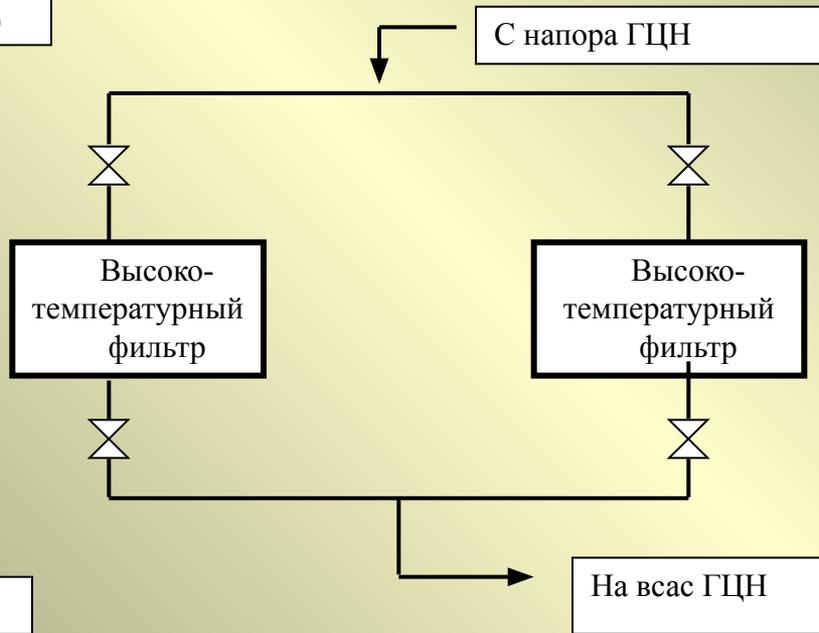


Водно-химический режим должен быть организован таким образом, чтобы обеспечивалась целостность защитных барьеров (оболочек тепловыделяющих элементов и границ контура теплоносителя) и требования радиационной безопасности. Надежность работы любого элемента теплоэнергетического оборудования определяется взаимным влиянием трех факторов:

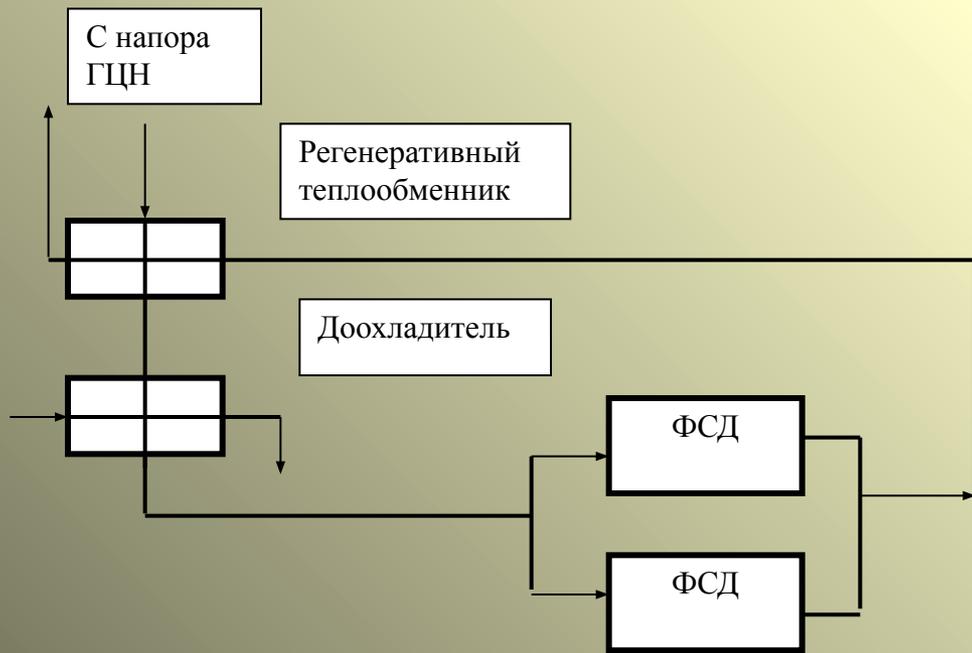
- Конструкция аппарата
- Конструкционный материал
- Водно-химический режим
(коррозионная агрессивность теплоносителя)

Водно-химический режим первого контура в проектах АЭС с ВВЭР

а)

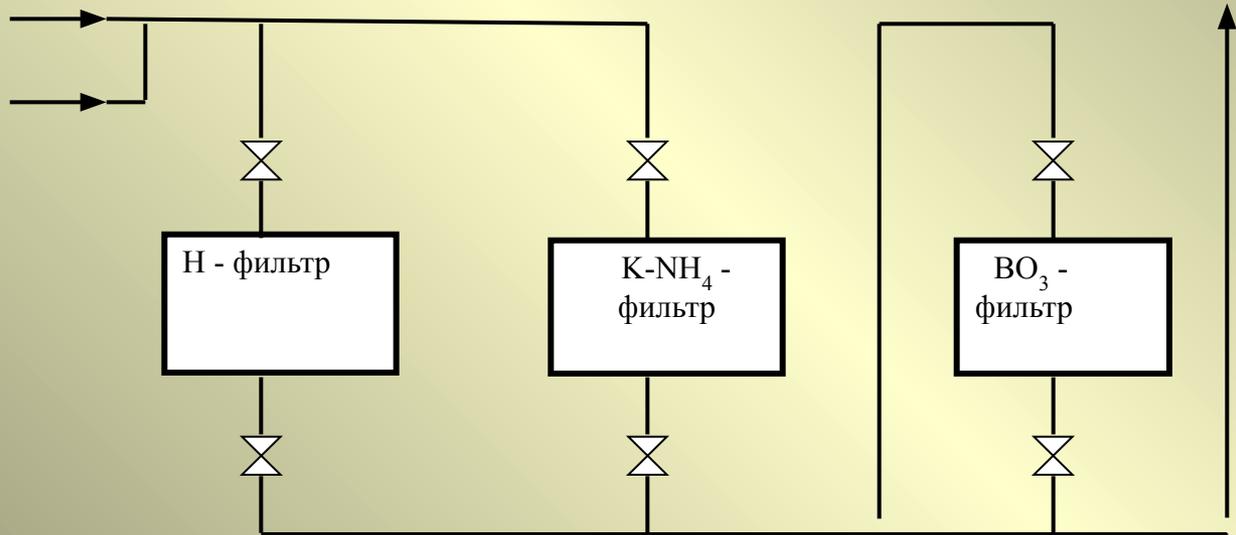


б)



От насоса орг. протечек
и доохладителя
продувки I контура

В деаэрактор
подпитки I контура



Водно-химический режим первого контура должен обеспечивать:

- - подавление образования окислительных продуктов радиолиза при работе на мощности;
- - коррозионную стойкость конструкционных материалов оборудования и трубопроводов в течение всего срока эксплуатации энергоблока;
- - минимальное количество отложений на поверхностях тепловыделяющих элементов активной зоны реактора и теплообменной поверхности парогенераторов;
- - минимизацию накопления активированных продуктов коррозии;
- - минимальное количество радиоактивных технологических ОТХОДОВ.

Подавление образования окислительных продуктов радиолита обеспечивается поддержанием концентрации водорода в пределах допустимого диапазона посредством непрерывного или периодического дозирования аммиака, радиолитически разлагающихся с образованием водорода и азота.

- **Аммиак в теплоносителе служит источником внутриконтурного водорода, который связывает кислород, поступающий в контур с подпиточной водой и подавляет радиолитический кислород, образующийся в активной зоне реактора.**
- **Существующее до сих пор мнение об образовании водорода в условиях реакторного контура только за счет радиационного разложения аммиака не совсем точно. При повышенных температурах аммиак подвергается термическому разложению.**
- **Расчеты показали, что при температурах более 225°C начинается заметное термическое разложение аммиака.**

На АЭС ТОИ предлагается реализовать водородно-калиевый ВХР.

