
ТЕПЛОВІ ТА ЯДЕРНІ ЕНЕРГЕТИЧНІ УСТАНОВКИ

УДК 621.18:039.61

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ДЕГРАДАЦИИ ОБОРУДОВАНИЯ КОНДЕНСАТНО-ПИТАТЕЛЬНОГО ТРАКТА И ТЕПЛООБМЕННЫХ ТРУБ ПАРОГЕНЕРАТОРОВ

А.М. Акимов, Е.А. Магдыч, И.В. Лямцева

Севастопольский национальный университет ядерной энергии и промышленности

Рассматриваются физико-химические причины коррозии оборудования второго контура и деградация теплообменных труб парогенераторов. Проведен анализ влияния скорости теплообмена и потока теплоносителя во втором контуре на процессы концентрирования и осаждения химических примесей воды на теплопередающих поверхностях, так называемый «хайд-аут» эффект.

Введение

В условиях эксплуатации АЭС с водным теплоносителем проявляют себя многие физико-химические проблемы, связанные с обеспечением надежности оборудования и безопасности: коррозия конструкционных материалов в потоке теплоносителя, массоперенос продуктов коррозии, их осаждение, концентрирование примесей, накопление радиоактивных продуктов коррозии и удаление их из контуров.

Поэтому, начиная с пуска первой АЭС в Обнинске, остается актуальной проблема создания и поддержания таких физико-химических параметров теплоносителя, которые предотвращали бы коррозионные повреждения материалов оборудования контура [1, 3, 4, 5].

Еще в 70 – 80-е годы прошлого столетия было установлено, что концентрирование и осаждение продуктов коррозии на поверхностях труб парогенератора в сочетании с уязвимостью труб являлись главными причинами их разрушения.

Продукты коррозии железа и меди поступают с питательной водой в парогенератор (ПГ), концентрируются и осаждаются на поверхностях теплообмена. Уязвимым, прежде всего, может быть конструкционный материал определенного состава (высокое содержание никеля или низкое содержание хрома). Основной риск загрязнения второго контура связан с неплотностями конденсаторов, так как конденсаторы охлаждаются природной неочищенной водой, и давление ее выше, чем во втором контуре.

Постановка цели и задач научного исследования

Целью работы являются анализ и систематизация информации о современном состоянии основных стратегий исследуемых причин коррозии оборудования второго контура и деградации теплообменных труб парогенераторов в Украине и других странах.

Для достижения поставленных целей представляется возможным рассмотреть и проанализировать [4]:

- коррозионную повреждаемость трубопроводов и теплообменного оборудования;
- характер отложений на теплообменных поверхностях;
- явление «хайд-аут» эффекта и варианты его проявления;
- пути усовершенствования водно-химического режима второго контура для предотвращения коррозионных повреждений конструкционных материалов парогенератора и коррозионно-эрозионного износа оборудования и трубопроводов.

Анализ причин коррозионных процессов в ПГ

Механизм и причины развития коррозионных процессов в ПГ схематично можно представить так:

- коррозия и эрозия оборудования и трубопроводов конденсатно-питательного тракта (КПТ) приведет к поступлению продуктов коррозии железа и меди с питательной водой в ПГ;
- в ПГ вследствие испарения воды продукты коррозии концентрируются и откладываются, в первую очередь, на поверхности теплообмена;
- в местах отложений и скоплений шламов, в щелях и зазорах на теплообменных поверхностях концентрируются примеси (так называемый процесс «хайд-аут»), что приводит к ускоренной коррозии, образованию язв и питтингов, а также коррозионному растрескиванию под напряжением;
- вышеуказанные повреждения возникают вследствие гальванической коррозии контактной пары медь - железо, возникающей при отложениях металлической меди на поверхностях теплообменных труб (ТОТ).

