

ВОДОПОДГОТОВКА И ВОДНО-ХИМИЧЕСКИЙ РЕЖИМ

АНАЛИЗ ВЕДЕНИЯ ВОДНО-ХИМИЧЕСКОГО РЕЖИМА НА АЭС С ВВЭР-1000 ДО И ПОСЛЕ РЕКОНСТРУКЦИИ ТРУБНОЙ СИСТЕМЫ КОНДЕНСАТОРОВ ТУРБИН

© 2021 г. В. Ф. Тяпков*

*Всероссийский научно-исследовательский институт по эксплуатации атомных электростанций (ВНИИАЭС),
Ферганская ул., д. 25, Москва, 109507 Россия*

**e-mail: vftiapkov@vniiaes.ru*

Поступила в редакцию 02.06.2020 г.

После доработки 14.09.2020 г.

Принята к публикации 21.10.2020 г.

Требования к повышению надежности, безопасности и экономичности атомных электростанций, а также увеличению срока службы основного оборудования АЭС до 60 лет приводят к необходимости внедрения новых и совершенствования имеющихся технологий ведения водно-химических режимов. Одно из направлений такого совершенствования – вывод из эксплуатации оборудования и трубопроводов из медьсодержащих сплавов. Для действующих АЭС с ВВЭР-1000 АО “Концерн Росэнергоатом” была разработана и реализована программа замены трубной системы конденсаторов турбин на таковую из нержавеющей сталей или титановых сплавов. Такая замена оборудования II контура из медьсодержащих сплавов была направлена на обеспечение безопасной и надежной работы парогенератора (ПГ) и продление его остаточного ресурса. Реализация программы значительно повысила надежность работы турбин и оборудования конденсатно-питательного тракта, обеспечила присосы охлаждающей воды на уровне мировых значений. Трубная система конденсаторов турбин АЭС для охлаждающей воды с низкой или средней минерализацией изготавливается из нержавеющей стали, а для охлаждающей воды с высокой минерализацией – из титанового сплава. В данной статье выполнен анализ ведения водно-химического режима на АЭС с ВВЭР-1000 до и после реконструкции трубной системы конденсаторов турбин. Расчеты и анализ ведения ВХР, представленные в статье, выполнялись по измеренным концентрациям примесей в “солевых” отсеках ПГ, так как содержание примесей в питательной воде и конденсате, как правило, составляло менее 1 мкг и находится на нижнем пределе чувствительности применяемых методик и приборов.

Ключевые слова: водно-химический режим, конденсаторы турбин, присосы охлаждающей воды, нормы качества воды, конденсата и пара, блочные обессоливающие установки

DOI: 10.1134/S0040363621050118

В соответствии с [1] на энергоблоках АЭС с ВВЭР-1000, имеющих в своем составе оборудование, изготовленное из медьсодержащих сплавов, предусматривается поддержание во II контуре водно-химического режима с коррекционной обработкой рабочей среды морфолином и гидразин-гидратом (морфолиновый ВХР) либо этаноламинном и гидразин-гидратом (этаноламиновый ВХР).

Для энергоблоков АЭС с ВВЭР-1000, не имеющих в своем составе оборудования, изготовленного из медьсодержащих сплавов, рекомендуется либо аммиачно-этаноламиновый режим с повышенными значениями рН питательной воды (до 9.7) с коррекционной обработкой рабочей среды гидразином, этаноламином и аммиаком, либо аммиачно-морфолиновый режим также с повышенными значениями рН питательной воды (до

9.7) с коррекционной обработкой рабочей среды гидразином, морфолином и аммиаком.

До 2012 г. все действующие энергоблоки АЭС с ВВЭР-1000 были оснащены конденсаторами с трубной системой из медно-никелевого сплава МНЖ-5-1. Присосы охлаждающей воды в конденсаторах турбины составляли в среднем от 10 до 20 дм³/ч на Балаковской, Ростовской и Нововоронежской АЭС и от 200 до 400 дм³/ч на Калининской АЭС. Обеспечить более высокую герметичность конденсаторов на длительный период эксплуатации не удавалось. Мероприятия по поиску и глушению поврежденных трубок конденсаторов требовали много времени, что в свою очередь приводило к необходимости частичной разгрузки энергоблоков. В этих условиях для снижения концентраций солевых примесей (на-