Водородно-калиевый ВХР имеет ряд преимуществ по сравнению с аммиачно-калиевым:

Позволяет быстро установить необходимую концентрацию водорода в теплоносителе, т.к. дозируется непосредственно водород. Отсутствует продолжительный временной интервал установления необходимой концентрации водорода, который имеет место при аммиачно-калиевом ВХР за счет радиолитического разложения аммиака. Данное обстоятельство облегчает эксплуатацию АЭС при работе в маневренных режимах.

Отпадает необходимость контроля массовой концентрации аммиака в теплоносителе первого контура, сокращается дозовая нагрузка на персонал химического цеха и общее количество выполняемых измерений.

За счет отсутствия образования радиолитического азота отпадает необходимость его утилизации, значительно уменьшается суммарный объём газовых сдувок.

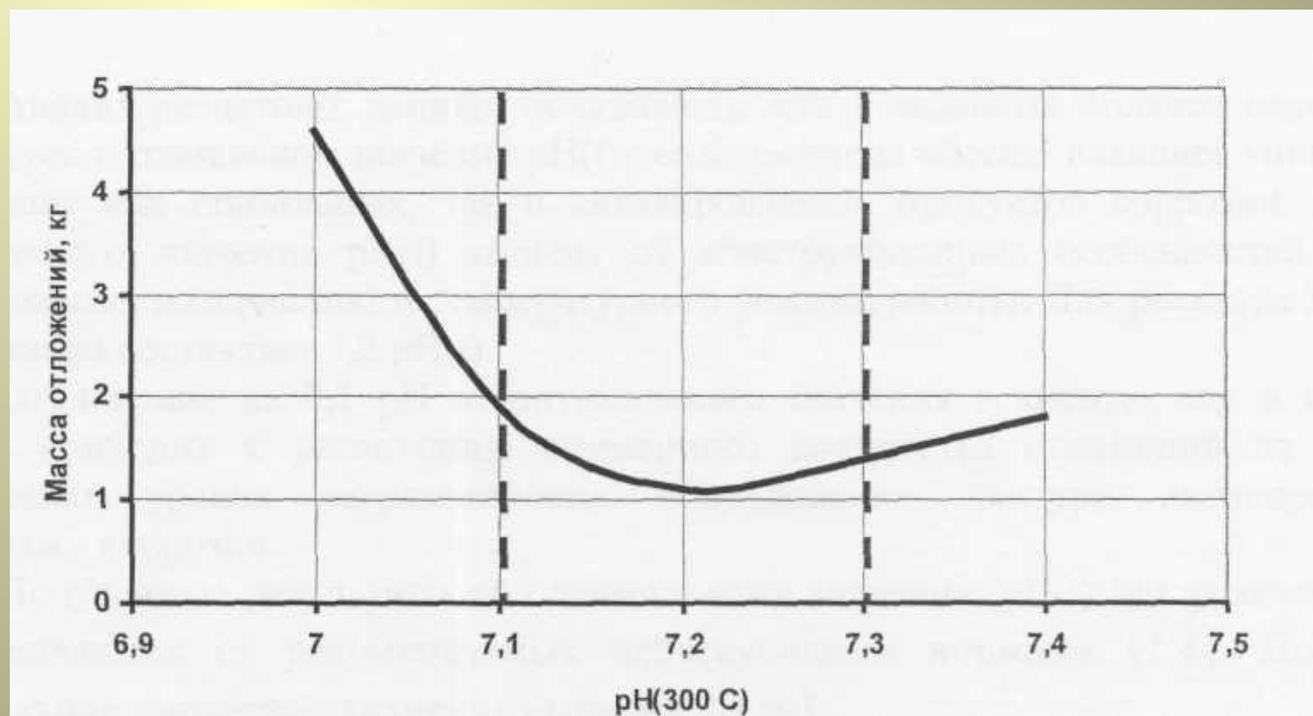
Исчезают затраты на ежегодные поставки 25% раствора аммиака.

Ежегодные эксплуатационные затраты на переработку образующихся при ведении штатного аммиачно-калийного водно-химического режима жидких аммиак-содержащих радиоактивных отходов

Активная зона. На поверхностях формируются в основном кристаллы магнетита Fe_3O_4 , в которых ионы Fe^{2+} и Fe^{3+} частично замещаются двух- и трехвалентными ионами других металлов: Ni^{2+} , Co^{2+} , Cr^{2+} , Mn^{2+} , Mo^{3+} и т.п.

Большинство исследователей склоняются к выводу, что основными соединениями, контролирующими процессы генерации и массопереноса активности в активной зоне, являются магнетит Fe_3O_4 и нестехиометрические (смешанные) никельсодержащие шпинели типа $\text{Ni}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$.

Данные расчетов по программе РНЦ «КИ»



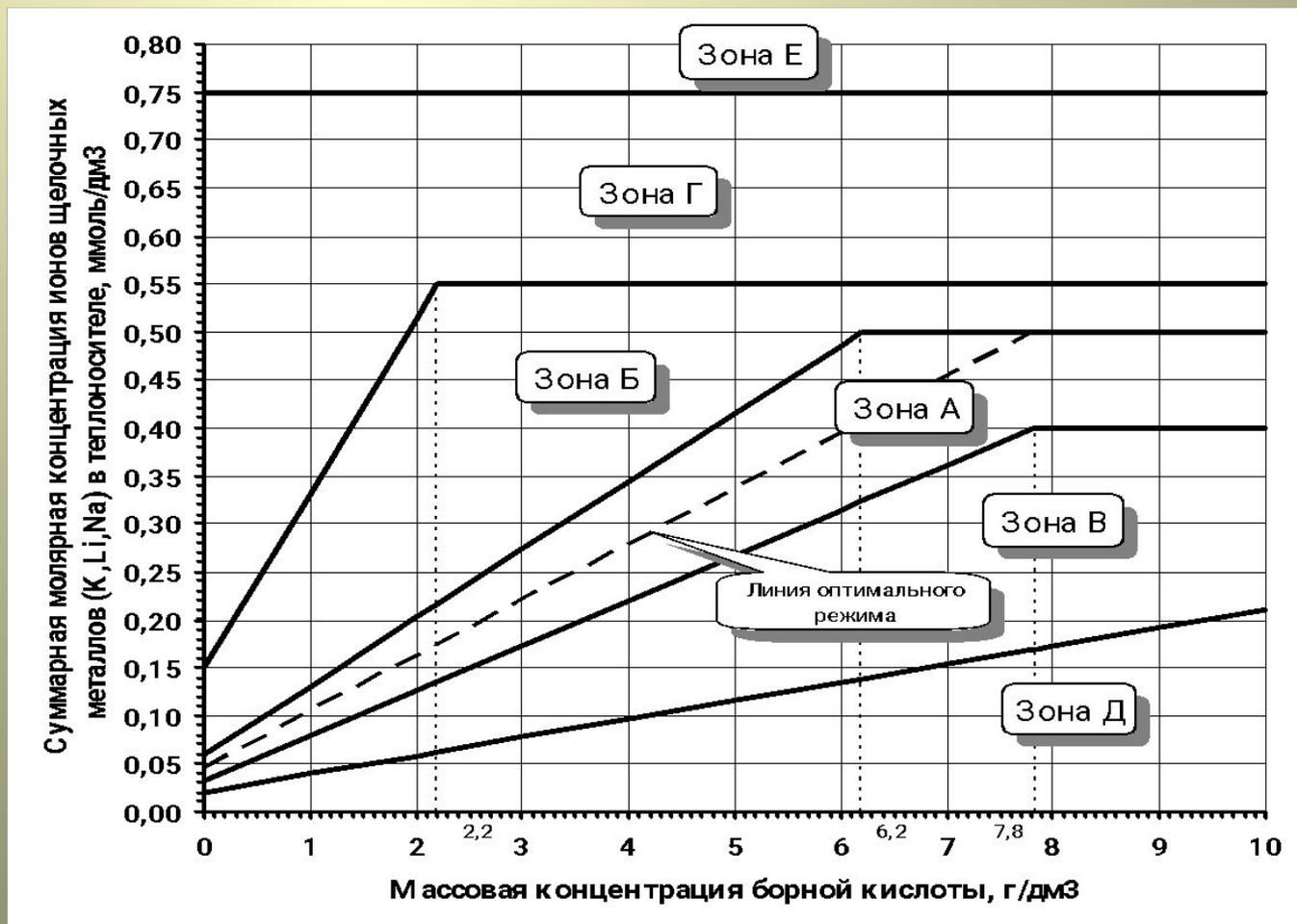
Влияние pH_t на накопление отложений продуктов коррозии на поверхностях топливных кассет реактора ВВЭР