Для второго контура АЭС с ВВЭР характерно наличие различных конструкционных материалов [1, 2]:

- ТОТ парогенератора ПГВ-1000М изготавливаются из аустенитной хромоникелевой нержавеющей стали 08X18H10T;
- трубки конденсаторов из медьсодержащих сплавов МНЖ-5-1;
- ТОТ подогревателей низкого давления ПНД К-1000-60/1500 изготавливаются из медьсодержащих сплавов МНЖ-5-1 и МНЖ Мц 30-1-1;
- для изготовления трубопроводов используют углеродистую сталь.

Применяемая для изготовления ТОТ ПГ аустенитная нержавеющая сталь 08X18H10T корродирует в воде при температуре около 300 °С со скоростью около 0,001 мм/год. Таким образом, за сутки в теплоноситель переходит значительное количество (до 100 г) продуктов коррозии.

Причиной протекания процессов коррозии в пароконденсатном тракте является углекислота, образующаяся в результате гидролиза и разложения бикарбонат-ионов при кипении котловой воды. Уносимая с паром углекислота при растворении в конденсате понижает рН и приводит к протеканию коррозии с водородной деполяризацией. Углекислотная коррозия – наиболее распространенный вид повреждений пароконденсатных систем. Сталь, особенно низкоуглеродистая, подвергается коррозии с образованием магнетита. Слой магнетита при нарастании до определенной толщины служит защитным (ингибирующим) слоем. Уровень показателя рН, необходимый для обеспечения слоя магнетита нужной толщины, составляет 10,5...11,5.

Все применяемые материалы ТОТ ПГ содержат в своем составе железо, хром, никель. В эксплуатационных условиях (щелочная восстановительная атмосфера) все эти металлы наиболее стабильны в виде оксидов – оксида никеля, оксида хрома и магнети-

та. Это означает образование оксидного слоя на поверхности аустенитных сталей – никель-хром-феррита со структурой шпинели [3].

Главные причины разрушения защитного оксидного слоя ТОТ ПГ связаны с водной химией:

- рН: слишком высокая или слишком низкая величина приводит к растворению защитного слоя и ускорению различных видов коррозии;

- электрохимический потенциал (ЭХП): величина ЭХП является индикатором степени окислительных или восстановительных условий. На скорость коррозии влияет локальное значение ЭХП;

- химические загрязнения: сульфаты, хлориды, свинец, и т.д. ускоряют коррозию ТОТ как непрямым путем (изменение локальной величины рН и ЭХП в трещинах и под шламом), так и напрямую, реагируя с защитным слоем.

Если разрушение оксидного слоя происходит на значительной площади поверхности, это приводит к общей коррозии или утончению. Если нестабильность слоя локализована, может наблюдаться питтинг. При наличии растягивающих напряжений может происходить коррозионное растрескивание под напряжением.

Основные виды коррозии ТОТ ПГ для АЭС с РWR и ВВЭР [3, 4]:

- питтинг («точки»), главная причина – присутствие хлоридов, сульфатов, кислотное повреждение защитного оксидного слоя под шламом, медь;

- дентинг – механическая деформация за счет общей и углекислотной коррозии (углеродистая сталь);

- истончение ТОТ из-за кислотной среды, в основном в связи с фосфатной обработкой (гл. обр. Германия);

- FAC углеродистой стали (цепь питательной воды) – разрыв трубопроводов;

- IGA/SCC – межкристаллитное/стресс-коррозионное растрескивание под напряжением – наиболее важный вид коррозии, вызывает много замен ПГ – РWR: чувствительность сплава; продукты коррозии в виде шлама.

Главным источником продуктов коррозии, переносимых по второму контуру, является так называемая коррозия, ускоренная потоком, углеродистой стали при специфических условиях температуры, скорости потока и водной химии, которые, к сожалению, довольно часто существуют на АЭС с РWR и ВВЭР в случае использования углеродистой стали. Этот вид коррозии все-таки связан главным образом с высокими скоростями потока. В случае разрушения защитного оксидного слоя могут наблюдаться тяжелые последствия так называемой «FAC»-деградации углеродистой стали, вплоть до разрыва трубопроводов. Схематический механизм разрушения защитного оксидного слоя под действием коррозии, ускоренной потоком, приведен на рис. 1 [3].

