудования и трубопроводов КПТ, выполненных из углеродистых сталей;
- уменьшить концентрацию продуктов коррозии в питательной воде (до 3 мкг/кг и менее);
- снизить скорость образования отложений продуктов коррозии на теплообменных трубках ПГ;
- снизить повреждаемость теплообменных труб ПГ, что играет решающую роль при обеспечении работы блока на сверхноминальных нагрузках;
- повысить максимальную допустимую мощность генератора по условиям охлаждения (особенно в летний период).

Кроме того, этаноламин гораздо дешевле морфолина и, в отличие от морфолина, как уже отмечалось, выпускается отечественной промышленностью.

При величине pH питательной воды 9,0, что допустимо при этаноламиновом режиме, концентрация железа в питательной воде энергоблока № 2 Балаковской АЭС должна снизиться примерно с 6 до 3 мкг/кг. Добиться такого снижения продуктов коррозии в питательной воде с помощью гидразинно-аммиачного ВХР при существующем наборе конструкционных материалов второго контура невозможно. По опыту применения этаноламинового ВХР скорость коррозии медьсодержащих сплавов в присутствии этаноламина не увеличивается.

Расчетная скорость отложений продуктов коррозии на теплообменной поверхности парогенераторов энергоблока № 2 Балаковской АЭС в аммиачно-гидразинном режиме составляет 1,48 мг/м²·ч, при этаноламиновом – эта величина снизится до 0,6 мг/м²·ч. Соответственно должен возрасти межпромывочный период парогенераторов и уменьшиться среднегодовой сброс жидких радиоактивных отходов.

Для нержавеющих сталей термическое сопротивление окисной пленки не превышает $1\cdot10^{-5}$ м²·К/Вт, т. е. $\Delta t_{ок} << \Delta t_{ст}$ и это сопротивление можно не учитывать ($\Delta t_{ок}$ и $\Delta t_{ст}$ – перепады температуры на окисной пленке и на стенке трубки, соответственно). Однако существенное влияние на величину Δt могут оказать отложения на трубах, имеющие большее термические сопротивления. Например, коэффициент теплопроводности отложений, состоящих из «солей жесткости», равен примерно 0,5 Вт/м·К. При толщине отложений 0,2 мм термическое сопротивление такой пленки равно $40\cdot10^{-5}$ м²·К/Вт, что в 10...20 раз превышает сопротивление металла труб. При тепловом потоке q=(0,1...0,3)·10⁶ Вт/м² $\Delta t_{отл}$=40...120 °С, что для ПГ недопустимо ($\Delta t_{отл}$ – перепад температуры на слое отложений).

В случае планирования работы блока с повышенной тепловой мощностью реакторной установки снижение загрязнений поверхностей ПГ может быть использовано для дополнительной годовой

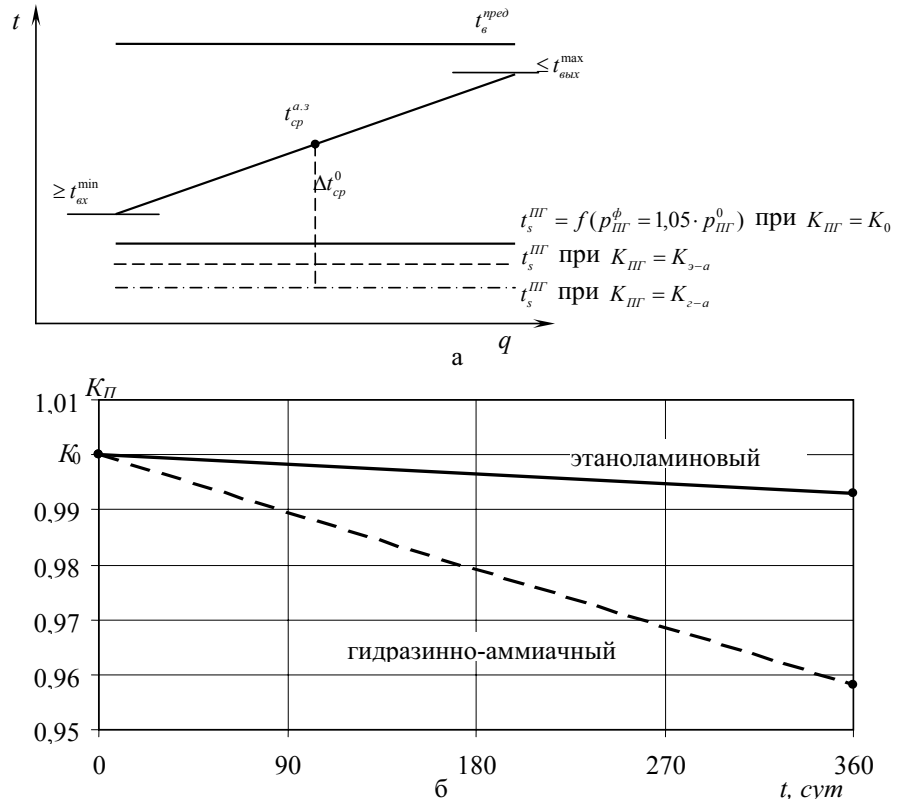

Рис. 2. *Процесс регулирования паропроизводительности ПГ при уровнях выше номинальной (а) и ограничения, накладываемые ВХР из-за снижения $K_{ПГ}$ по условиям отложения продуктов коррозии на трубках ПГ (б)*