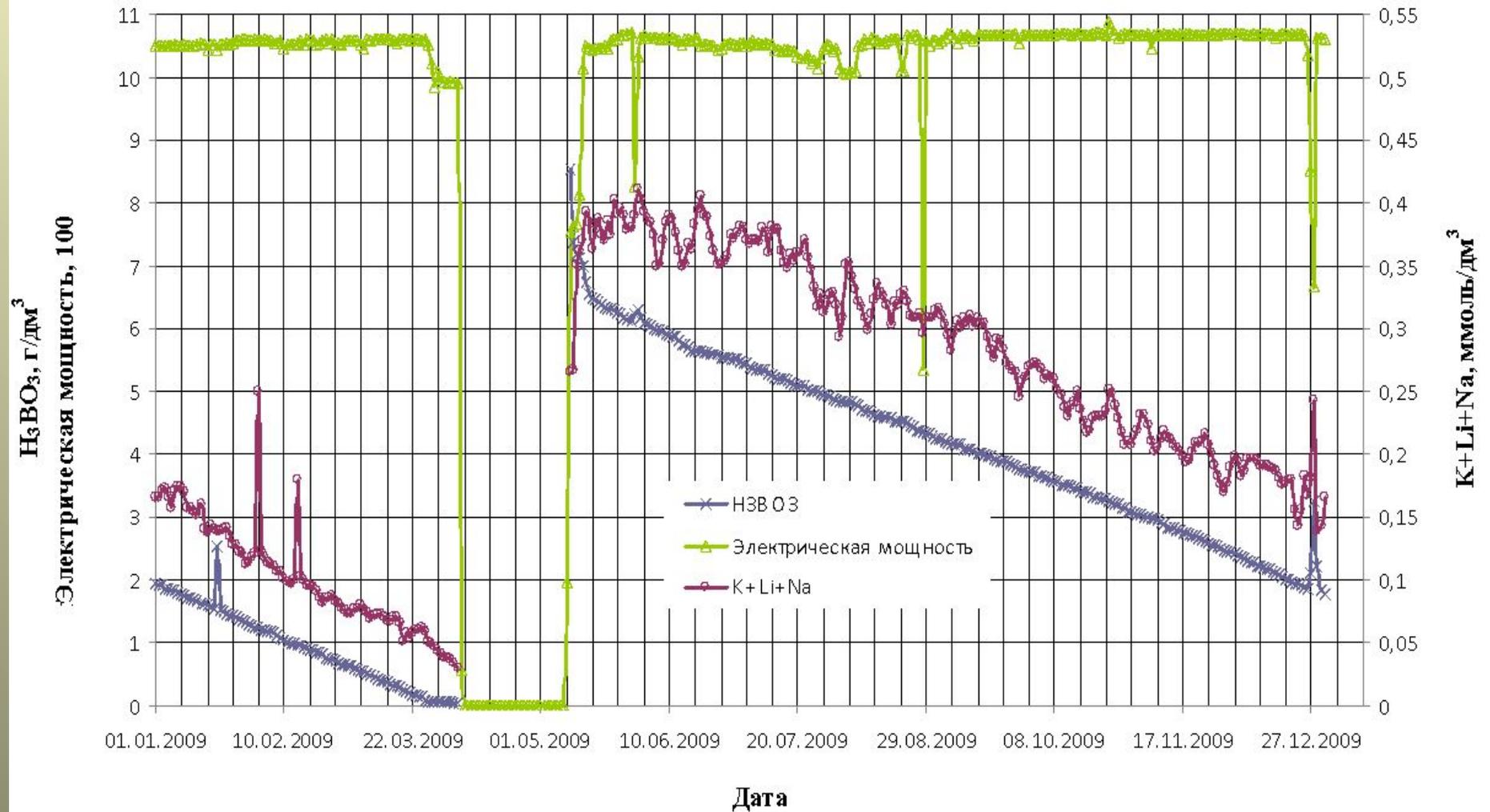
Для АЭС с ВВЭР-1000 принят режим регулирования реактивности реактора путем добавления в циркулирующую воду раствора борной кислоты H_3BO_3 . При работе блока на мощности концентрация борной кислоты изменяется приблизительно от 8 до 0 г/кг. При остановленном реакторе концентрация борной кислоты в контуре составляет 8-20 г/кг. Гидроксид калия. Для оценки значений $pH(t)$ теплоносителя, корректируемых в реальных условиях вводом в контур гидроксида калия КОН, рассматривалась система $H_2O - H_3BO_3 - КОН$. При термодинамическом моделировании сумма концентраций щелочных металлов заменялась эквивалентной концентрацией калия, так как степени диссоциации соединений LiOH, NaOH и КОН при температурах порядка 300оС достаточно близки друг к другу (различия в значениях $pH(320)$ создаваемых, например, LiOH и КОН, не превышают 0.015 единиц pH).

Коррозионная стойкость конструкционных материалов оборудования и трубопроводов в течение всего срока эксплуатации энергоблока обеспечивается за счет поддержания концентраций коррозионно-агрессивных примесей в заданных пределах.

Снижение интенсивности процессов роста отложений на теплопередающих поверхностях и накопления активированных продуктов коррозии на поверхностях оборудования первого контура при работе на мощности обеспечивается поддержанием суммарной молярной концентрации ионов щелочных металлов (калия, лития и натрия) в соответствии с оптимальной координирующей зависимостью ее от текущей концентрации борной кислоты

Зависимость концентрации суммы щелочных металлов в тепло-носителе от текущей концентрации борной кислоты регламентируется координирующей зависимостью в соответствии с нормативными документами. На рисунке представлена координирующая зависимость для ВВЭР-1000:





Изменения концентраций борной кислоты (H_3BO_3) и щелочных металлов (K+Li+Na) в теплоносителе энергоблока №1 Ростовской АЭС в течение 2009 года

**Открытое акционерное общество
«Российский концерн по производству электрической и
тепловой энергии на атомных станциях»
(ОАО «Концерн Росэнергоатом»)**

**Стандарт организации
СТО 1.1.1.02.005.0004-2012**

**ВОДНО-ХИМИЧЕСКИЙ РЕЖИМ ПЕРВОГО КОНТУРА
ЭНЕРГОБЛОКОВ АТОМНЫХ ЭЛЕКТРОСТАНЦИЙ С
РЕАКТОРАМИ ВВЭР-1000**

Нормы качества теплоносителя и средства их обеспечения

Настоящий стандарт распространяется на водно-химический режим первого контура действующих атомных электростанций с водо-водяными энергетическими реакторами ВВЭР-1000 при работе в 12-месячном, 15-месячном и 18-месячном топливном циклах и устанавливает требования к качеству теплоносителя первого контура, подпиточной воды, воды бассейнов выдержки и перегрузки топлива, к качеству воды вспомогательных систем и к растворам борной кислоты систем безопасности РУ

Настоящий стандарт разработан для следующих состояний энергоблока при нормальной эксплуатации:

- - «холодное» состояние;
- - «горячее» состояние;
- - «реактор на МКУ мощности»;
- - «работа на мощности»;
- - «останов для ремонта»;
- - «перегрузка топлива».

Нормируемые показатели – это те показатели качества теплоносителя, поддержание которых в диапазоне допустимых значений обеспечивает целостность элементов активной зоны, назначенный срок эксплуатации оборудования первого контура и удовлетворительную радиационную обстановку на энергоблоке.

Отклонения нормируемых показателей качества теплоносителя подразделяются на уровни. Для каждого уровня установлены как предельные значения показателей качества теплоносителя, так и максимально допустимое время работы энергоблока с отклонениями нормируемых показателей качества теплоносителя.