Таблица 1. Морфолиновый/этаноламиновый (М/ЭТА) ВХР. Нормы качества питательной воды ПГ

Диагностический показатель	Допустимое значение нормируемого показателя М/ЭТА ВХР	
	нормируемого	диагностического
Удельная электрическая проводимость Н-катионированной пробы $\chi_{\text{Н}}$, мкСм/см	$\leq 0.3/\leq 0.3$	–
рН	–	(8.9–9.3)/(9.0–9.2)
Концентрация, мкг/дм ³ :		
кислорода	$\leq 5.0/\leq 5.0$	–
железа	–	$\leq 10/\leq 0$
меди	–	$\leq 2.5/\leq 2.5$
гидразина	–	$\geq 10/\geq 10$
нефтепродуктов	–	$\leq 50/\leq 50$
Концентрация морфолина/этанолamina, мг/дм ³	–	(2.5–4.5)/(0.8–1.2)

Примечание. Прочерк означает, что данный показатель не нормируется.

Таблица 2. Морфолиновый/этаноламиновый ВХР. Нормы качества продувочной воды парогенераторов из “солевого” отсека

Диагностический показатель	Допустимое значение нормируемого показателя М/ЭТА ВХР	
	нормируемого	диагностического
Удельная электрическая проводимость Н-катионированной пробы $\chi_{\text{Н}}$, мкСм/см	$\leq 5/\leq 5$	–
рН	–	(8.5–9.4)/(9.0–9.7)
Концентрация, мкг/дм ³ :		
натрия	$\leq 100/\leq 100$	–
хлорид-ионов	$\leq 100/\leq 100$	–
сульфат-ионов	$\leq 200/\leq 200$	–

Примечание. Прочерк означает, что данный показатель не нормируется.

трия, кальция, магния, хлоридов, сульфатов), поступающих с охлаждающей водой в рабочую среду П контура, блочная обессоливающая установка (БОУ) постоянно находилась в работе.

В настоящее время на энергоблоках № 1, 2 Ростовской АЭС применяется ВХР с дозированием морфолина и гидразин-гидрата, на энергоблоках № 1–4 Балаковской АЭС, на энергоблоках № 1–3 Калининской АЭС и энергоблоке № 5 Нововоронежской АЭС во П контуре используется ВХР с дозированием этаноламина и гидразин-гидрата. На энергоблоках № 3, 4 Ростовской АЭС проектом был предусмотрен аммиачно-морфолиновый ВХР с повышенными до 9.7 значениями рН питательной воды с коррекционной обработкой рабочей среды гидразином, морфолином и аммиаком. На энергоблоке № 4 Калининской АЭС ведется аммиачно-этаноламиновый ВХР с повышенными

значениями рН. Нормы качества питательной воды, продувочной воды и диагностические показатели качества конденсата турбин и насыщенного пара ПГ АЭС с ВВЭР-1000 для этаноламинового и морфолинового ВХР в соответствии с требованиями [1] приведены в табл. 1–3.

Концентрации этаноламина и морфолина в питательной воде энергоблоков рассчитаны специалистами ВНИИАЭС при обосновании данных режимов таким образом, чтобы в водяном объеме парогенераторов была обеспечена щелочная среда. Наличие щелочной среды в объеме ПГ подтверждается результатами расчетов значений высокотемпературного рН, в “солевом” отсеке ПГ при максимальных концентрациях примесей в его объеме. Значения рН, в продувочной воде ПГ рассчитывались с помощью программы Multeq IPR1.

Таблица 3. Диагностические показатели качества конденсата турбин и насыщенного пара ПГ

Диагностический показатель	Контрольный уровень показателя	
	конденсат турбины	насыщенный пар
Удельная электрическая проводимость Н-катионированной пробы χ_{H} , мкСм/см	≤ 0.3	≤ 0.3
Концентрация, мкг/дм ³ :		
кислорода	≤ 30	—
натрия	≤ 1.5	—

Примечание. Прочерк означает, что данный показатель не нормируется.

Ведение этаноламинового и морфолинового ВХР обеспечивает необходимые условия безопасной эксплуатации оборудования ПГ со стороны П контура благодаря устойчивому поддержанию высокотемпературного рН, в щелочной области.