Этот вид коррозионного разрушения может происходить в одной или в обеих фазах потоков конденсатно-питательного тракта, например, в системах конденсата и питательной воды. Несколько инцидентов зафиксировано для АЭС с ВВЭР, например, в 1990 и 2004 году на Ловиизе и Балаковской АЭС соответственно – разрыв трубопроводов питательной воды (рис. 2) [3, 5].

Высокие скорости теплообмена и потока теплоносителя во втором контуре индуцируют процессы концентрирования и переноса химических примесей воды с различными отношениями концентраций в жидкой и паровой фазах, в свою очередь зависящими от температуры. В процессе эксплуатации примеси будут или осаждаться на теплопередающих поверхностях или концентрироваться локально. Этот эффект называется «хайд-аут».

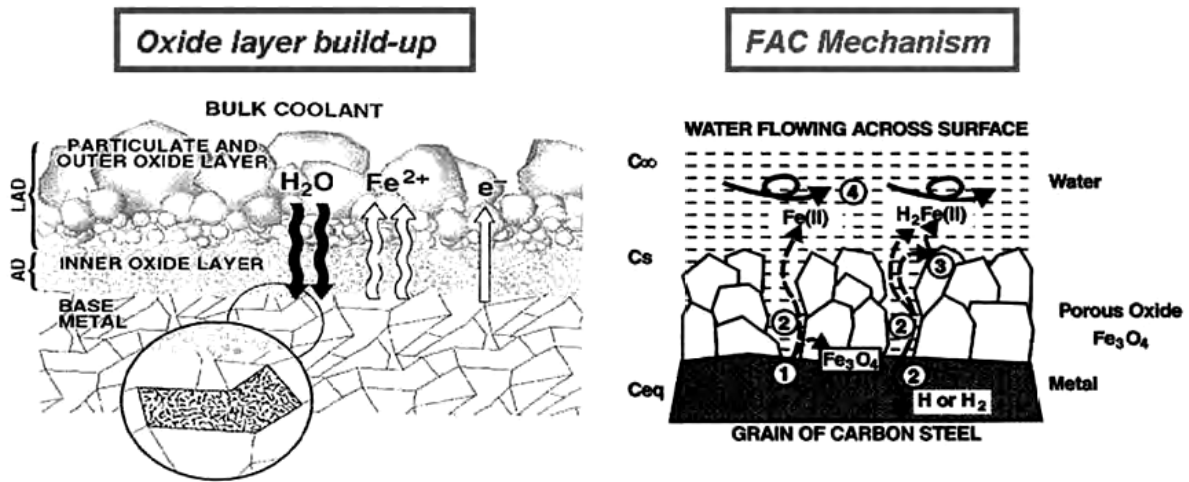


Рис. 1. Схематический механизм разрушения защитного оксидного слоя под действием коррозии, ускоренной потоком