**Нормы качества теплоносителя при работе энергоблока
на мощности более 50 % N_{ном}**

Нормируемые показатели				
Наименование показателей	Диапазон допустимых значений	Отклонения от допустимых значений		
		первый уровень	второй уровень	третий уровень
Концентрация хлорид-иона, мг/дм ³	не более 0,1	-	свыше 0,1 до 0,2	свыше 0,2
Концентрация растворенного кислорода, мг/дм ³	не более 0,005	свыше 0,005 до 0,02	свыше 0,02 до 0,1	свыше 0,1
Концентрация растворенного водорода ¹⁾ , мг/дм ³	От 2,2 до 4,5	свыше 4,5 до 7,2 или менее 2,2 до 1,3	свыше 7,2 до 9,0 или менее 1,3 до 0,5	свыше 9,0 или менее 0,5
Суммарная молярная концентрация щелочных металлов (K+Li+Na) (в зависимости от текущей концентрации борной кислоты)	Зона А на рисунке 5.1	Зона Б на рисунке 5.1	Зоны В и Г на рисунке 5.1	Зона Д на рисунке 5.1

К диагностическим показателям относятся показатели качества теплоносителя, обеспечивающие получение дополнительной информации о причинах изменения нормируемых показателей или ухудшения водно-химического режима. К диагностическим показателям, за исключением концентрации борной кислоты, также относятся показатели качества подпиточной воды, воды бассейна выдержки и перегрузки топлива, борированных растворов систем безопасности РУ, а также показатели качества воды вспомогательных систем.

Нормы качества теплоносителя при работе энергоблока
на мощности более 50 % N_{ном}

Диагностические показатели	
Наименование показателей	Контрольные уровни
Удельная электропроводность, мкСм/см	От 20 до 200
Концентрация аммиака, мг/дм ³ , не менее	5,0
Концентрация железа, мг/дм ³ , не более	0,05
Концентрация нитрат-иона, мг/дм ³ , не более	0,2
Концентрация фторид-иона, мг/дм ³ , не более	0,05
Концентрация сульфат-иона, мг/дм ³ , не более	0,1
Концентрация ООУ, мг/дм ³ , не более	0,5

Действия при отклонении нормируемых показателей качества теплоносителя при работе энергоблока на мощности более 50 % $N_{\text{ном}}$

Первый уровень

Продолжительность работы энергоблока на мощности более 50 % $N_{\text{ном}}$ при отклонении одного или нескольких нормируемых показателей, указанных в таблице 5.1, в пределах первого уровня не должна превышать семь суток с момента обнаружения отклонений. Если в течение семи суток не устранены отклонения нормируемых показателей, то осуществляется переход на второй уровень отклонений.

Второй уровень

Продолжительность работы энергоблока на мощности на мощности более 50 % $N_{\text{ном}}$ при отклонении одного или нескольких нормируемых показателей, указанных в таблице 5.1, в пределах второго уровня не должна превышать 24 часа с момента их обнаружения. Если в течение 24 часов не устранены отклонения нормируемых показателей, то энергоблок должен быть переведен в состояние «реактор на МКУ мощности». Последующий подъем мощности энергоблока допускается после устранения отклонений показателей.

Третий уровень

При достижении одним или несколькими нормируемыми показателями значений третьего уровня, указанного в таблице 5.1, энергоблок должен быть в нормальной технологической последовательности переведен в «холодное» состояние.

Водно-химический режим второго контура
в проектах АЭС с ВВЭР нового поколения



химической
поддержки
АЭС

Задачи водно-химического режима второго контура:

- предотвращение эрозионно-коррозионного износа элементов второго контура;**
- уменьшение роста отложений на трубной системе ПГ;**
- уменьшение количества химических отмывок ПГ;**
- снижение количества жидких отходов**

Сложность поддержания ВХР второго контура связана с применением оборудования и трубопроводов второго контура различных конструкционных материалов: аустенитные хромникелевые стали (08X18H10T) углеродистые стали (ст.20,16 ГС, 10ГН2МФА), медные сплавы (МНЖ 5-1, Л 68)