При ведении этаноламинового и морфолинового ВХР П контура снижается вынос железа с питательной водой в ПГ, уменьшается удельная загрязненность трубной системы ПГ, снижается риск образования зон с ухудшенной циркуляцией водной среды. Перевод энергоблоков АЭС с ВВЭР-1000 на ВХР с дозированием органических аминов позволил снизить поступление продуктов коррозии в объем парогенераторов и уменьшить удельную загрязненность теплообменных трубок (ТОТ) и, как следствие, опасность коррозионных повреждений в результате снижения поступления коррозионно-агрессивных примесей после замены трубной системы конденсаторов. В период с 2010 по 2018 г. концентрация железа в питательной воде ПГ на энергоблоках АЭС находилась в интервале 1.1–3.9 мкг/дм³ при среднем значении 2.3 мкг/дм³.

По результатам контроля удельной загрязненности имеющиеся отложения на ТОТ ПГ на действующих энергоблоках АЭС с ВВЭР-1000 составили от 20 до 80 г/м² (предельное нормируемое значение 100 г/м²). Скорость роста отложений составляет от 4 до 8 г/(м² · год).

Расчетная удельная загрязненность ТОТ ПГ, вычисленная по количеству продуктов коррозии, вымытых из ПГ при химических промывках, близка к загрязненности, определенной путем отбора проб отложений. Оба метода имеют погрешность, но по результатам визуального и телевизионного контроля можно считать, что реальные отложения на ТОТ не превышают полученных расчетных значений.

Результаты токовихревого контроля (ВТК) и количество заглушенных ТОТ подтверждают повышение уровня эксплуатации парогенераторов. Внедрение ВХР с дозированием органических

аминов позволило значительно снизить поступление продуктов коррозии конструкционных материалов в объем парогенераторов, уменьшить скорость коррозионно-эрозионного износа трубопроводов и оборудования конденсатно-питательного тракта, а также стабильно поддерживать высокотемпературный рН, в щелочной области [2]. При этом отсутствуют условия, приводящие к упариванию коррозионно-агрессивных примесей в отложениях.

В табл. 4 приведены концентрации нормируемых солевых примесей в продувочной воде ПГ на энергоблоках при дозировании этаноламина и морфолина в 2012–2013 гг. Значения концентраций получены до замены конденсаторов, при повышенных присосах охлаждающей воды и очистке от 25 до 50% потока турбинного конденсата на БОУ. В этой таблице представлены также значения электрической проводимости, рН при комнатной температуре, данные расчета высокотемпературного рН, и концентрации неопределяемых анионов в пересчете на ацетаты.

При очистке до 50% потока турбинного конденсата массовая концентрация хлорид-ионов в продувочной воде ПГ была ниже 100 мкг/дм³, а концентрация сульфат-ионов превышала 100 мкг/дм³.

Повышенная концентрация натрия в продувочной воде ПГ в указанный период обусловлена вымыванием натрия из катионита фильтров смешанного действия (ФСД) после перевода его в морфолиновую или этаноламиновою форму. Насыщение катионита морфолином или этаноламином происходит через 8–10 сут работы. Таким образом, концентрация натрия на выходе ФСД превышала ее значение на входе на протяжении практически всего фильтроцикла ФСД. Следует отметить, что эффективность очистки по хлорид- и сульфат-ионам при этом оставалась удовлетворительной. Значения высокотемпературного рН, продувочной воды ПГ близки или равны нейтральному значению 5.61 при температуре 300°С.

Таблица 4. Качество продувочной воды ПГ на энергоблоках АЭС с ВВЭР-1000 в период с 2012 по 2013 г.

Энергоблок № 1 АЭС	Год	Na, мкг/дм ³	M/ЭТА, мг/дм ³	Cl ⁻ , мкг/дм ³	SO ₄ ²⁻ , мкг/дм ³	χ _H , мксм/см	Ацетаты, мкг/дм ³	pH ₂₅	pH _t
Ростовской	2012	35	3.41	24	54	1.56	133	8.71	5.92
	2013	51	3.47	33	75	1.85	127	8.74	5.94
Балаковской	2012	39	4.00	22	95	2.00	131	9.38	6.09
	2013	14	5.36	28	32	1.32	146	9.44	6.18
Калининской	2012	42	22.0	33	55	1.95	192	9.03	5.86
	2013	48	5.13	39	59	2.30	236	9.54	6.16