выработки энергии. Примем, что процессы регулирования мощности ПГ в сверхноминальном диапазоне, например, при $\bar{Q}=1{,}05$ проводятся при $\bar{D}_{ПГ}\approx\bar{Q}_{ПГ}\approx\bar{p}_{ПГ}=1{,}05\cdot\bar{p}^{0}_{ПГ}$ в случае «чистого» ПГ с осредненным коэффициентом теплопередачи K_0, а при «загрязненных» поверхностях нагрева ПГ – при значениях $K^{з}_{г-а}$ и $K^{з}_{э-а}$ – соответственно по окончании условной годичной кампании с гидразинно-аммиачным и этаноламиновым ВХР. Эти процессы представлены на рис. 2 и описаны формулами (1), (2).

$$Q_{ПГ}=\frac{1}{\frac{1}{\alpha_I}+\frac{\delta_м}{\lambda_м}+\frac{\delta_з}{\lambda_з}+\frac{1}{\alpha_{II}}}\cdot F_{ПГ}\cdot\frac{\Delta t_{рв}}{\ln\left(1+\frac{\Delta t_{рв}}{\Delta t_м}\right)}; \quad (1)$$

$$Q_р=Q_{ПГ}=C^{в}_{рт}\cdot G_{рв}\cdot\Delta t_{рв}. \quad (2)$$

В формулах (1), (2): α_I, α_{II} – коэффициент теплоотдачи от реакторной воды к внутренней поверхности трубок ПГ и от наружной их поверхности котловой воде ПГ, кВт/м²·град; $\lambda_м$, $\lambda_з$ – коэффициенты теплопроводности металла стенки трубок ПГ и слоя отложений продуктов коррозии на трубках, кВт/м·град; $\delta_м$, $\delta_з$ – осредненная толщина стенок трубчатки ПГ и слоя отложений, м; $F_{ПГ}$ – поверхность ПГ, м²; $\Delta t_{рв}$ – подогрев реакторной воды в активной зоне, град; $\Delta t_м$ – минимальный температурный напор в ПГ, град; $G_{рв}$ – расход (нерегулируемый) реакторной воды, кг/с; $C^{в}_{рт}$ – средняя массовая изобарная теплоемкость воды в процессе подогрева в активной зоне, кДж/кг·град.

Из уравнений (1), (2) и *t–q* диаграмм теплообмена в ПГ (рис. 2) следует, что при ухудшении со временем $K^{ср}_{ПГ}$ из-за постепенных отложений на внешней поверхности его трубок, выносов продуктов ЭКИ из конденсатно-питательного тракта, могут наблюдаться ограничения максимальной паропроизводительности парогенераторов.

Формулы (1), (2) можно упростить к виду, более удобному для анализа

$$Q_{ПГ}=\frac{1}{\frac{1}{K_0}+\frac{\delta_з}{\lambda_з}}\cdot F_{ПГ}\cdot(t^{а.з}_{ср}-t^{ПГ}_s)=$$

$$=K^{з}_{г-а}\cdot F_{ПГ}\cdot\Delta t^{з}_{г-а}=K^{з}_{э-а}\cdot F_{ПГ}\cdot\Delta t^{з}_{э-а}. \quad (3)$$

Отсюда, к концу годичной кампании

$$\Delta t^{з}_{э-а}=Q_{ПГ}/F_{ПГ}\cdot K^{з}_{э-а}=Q_{ПГ}\Big/F_{ПГ}\cdot\frac{1}{\frac{1}{K_0}+\frac{\delta^{з}_{э-а}}{\lambda^{з}_{э-а}}}; \quad (4)$$

$$\Delta t^{з}_{г-а}=Q_{ПГ}/F_{ПГ}\cdot K^{з}_{г-а}=Q_{ПГ}\Big/F_{ПГ}\cdot\frac{1}{\frac{1}{K_0}+\frac{\delta^{з}_{г-а}}{\lambda^{з}_{г-а}}}. \quad (5)$$

В формулах (3)–(5): $t^{а.з}_{ср}$ – средняя температура реакторной воды в активной зоне (а.з.), град.; $t^{ПГ}_s$ – температура насыщения котловой воды в ПГ, град; $K^{з}_{э-а}$, $K^{з}_{г-а}$ – средние коэффициенты теплопередачи к концу «условной» годичной кампании с учетом загрязнений и отложений на внешних стенках при этаноламиновом и гидразинно-аммиачном ВХР.