Конструкционные материалы

Корпус парогенератора

10ГН2МФА

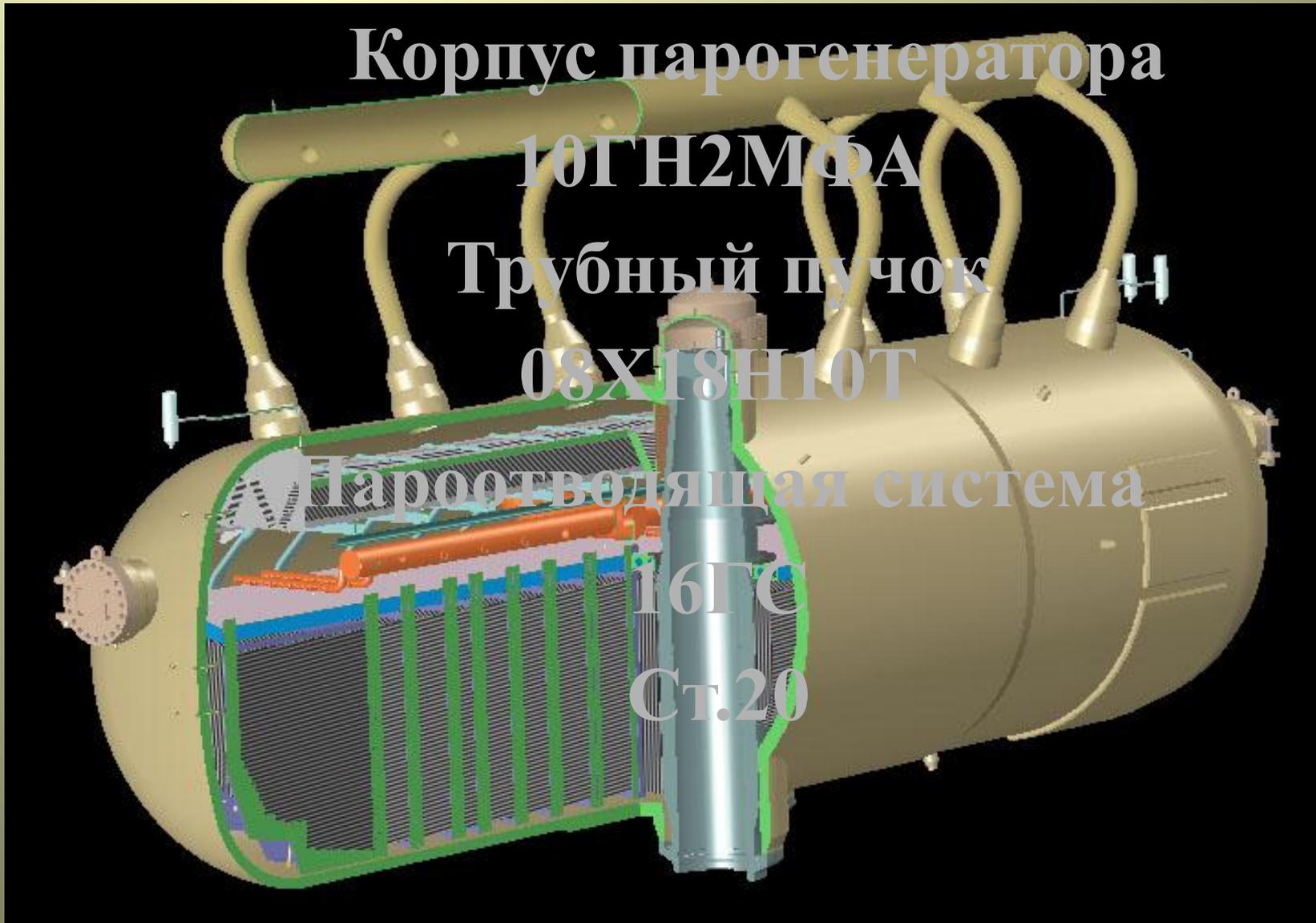
Трубный пучок

08Х18Н10Т

Пароотводящая система

16ГС

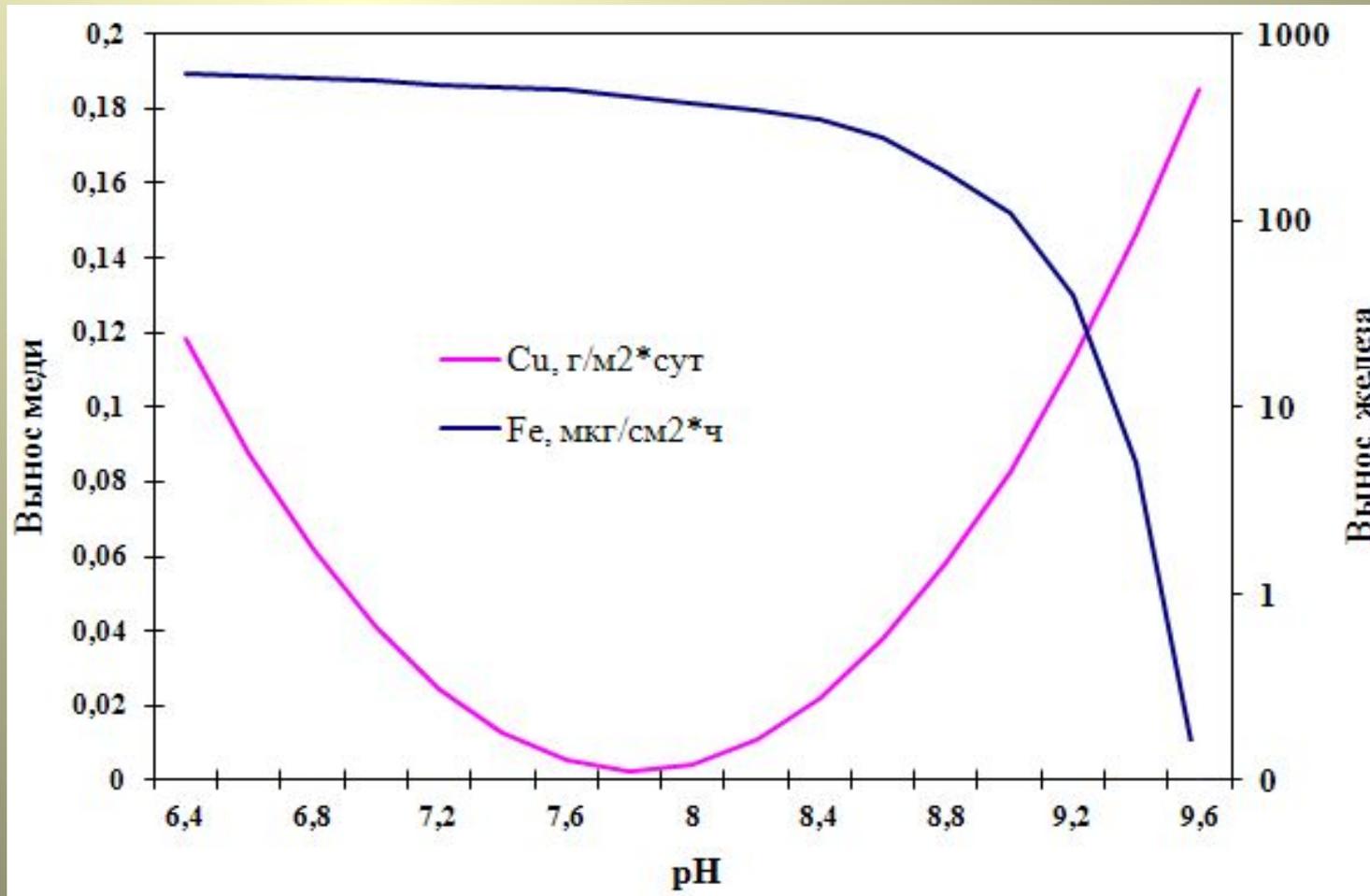
Ст.20



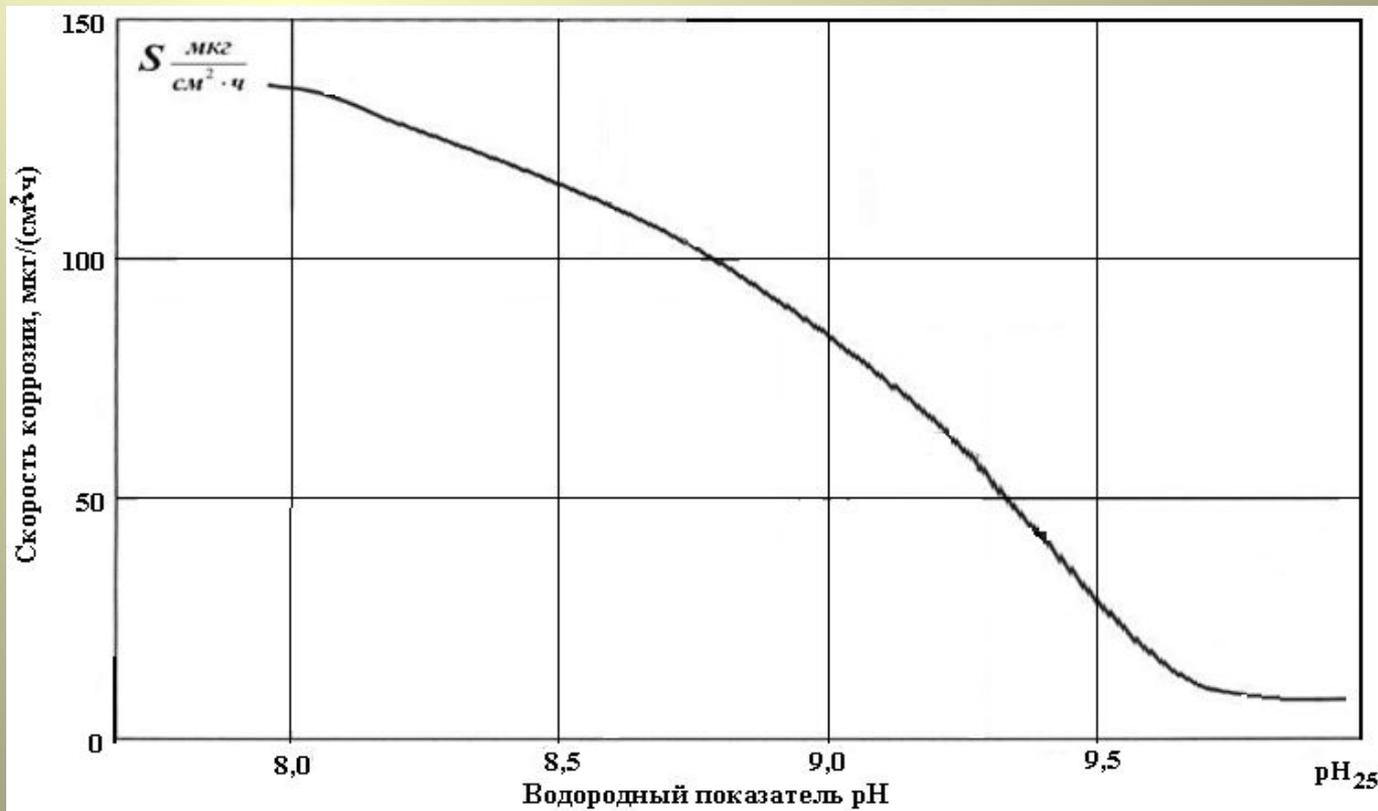


ВНИИАЭС
Центр
химической
поддержки

Поступление продуктов коррозии железа и меди в питательную воду в зависимости от pH