В период с 2012 по 2016 г. на всех энергоблоках с ВВЭР-1000 была выполнена замена трубной системы конденсаторов на трубы из нержавеющей стали TP 316L или титановые сплавы BT1-0. Применяемые при реконструкции трубных систем конденсаторов титановый сплав или нержавеющая сталь имеют меньшую теплопроводность, чем исходный медьсодержащий сплав. В связи с этим ожидаемое ухудшение вакуума в конденсаторах было компенсировано уменьшением толщины стенки теплообменных трубок с 1 мм для сплава МНЖ5-1 до 0.5 мм для титанового сплава и нержавеющей стали, а также снижением парового сопротивления в новых трубных пучках, спроектированных по современным технологиям. Присосы охлаждающей воды в конденсаторах турбин на энергоблоках Балаковской АЭС и энергоблоке № 1 Ростовской АЭС составили от 1.0 до 2.5 дм³/ч. На энергоблоках Калининской АЭС стабилизировать присосы охлаждающей воды на минимальном уровне пока не удается (табл. 5).

В качестве примера на рисунке показаны присосы охлаждающей воды на энергоблоках Ростовской АЭС в 2019 г. Поступление примесей в ПГ с охлаждающей водой (натрия, хлорид- и сульфат-ионов и т.д.) на этой АЭС снизилось в среднем от 8 до 10 раз.

Эксплуатационные данные по качеству продувочной воды ПГ за период эксплуатации с 2016 по 2018 г. представлены в табл. 6.

Значительное снижение присосов охлаждающей воды в конденсаторах турбин позволило:

Таблица 5. Присосы охлаждающей воды, дм³/ч, на энергоблоках № 1 и 2 Калининской АЭС

Энергоблок	2016 г.	2017 г.	2018 г.
№ 1	42	4.2	11.9
№ 2	127	3.3	2.9

отключить фильтры ФСД очистки конденсата турбины для снижения поступления солевых примесей с присосами охлаждающей воды;

снизить в продувочной воде ПГ концентрацию коррозионно-агрессивных примесей (хлорид- и сульфат-ионов) до нескольких микрограмм на 1 дм³;

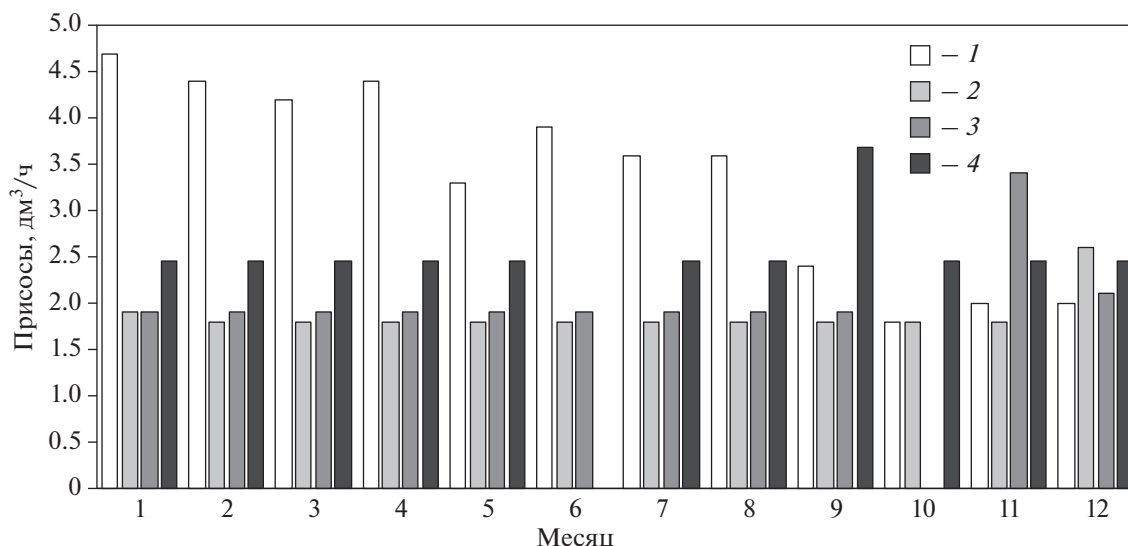
исключить опасность концентрирования (упаривания) агрессивных примесей в зонах с ухудшенной циркуляцией среды;

улучшить условия работы фильтров установки очистки продувочной воды ПГ;

снизить объем сбросных вод в окружающую среду путем сокращения числа регенераций фильтров БОУ.