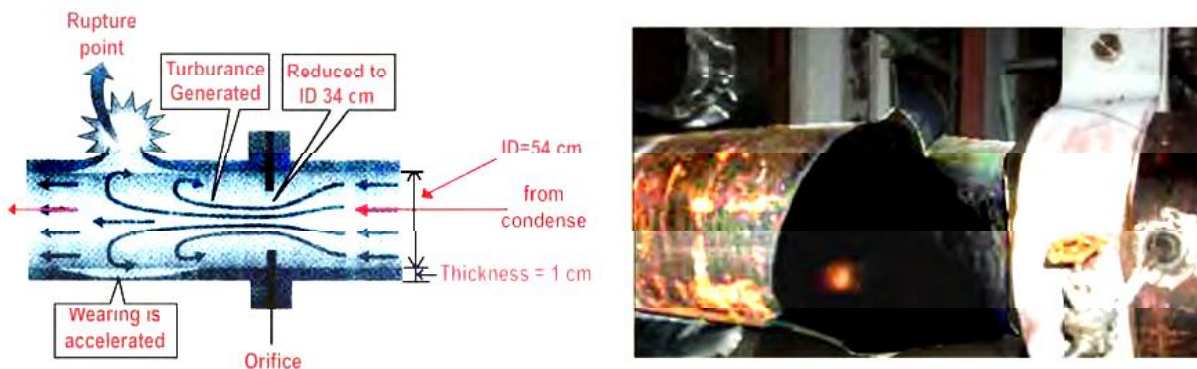


Рис. 2. Авария на АЭС с PWR Mihama-3 (2004)

«Хайд-аут» эффект

ПГ является местом локализации и концентрирования химических загрязнителей вследствие двух различных феноменов [3]:

- 1) испарения (парообразования); $K_d(\text{Na}^+) = 10^{-4}$ в условиях PWR (рис. 3);
- 2) эбуллиоскопического правила, следствием которого является так называемый «хайд-аут» эффект («прятанье солей»). Вследствие этого процесса происходит концентрирование солей на несколько порядков в зависимости от толщины отложений.

Принцип эбуллиоскопии и причины возникающего «хайд-аут» эффекта следующие:

- 1) в областях низкой скорости, создаваемых образовавшимися объемными осадками, циркуляция воды ограничена;
- 2) стена трубки парогенератора на внешней стороне недостаточно хорошо охлаждается;
- 3) температура поверхности трубки выше, чем она должна быть, вследствие температуры кипения чистой воды при давлении парогенератора;
- 4) в соответствии с эбуллиоскопическим правилом, химические вещества концентрируются в соответствии с разницей температур $T_1 - T_2$.

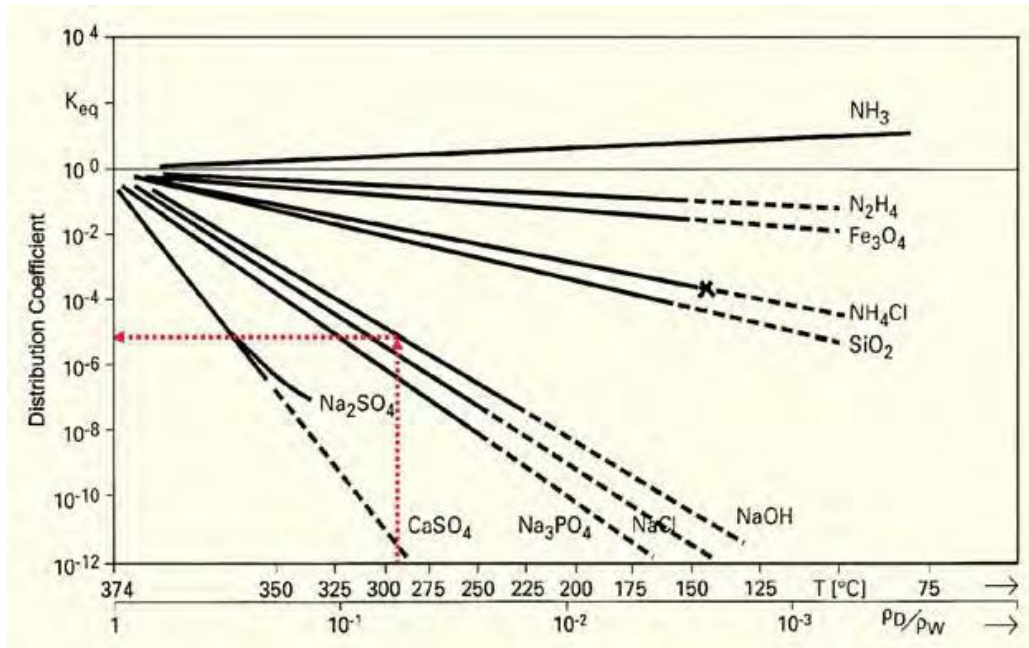
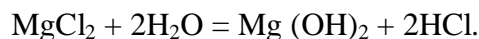