Таблица 4. *Характеристики теплообмена в ПГ при разных ВХР в начале и конце годичной кампании (приближенный оценочный расчет)*

Температуры воды и насыщенного пара и расчетные формулы	Условно «чистый» ПГ при любых ВХР		ПГ в конце годичной кампании $\bar{Q}=1{,}05$ при ВХР:	
	$\bar{Q}=1{,}0$	$\bar{Q}=1{,}05$	Гидразинно-аммиачный	Этаноламиновый
Коэффициент теплопередачи, кВт/м²·град	5,0*	~5,0	4,72	4,88
Температура на входе в активную зону, $t_{вх}$	291	295,15	296,85	295,85
Температура на выходе из активной зоны, $t_{вых}$	321	326,65	328,35	327,35
Средняя температура в активной зоне $t^{а.з}_{ср}=(t_в-t_{вх})/2$	306,0	310,9	312,6	311,6
Обеспечиваемые давление и температура в ПГ: t_s	278,4	281,9	281,9	281,9
p_s, Па	63	66,05	66,05	66,05
Средний арифметический $\Delta t_{ср}=t^{а.з}_{ср}-t_s$	27,6	28,98	30,7	29,69
Примем: $t^{доп}_в\le 328{,}0$ °С				
1. Число суток годичной кампании до достижения $t_в=328$ °С, $T_к$	–	–	294 сут.	365 сут. (нет ограничений)
2. Допустимый уровень мощности при $t^{доп}_в=328{,}0$ °С в конце кампании ($t^{ПГ}_s=f(p^{ПГ}_s)$)	–	–	$\bar{Q}=1{,}04$	$\bar{Q}=1{,}05$ (нет ограничений)
Примем: $t^{доп}_в\le 327{,}0$ °С				
1. Число суток годичной кампании до достижения $t_в=327$ °С, $T_к$	–	–	82 сут.	191 сут.
2. Допустимый уровень мощности при $t^{доп}_в=327{,}0$ °С в конце кампании	–	–	$p^{s}_{ПГ}=62{,}8$ бар $\bar{N}=0{,}996$	$p^{s}_{ПГ}=64{,}9$ бар $\bar{N}=1{,}031$

Примем: λ – коэффициент теплопроводности (средний) для котловой накипи – 0,5...1,0 Вт/м²·К; удельный вес ~$2{,}0\cdot10^3$ кг/м³ при массе отложений за годичную кампанию 11,8 г/м² и 4,8 г/м² при гидразинно-аммиачном и этаноламиновом ВХР. Составляющая $\delta_з/\lambda_з$ по слою отложений понизит к концу годичной кампании исходный $K^0_{ПГ}$ «чистого» ПГ:

$\delta_{г-а}/\lambda_{ср}\approx12\cdot10^{-6}$ м²·К/Вт; $\delta_{э-а}/\lambda_{ср}\approx5\cdot10^{-6}$ м²·К/Вт;

при $K_0=5\cdot10^3$ Вт/м²·К; $1/K_0=2\cdot10^{-4}$ м²·К/Вт;

$K^{з}_{г-а}=4{,}72\cdot10^3$ Вт/м²·К; $K^{з}_{э-а}=4{,}88\cdot10^3$ м²·К/Вт.

Тогда, реальные с учетом текущего загрязнения поверхности коэффициенты теплопередачи в ПГ:

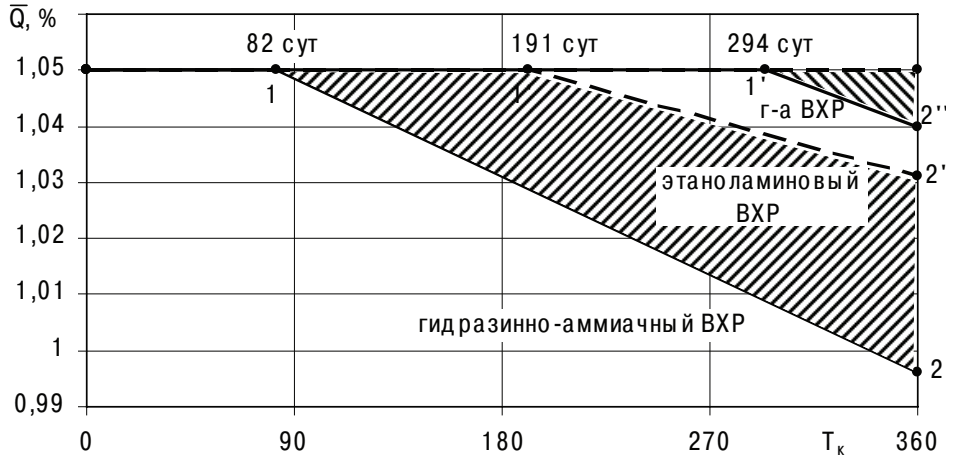

Рис. 3. *Влияние ВХР на ограничения по тепловой мощности парогенератора при работе на исходной нагрузке $\bar{Q}$=1,05 в течение «условной» годичной кампании: —— – гидразинно-аммиачный ВХР; – – – этаноламиновый ВХР*