Уплотнение конденсаторов на энергоблоках с ВВЭР-1000 позволило не использовать блочные обессоливающие установки основную часть времени эксплуатации. Подключение фильтров БОУ выполняется при пусках энергоблоков после ремонтов на 4–5 дней с производительностью, сниженной до 50% проектной, а в отдельные периоды эксплуатации энергоблоков БОУ подключается с производительностью до 25% проектного значения с целью снизить концентрации аммиака, карбонат- и ацетат-ионов. Такой режим эксплуатации ФСД БОУ исключает дополнительное поступление натрия и сульфат-ионов в рабочую среду II контура как с отмывочными и регенерационными водами БОУ, так и путем вытеснения натрия из катионита после его перевода в аминок форму.

Основной источник попадания сульфатов в конденсат связан с их поступлением с ФСД БОУ по механизму “перекрестного загрязнения” катионита анионитом: при разделении шихты на фильтрах-регенераторах часть анионита попадает в катионит [3].



Присосы охлаждающей воды на энергоблоках Ростовской АЭС в 2019 г.
Номера столбиков соответствуют номерам энергоблоков

Анионит, находящийся в катионите, при регенерации катионита серной кислотой полностью переводится в бисульфатную форму. Затем при смешении катионита и анионита в шихте ФСД анионит будет находиться в смешанной гидроксильно-бисульфатной форме. Причем чем хуже произошло разделение, тем больший процент смолы будет иметь бисульфатную форму:

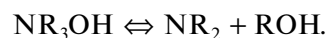


Анионит в бисульфатной форме устойчив только при низких значениях pH. При обработке анионита конденсатом с более высоким значением pH

происходит процесс с высвобождением серной кислоты



По мере старения сильноосновного анионита в нем образуются слабоосновные группы (до 20% общего числа обменных групп)



Слабоосновные группы являются анионообменниками только в условиях низких значений pH, т.е. при “перекрестном загрязнении” катионита анионитом в условиях регенерации серной кислотой группы OH^- замещаются на группы SO_4^{2-} .

Таблица 6. Качество продувочной воды ПГ на энергоблоках АЭС с ВВЭР-1000 в период с 2016 по 2018 г.

Энергоблок № 1 АЭС	Год	Na, мкг/дм ³	М/ЭТА, мг/дм ³	Cl ⁻ , мкг/дм ³	SO ₄ ²⁻ , мкг/дм ³	хН, мкСм/см	Ацетаты, мкг/дм ³	pH ₂₅	pH _l
Ростовской	2016	6	3	14	0.93	116	8.76	5.83	2.06
	2017	10	5	12	0.85	104	8.80	5.85	2.16
	2018	17	4	17	0.95	114	8.84	5.89	2.51
Балаковской	2016	6	8	17	0.63	57	9.25	6.10	3.46
	2017	4	7	20	0.76	79	9.40	5.88	5.67
	2018	5	11	17	0.61	50	9.28	6.15	5.67
Калининской	2016	8	2	15	1.19	155	9.48	6.22	6.18
	2017	6	1	9	0.85	139	9.43	6.21	5.57
	2018	7	2	7	0.75	91	9.53	6.20	5.29

Таблица 7. Среднегодовой состав охлаждающей воды на АЭС с ВВЭР-1000 в 2017 г.

Показатель	Ростовская АЭС	Калининская АЭС	Балаковская АЭС
Жесткость, мг-экв/дм ³	9.2	3.3	9.65
Щелочность, мг-экв/дм ³	5.4	2.9	5.60
Концентрация, мг/дм ³ :			
кислорода	38.3	12.5	Н.д.
натрия	172.5	9.5	212.0
хлора	169.6	7.8	210.0
SO ₄	340.2	26.8	366.0

Примечание. Н.д. – нет данных.

При подключении фильтра в работу при более высоких значениях рН сульфированные слабоосновные группы гидролизуются и выделяют серную кислоту.

Расчетные значения высокотемпературного водородного показателя рН_г, приведенные в табл. 6 при низких концентрациях примесей в продувочной воде ПГ, значительно выше полученных до модернизации конденсаторов турбин (см. табл. 4).