Рис. 3. Коэффициент распределения солей между паром и водой

Варианты «хайд-аута»:

- 1) высокорастворимые соли (NaOH) – при $(T_1 - T_2) = 20$ °C до 270 мг/л – условия для стресс-коррозионного растрескивания;
- 2) средняя растворимость (NaCl) – концентрация до 30 г/л, это также существенно, вызывает питтинговую коррозию;
- 3) низкорастворимые компоненты, такие как соединения кальция и магния, их влияние на коррозию является непрямым, например, образование способной к высокому концентрированию соляной кислоты по реакции



Главным следствием хайд-аута является концентрирование растворов коррозионно-активных примесей в отложениях на теплообменных поверхностях. В сочетании с растягивающими напряжениями это приводит к коррозионному растрескиванию ТОТ, так называемому коррозионному растрескиванию под напряжением.

Степень накопления концентрированных солей зависит от теплового потока, а при его снижении часть солей переходит обратно в раствор, попадая в продувку и вызывая обратный дисбаланс, что и наблюдается при сбросе нагрузки после длительных периодов работы ПГ.

Во время снижения мощности или останова примеси только частично растворяются и наблюдаются в сдувке парогенератора (называется «hide-out return» – «возвращение «хайд-аута»). Во время этих изменений концентрации примесей следует увеличить величину продувки (если еще не достигнута максимальная величина расхода) таким образом, чтобы получить достоверные данные и загрязнения, которые выходят, не оставались и концентрировались в парогенераторе во время последующего возрастания мощности [2, 5].

На всех АЭС во время останова энергоблоков производится изучение процесса «hide-out return» в ПГ и его использование для вывода накопившихся в ПГ солей (рис. 4).

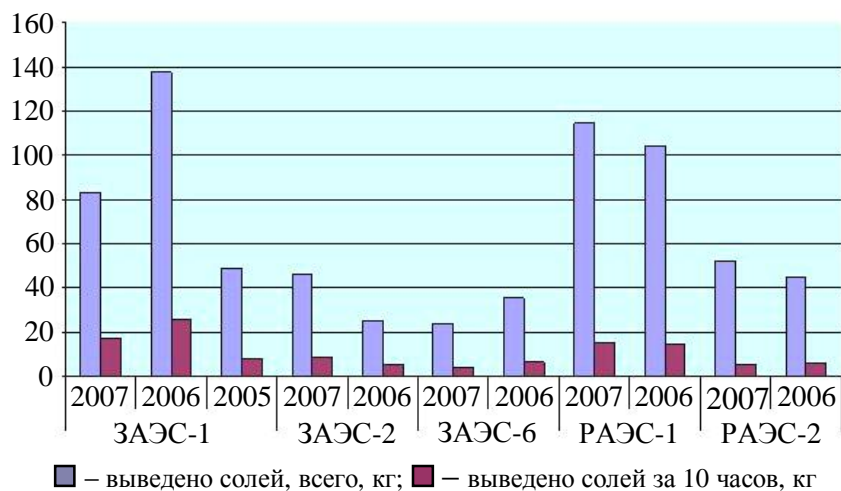


Рис. 4. Количество выведенных солей во время останова

Использование процесса «hide-out return» в ПГ позволяет не только снизить количество накопившихся солей в ПГ, но и оценить состояние «щелевого ВХР в зонах» концентрирования солей, а также вероятность протекания подшламовой коррозии. Для ПГ, в которых в процессе «hide-out return» выводится большое количество солей, целесообразно проводить химическую промывку в целях уменьшения риска подшламовой коррозии.