Зависимость скорости коррозии углеродистой стали от значения рН

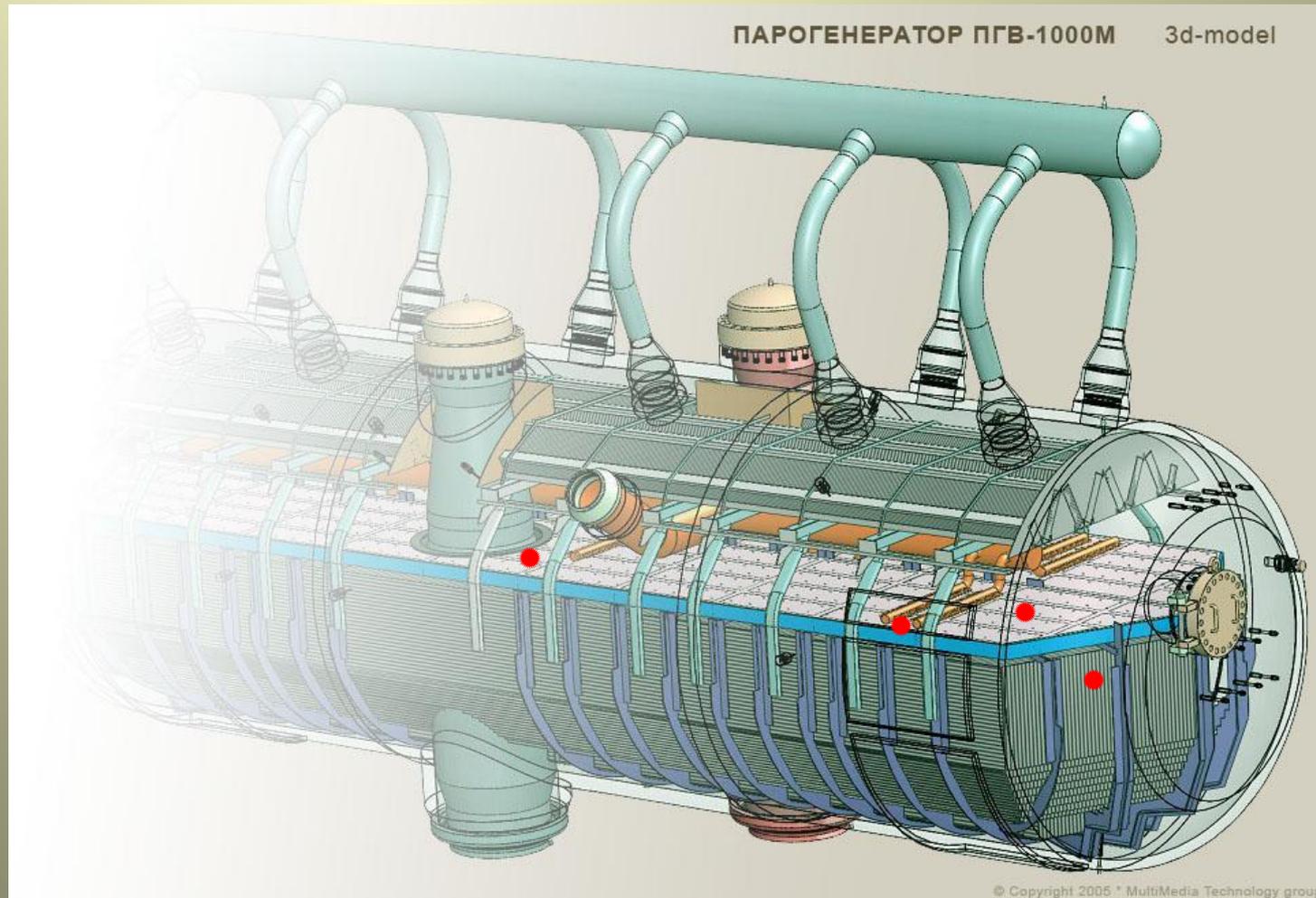


Исследования механизмов коррозии рост трещин из ПИТТИНГОВ



КОРРОЗИОННОЕ СОСТОЯНИЕ ПАРОГЕНЕРАТОРОВ ЭНЕРГОБЛОКОВ 1-6 ОП ЗАЭС

Контрольные точки отбора проб отложений с внутренних поверхностей парогенераторов:



Типы применяемых водно-химических режимов второго контура на АЭС с ВВЭР:

- гидразинно-аммиачный водно-химический режим с рН питательной воды 8,8 – 9,2;**
- высокоаммиачный водно-химический режим с рН питательной воды 9,4 – 9,6;**
- этаноламиновый водно-химический режим;**
- аммиачно-этанолламиновый ВХР с рН 9,5-9,7;**
- морфолиновый водно-химический режим;**
- аммиачно-морфолиновый ВХР с рН 9,5-9,7.**

Типы применяемых водно-химических режимов второго контура на АЭС с ВВЭР:

Тип ВХР					
ГАР	АВТ	ЭТА	ЭТА с рН =9,7	Морф	Морф с рН=9,7
КолАЭС блоки-1-4	ТАЭС Куданку лам АЭС Темелин АЭС	БлкАЭС блоки-1-4 РоваЭС блоки - 3,4 НВАЭС блок-3,4,5 КлнаАЭС блоки-1,2	АЭС-2006 Козлодуй АЭС блоки-5,6 КлнаАЭС блок-4	РоАЭС блок-1 ЗАЭС блоки-1-6 ЮУАЭС блоки-1-3	РоАЭС блок-2



ВНИИАЭС

Центр

химической

поддержки

Содержание дозируемых реагентов в питательной воде ПГ на энергоблоках АЭС с ВВЭР-1000

Тип ВХР	Концентрация дозируемых реагентов, мг/дм ³			
	N ₂ H ₄	NH ₃	ЭТА	Морф
Морфолиновый (рН 9,0-9,3)	0,01	-	-	2,5-4,5
Этаноламиновый (рН 9,0-9,2)	0,01	-	0,8-1,2	-
Аммиачно- морфолиновый (рН 9,5-9,7)	0,01	1,5-3,0	-	3,0-6,0
Аммиачно- этаноламиновый (рН 9,5-9,7)	0,01	1,4-3,0	0,4-0,6	-
Высоко- аммиачный (рН 9,8-10,0)	0,01	5,0-10,0	-	-