$$K^{з}_{г-а} = K_0 - \frac{0,28}{365}\cdot T_к = K_0 - \alpha_{г-а}\cdot T_к;$$

$$K^{з}_{э-а} = K_0 - \frac{0,12}{365}\cdot T_к = K_0 - \alpha_{э-а}\cdot T_к, \qquad (6)$$

где $T_к$ – срок в сутках с начала кампании.

В табл. 4 приведены температурные характеристики теплообмена в ПГ для номинального режима и режима повышенной мощности $\bar{Q}$=1,05 для гидразинно-аммиачного и этаноламинового ВХР. Выбран способ регулирования с обеспечением пропуска пара в турбину пропорциональным ростом давления в ПГ, $\bar{p}_{ПГ}$=1,05·$p^{ном}_{ПГ}$.

При расчете приведенных в таблице параметров были использованы следующие расчетные формулы:

$$T_к(t^{доп}_в)_{г-л} = \frac{K_0 - K_0\cdot\Delta t_{ср}\Big/(t^{доп}_в - \frac{1}{2}\cdot\Delta t_в - t^{ПГ}_s)}{\alpha_{г-а}};$$

$$T_к(t^{доп}_в)_{э-л} = \frac{K_0 - K_0\cdot\Delta t_{ср}\Big/(t^{доп}_в - \frac{1}{2}\cdot\Delta t_в - t^{ПГ}_s)}{\alpha_{э-а}};$$

$$t^{ПГ}_{s\ г-а} = t^{доп}_в - \frac{1}{2}\cdot\Delta t_в - \frac{K_0\cdot\Delta t_{ср}}{K_{г-а}};$$

$$t^{ПГ}_{s\ э-а} = t^{доп}_в - \frac{1}{2}\cdot\Delta t_в - \frac{K_0\cdot\Delta t_{ср}}{K_{э-а}}.$$

На данном частном примере видно, что всякое ограничение роста температурного напора в ПГ в условиях тепловой производительности выше $\bar{Q}_{ПГ}$=1,0 однозначно способствует реализации сверхноминальных мощностей энергоблока.

По общей выручке из-за роста выработки при эксплуатации энергоблоков на мощности выше номинального уровня эффект от внедрения этаноламинового ВХР может достигать 180...200 млн р в год при тарифе 600 р/МВт·ч. Это наглядно видно из рис. 3, где линии 1–2 и 1′–2″ соответствуют для выбранного расчетного периода ограничениям по росту температуры воды на выходе из а.з. для сравниваемых ВХР.

В соответствии с данными табл. 4 и рис. 3 при $t^{доп}_в$≤327,0 °С ограничения на мощность ($\bar{Q}$=1,05) начинаются для гидразинно-аммиачного на 83 сутки (т. 1), а для этаноламинового ВХР – на 192 сутки (т. 1′) со снижением $\bar{Q}$ к концу «условной» годичной кампании в первом случае до 0,996·$\bar{Q}_{ном}$ (т. 2), а во втором – 1,046·$\bar{Q}_{ном}$ (т. 2″). При $t^{доп}_в$≤328,0 °С подобные ограничения для этаноламинового режима вообще отсутствуют, а для гидразинно-аммиачного ВХР показаны линией 1′–2″.

Указанный эффект применения этаноламинового режима подтверждается ранее сделанным выводом о существенном повышении мощности энергоблоков АЭС с ВВЭР по условиям теплопроизводительности ПГ при повышении требований к чистоте поверхностей. Однако эффективность этаноламинового режима не ограничивается только ростом тепловыработки ПГ. Пониженные скорости ЭКИ важны для длительных топливных циклов и межпромывочных периодов, особенно, в сочетании с переходом на сверхноминальные нагрузки.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Овчинников Ф.Я., Семенов С.В. Эксплуатационные режимы водоводяных энергетических реакторов. – М.: Энергоатомиздат, 1988 г. – 172 с.

2. Горохов А.К., Драгунов Ю.Г., Лунин Г.Л. и др. Обоснование физической и радиационной частей проектов ВВЭР. – М.: Академкнига, 2004. – 494 с.

Поступила 07.12.2006 г.