Таким образом, основным видом повреждения трубочки ГП, приводящим к выходу теплообменных труб из строя, является коррозионное растрескивание под напряжением, которое обусловлено наличием растягивающих напряжений и воздействием среды, содержащей коррозионно-активные примеси-активаторы (как правило, хлорид-ионы) и окислители (кислород, ионы меди и трехвалентного железа). Коррозионно-активные примеси концентрируются при упаривании воды второго контура в отложениях продуктов коррозии конденсатно-питательного тракта на теплообменной поверхности трубочки, что приводит к разрушению пассивной пленки и образованию коррозионных дефектов. Наличие меди в отложениях часто приводит к язвенной коррозии материала теплообменных труб и инициации растрескивания в местах образования язв. Воздействие указанных факторов ускоряется при нарушениях водно-химического режима второго контура. Исследования образцов труб из действующих парогенераторов позволяют классифицировать дефекты следующих типов: истончение (общая коррозия), язвы, питтинги, трещины, а также их комбинации, такие как язва с трещиной, группы питтингов и т.д.

Выводы

Все проблемы, связанные с повреждениями парогенератора, не только коррозия, но также снижение эффективности теплопередачи и негативное влияние на термодинамические процессы, могут быть предупреждены поддержанием парогенератора в незагрязненном состоянии.

Из вышесказанного следует предусмотреть стратегии совершенствования водно-химического режима второго контура, приводящие к снижению деградации оборудования конденсатно-питательного тракта и теплообменных труб парогенераторов.

ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ОСНОВИ ДЕГРАДАЦІЇ ОБЛАДНАННЯ КОНДЕНСАТНО-ЖИВИЛЬНОГО ТРАКТУ І ТЕПЛООБМІННИХ ТРУБ ПАРОГЕНЕРАТОРІВ**О.М. Акімов, К.О. Магдич, І.В. Лямцева**

Розглядаються фізико-хімічні причини корозії устаткування другого контуру і деградація теплообмінних труб парогенераторів. Проаналізовано вплив швидкості теплообміну і потоку теплоносія в другому контурі на процеси концентрації і осадження хімічних домішок води на тепло-передавальних поверхнях, так званий «хайд-аут» ефект.

PHYSICO-CHEMICAL BASIS of the EQUIPMENT DEGRADATION of CONDENSATE-FEED CIRCUIT and HEAT-EXCHANGE STEAM GENERATOR TUBES**A. Akimov, E. Magdich, I. Lyamtseva**

The physical and chemical second circuit equipment corrosion causes and steam generators heat exchange tubes degradation have been examined. It was analyzed the influence of heat-exchange velocity and heat carrier flow in the second circuit on the processes of concentration and deposition of the chemical admixtures in the water on the heat-exchange surfaces, so-called “heighd-out” effect.

Список использованных источников

1. *Асмолов В.Г.* К 30-летию пуска ВВЭР-1000 / В.Г. Асмолов, Ю.М. Семченко // Атомная энергия. - 2010. – Т. 108. – Вып. 5. – 267 с.
2. СОУ-Н ЯЕК 1.028:2010. Водно-хімічний режим другого контуру реакторів з ВВЕР. Технічні вимоги до якості робочого середовища другого контуру. – К., 2010. – 40 с.
3. *Drexler A.* Water chemistry operation experience and steam generator maintenance measures in PWRs / A. Drexler, S. Weiss, F. Roumiguiere, J. Fandrich // Материалы VIII международного семинара по горизонтальным парогенераторам, г. Подольск, 19 – 21 мая 2010 г. – Подольск, 2010. – 110 с.
4. *Архипенко А.В.* Состояние ВХР основных и вспомогательных контуров АЭС Украины и основные направления их совершенствования / А.В. Архипенко // Сб. докладов МНТК ВХРАЭС. – М., 2005. – 247 с.
5. Материалы заседания совета специалистов-химиков ГП НАЕК «Енергоатом», г. Одесса, 22 – 24 мая 2012 г. – Одесса, 2012. – 163 с.

Надійшла до редакції 26.02.2013 р.