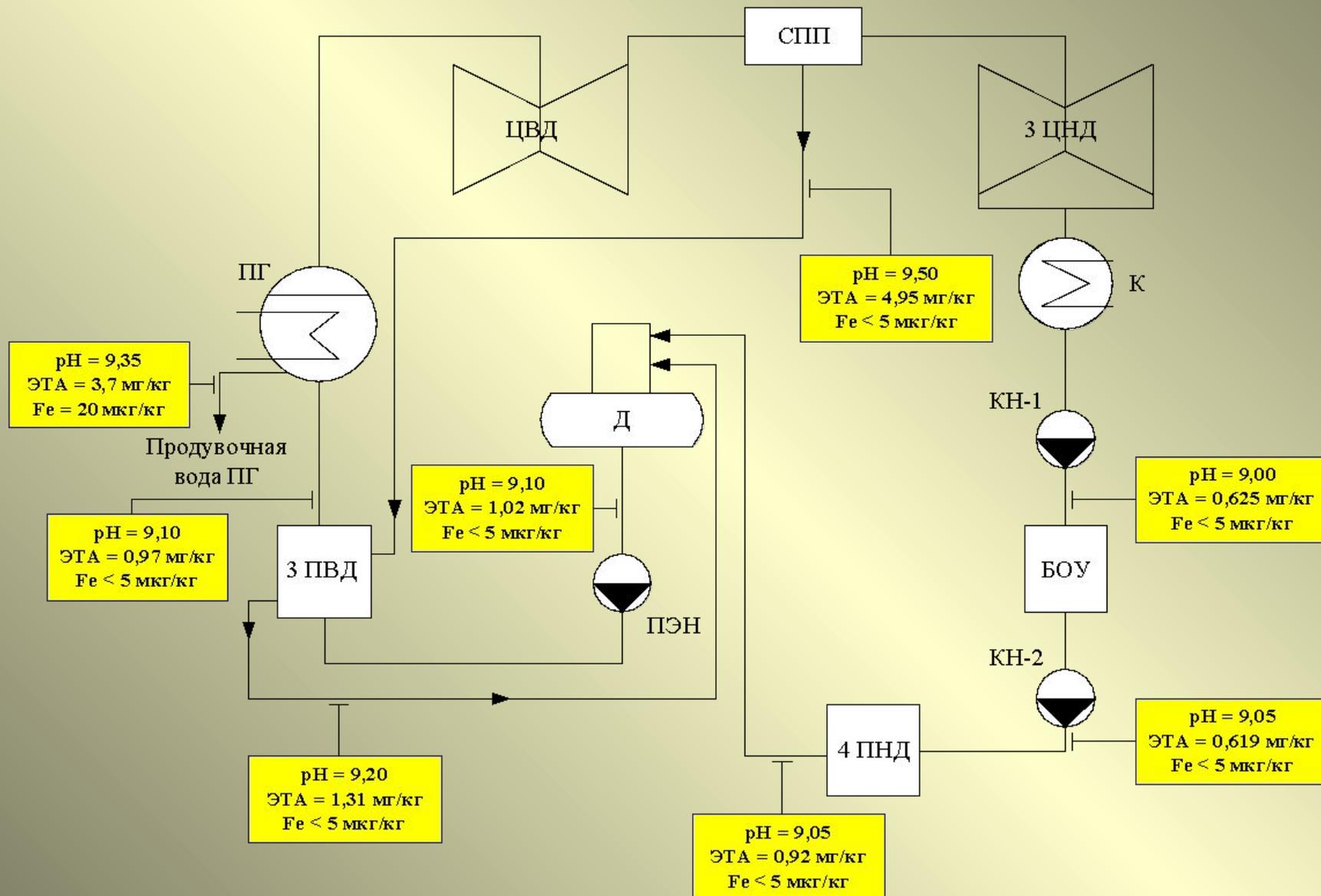


химической
поддержки
АЭС

Некоторые характеристики аммиака, морфолина, этаноламина и диметиламина

Амин	Формула	Молекулярная масса	Логарифм константы диссоциации, рКb			Коэффициент распределения между паром и водой, Kd		
			25 °C	150 °C	300 °C	25 °C	150 °C	300 °C
Аммиак	NH_3	17	4,76	5,13	6,83	30,20	10	3,23
Морфолин	$\text{C}_4\text{H}_8\text{ONH}$	87	5,50	5,3	6,63	0,12	0,77	1,29
Этанол амин	$\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})\text{NH}_2$	61	4,50	4,83	6,40	0,004	0,11	0,66
Диметил амин	$(\text{CH}_3)_2\text{NH}$	45	3,2	3,6	5,4	3,03	5,52	6,94

Распределение этаноламина значений pH и концентрации железа во втором контуре на энергоблоке №2 Балаковской АЭС





химической
поддержки
АЭС

Влияние аминов на показатель рНт в тракте

	ЭТА	ДМА	ЭТА/ДМА
Питательная вода, амин (мг/дм ³)	1,0	0,5	0,5/0,2
Питательная вода, рНт (рНп=5,60)	6,03	6,08	6,06
Сепарат СПП, рНт (рНп=5,67)	6,58	6,36	6,49
Конденсат греющего пара, рНт (рНп=5,70)	6,34	6,28	6,31
Конденсат, рНт (рНп=6,64)	8,07	8,28	8,13

**СТАНДАРТ ОРГАНИЗАЦИИ
ВЕДЕНИЕ ВОДНО-ХИМИЧЕСКОГО РЕЖИМА
ВТОРОГО КОНТУРА НА АЭС С ВВЭР-1000,
ВКЛЮЧАЮЩЕГО ВСЕ ПРИМЕНЯЕМЫЕ
РЕЖИМЫ (ГИДРАЗИННО-АММИАЧНЫЙ,
ЭТАНОЛАМИНОВЫЙ, МОРФОЛИНОВЫЙ)
Нормы качества рабочей среды и средства их
обеспечения**



Основные проблемы ведения ВХР второго контура эксплуатируемых АЭС с ВВЭР:

- ✓ **коррозионная повреждаемость трубопроводов и теплообменного оборудования;**
- ✓ **рост отложений на теплообменных поверхностях ПГ;**
- ✓ **интенсификация коррозионных процессов в зоне скопления шлама;**
- ✓ **увеличение затрат на приобретение ионообменных смол и реагентов;**
- ✓ **ужесточение требований к химическим сбросам.**

Принятые решения для АЭС с ВВЭР нового поколения:

- **срок службы РУ – 60 лет;**
- **топливный цикл – 18 месяцев;**
- **отсутствие в конденсатно-питательном тракте медьсодержащих сплавов;**
- **величина предельно допустимого присоса охлаждающей воды $1 \cdot 10^{-5}$ % от расхода пара в конденсатор;**
- **щелочной ВХР 2 контура с коррекционной обработкой этаноламином, аммиаком и гидразин-гидратом**



химической
поддержки
АЭС

Нормируемые и диагностические показатели качества питательной и продувочной воды ПГ на АЭС нового поколения

Наименование показателя	Питательная вода ПГ	Продувочная вода ПГ
Уд. электрическая проводимость Н-кат. пробы, мкСм/см	$\leq 0,3$	$\leq 1,5$
Концентрация кислорода, мг/дм ³	$\leq 0,005$	-
Концентрация натрия, мг/дм ³	-	$\leq 0,03$
Концентрация хлорид-ионов, мг/дм ³	-	$\leq 0,03$
Концентрация сульфат-ионов, мг/дм ³	-	$\leq 0,03$
Величина рН, ед. рН	9,3-9,7	9,2-9,6
Концентрация железа, мг/дм ³ , не более	0,005	-
Концентрация гидразина, мг/дм ³ , не менее	0,01	-
Концентрация этаноламина, мг/дм ³	0,3-0,8	-
Концентрация аммиака, мг/дм ³	0,8-3,0	-

Сопоставление действующих норм водного режима второго контура АЭС с ВВЭР-1000, заложенных в проект АЭС-2006 и ТОИ и зарубежных PWR

Нормируемые показатели	Продувочная вода ПГ				
	Россия		США	Франция	Япония
	ВВЭР-1000	Проект АЭС-2006, ТОИ			
Удельная электропроводимость Н-катионированной пробы, мкСм/см	5,0	1,5	0,8	0,5	2,0
Концентрация натрия, мг/дм ³	0,3	0,03	0,02	0,003	0,04
Концентрация хлорид-ионов, мг/дм ³	0,1	0,03	0,02	0,005	0,1
Концентрация сульфат-ионов, мг/дм ³	0,2	0,03	0,02	0,01	-



химической
поддержки
АЭС

Схема конденсатоочистки (КО)

	Качество охлаждающей воды		
	Низкоминерализо- ванная	Среднеминерализо- ванная	Высокоминерализо- ванная
Концентрация примесей в охлаждающей воде, мг/дм ³	Сульфаты - ≤ 130 Хлориды - ≤ 70 Натрий - ≤ 100	$130 \leq$ Сульфаты ≤ 350 $70 \leq$ Хлориды ≤ 200 $100 \leq$ Натрий ≤ 250	Сульфаты - > 350 Хлориды - > 200 Натрий - > 250
Функции КО	Очистка от продуктов коррозии в пусковые периоды	Очистка от продуктов коррозии в пусковые периоды Очистка от ионных примесей	
Состав КО	Намывные фильтры	Н – ФСД	Н-ФСД
Производительность КО	30%	30%	100%