При проектировании предполагалось, что при отключенных фильтрах БОУ соотношение массовых концентраций примесей в продувочной воде ПГ будет близко к соотношению этих примесей в охлаждающей воде, приведенных в табл. 7. Однако имеются заметные расхождения в соотношениях примесей в продувочной и охлаждающей воде. При низких концентрациях примесей в рабочей среде II контура незначительные изменения в качестве очищенного конденсата после ФСД БОУ, подпиточной воде, очищенной продувочной воде после установки очистки могут привести к расхождениям в соотношениях примесей в продувочной и охлаждающей воде. Качество продувочной воды ПГ при низких значениях присосов охлаждающей воды в конденсаторах турбин будет определяться качеством очистки водных сред на установках ионообменной очистки технологических сред: БОУ, установке очистки продувочной воды и водоподготовительных установках (ВПУ). Значительные отклонения концентраций примесей в продувочной воде ПГ от аналогичных показателей в охлаждающей воде должны служить поводом для анализа возможного изменения состава охлаждающей воды и эффективности работы водоподготовительных установок.

ВЫВОДЫ

1. Модернизация конденсаторов турбин с заменой трубной системы, выполненной из медьсодер-

жащих сплавов, на системы из нержавеющей стали и титановых сплавов позволила кардинально изменить состояние водно-химического режима на АЭС с ВВЭР-1000.

2. После установки в конденсаторах трубной системы, изготовленной из коррозионно-стойких материалов, присосы охлаждающей воды снизились в 10 раз. За этим последовали следующие положительные изменения, связанные с ведением ВХР II контура АЭС с ВВЭР-1000:

отпала необходимость в проведении очистки конденсата турбины на ФСД БОУ для снижения поступления в ПГ солевых примесей с присосами охлаждающей воды;

существенно уменьшилась концентрация коррозионно-агрессивных примесей в продувочной воде ПГ;

практически исключена опасность концентрирования агрессивных примесей в зонах с ухудшенной циркуляцией среды;

улучшились условия работы фильтров установки очистки продувочной воды ПГ;

снизился объем сбросных вод в окружающую среду благодаря сокращению числа регенераций ФСД БОУ;

сократились затраты на закупку реагентов и ионообменных смол.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **СТО 1.1.1.07.003.0818-2016.** Водно-химические режимы второго контура АЭС с ВВЭР-1000. Нормы качества рабочей среды и средства их обеспечения.
2. **Тяпков В.Ф.** Ведение водно-химического режима II контура АЭС с ВВЭР на энергоблоках с отсутствием медьсодержащих сплавов // Теплоэнергетика. 2014. № 7. С. 42–47. <https://doi.org/10.1134/S0040363614070108>
3. **Тяпков В.Ф.** Проблемы и пути совершенствования очистки турбинного конденсата энергоблоков АЭС с ВВЭР // Теплоэнергетика. 2010. № 5. С. 39–44.

Analysis of the Water Chemical Regime at an NPP with a VVER-1000 before and after Reconstruction of the Turbine Condenser's Tube System

V. F. Tyapkov*

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

**e-mail: vftiapkov@vniiaes.ru*

Abstract—Requirements for improving the reliability, safety, and efficiency of nuclear power plants, as well as increasing the service life of the main NPP equipment up to 60 years, leads to the need to introduce new and improve existing technologies for maintaining water-chemical regimes. One of the directions of such improvement is the decommissioning of equipment and pipelines made of copper-containing alloys. For the operating NPPs with VVER-1000, AO Rosenergoatom Concern developed and implemented a program to replace the turbine condenser's tube system with one made of stainless steels or titanium alloys. Such replacement of the equipment of the secondary circuit made of copper-containing alloys was aimed at ensuring the safe and reliable operation of the steam generator (SG) and extending its residual life. The implementation of the program has significantly increased the reliability of the turbines and equipment of the condensate-feed tract and provided the suction of cooling water at the level of worldwide values. The condenser's tube system of NPP turbines for cooling water with low- or medium salinity is made of stainless steel, while it is made of titanium alloy for cooling water with high salinity. This article analyzes the water chemistry regime at NPPs with a VVER-1000 before and after the reconstruction of the turbine condenser's tube system. The calculations and analysis of the water chemistry management presented in the article were carried out according to the measured concentrations of impurities in the "salt" sections of the SG, since the content of impurities in the feed water and condensate, as a rule, was less than 1 μg and is at the lower limit of sensitivity of the methods and devices used.

Keywords: water chemistry, turbine condensers, cooling water suction cups, water, condensate and steam quality standards, modular demineralization plants