химической
поддержки
АЭС

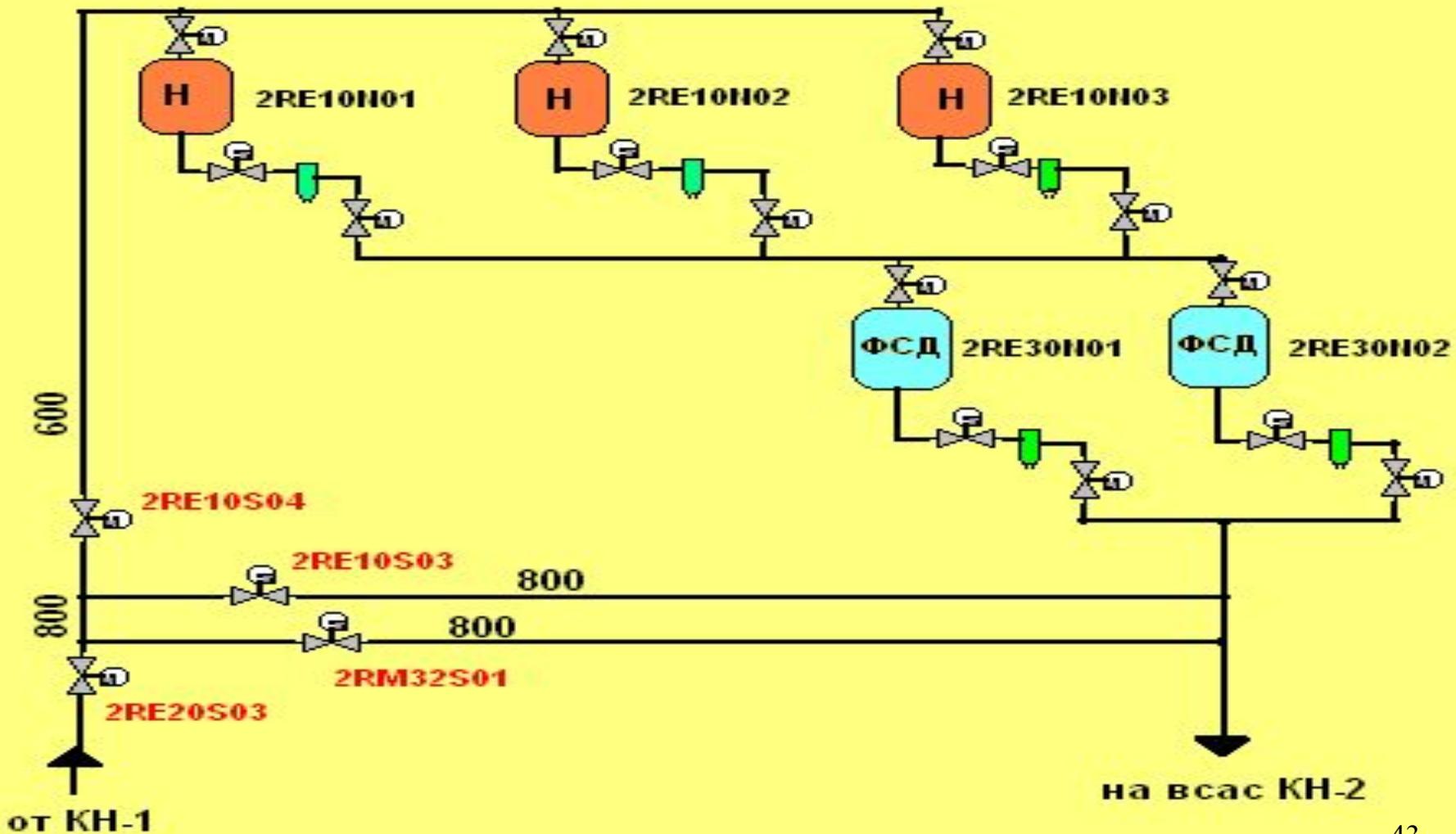
Очистка турбинного конденсата на намывных фильтрах

Преимущества схемы:

- ✓ значительная экономия капитальных затрат за счет сокращения состава оборудования;
- ✓ качественная очистка от механических примесей во время пусковых операций;
- ✓ возможность быстрого подключения системы для купирования присосов охлаждающей воды в конденсаторы турбины;
- ✓ значительная экономия затрат на фильтрующие материалы;
- ✓ исключение химических регенерационных стоков.



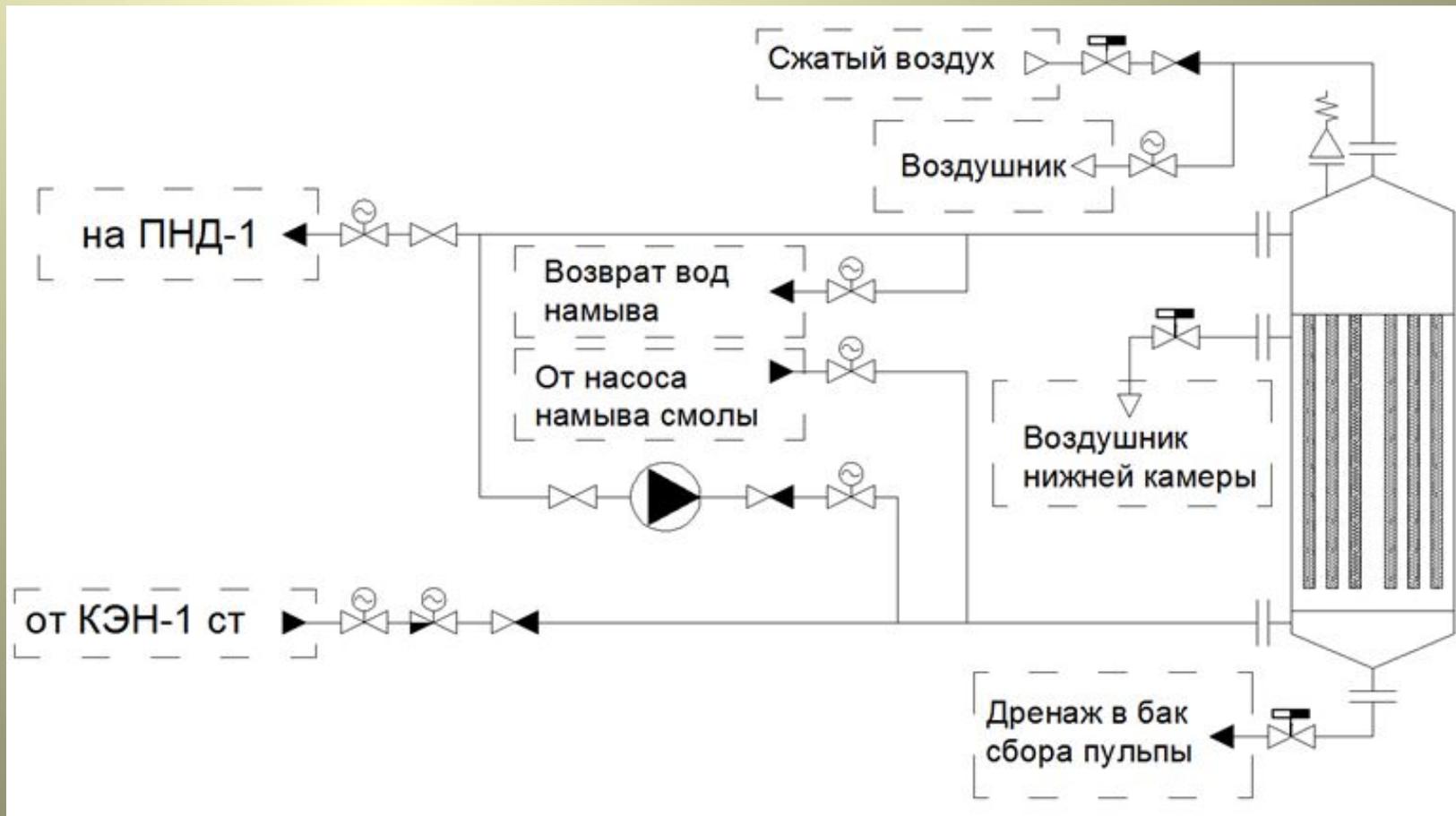
Схема установки очистки БОУ блока 2 Ростовской АЭС





ВНИИАЭС
Центр
химической
поддержки

Упрощенная технологическая схема работы намывного фильтра



Установка очистки продувочной воды парогенераторов (СВО-5)

Выбрана оптимальная схема - Н-ФСД (ФСД без регенерации)

Преимущества новой схемы:

- ✓ гарантированное качество очистки;
- ✓ во время регенерации производится регенерация только одного фильтра, а не всей нитки;
- ✓ существует возможность проводить регенерацию и отмывку в экономичном режиме;
- ✓ значительно меньшие расходы отмывочной воды по сравнению с традиционной схемой;
- ✓ нет проблем при подключении отрегенированного фильтра.